

UNIVERSITE D'AIX-MARSEILLE

ECOLE DOCTORALE 352 PHYSIQUE ET SCIENCES DE LA MATIERE
COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES
LABORATOIRE D'ANALYSE DE LA MIGRATION DES RADIOS ELEMENTS
CEA/DEN/DEC/SA3C/LAMIR

Thèse présentée pour obtenir le grade universitaire de docteur

Discipline : Sciences des Matériaux, Physique, Chimie et Nanosciences

Giannina DOTTAVIO

**Existence d'une lacune de miscibilité dans le ternaire U-Nd-O
et son lien avec
la structure HBS du combustible nucléaire irradié**

Soutenue le 03/11/2014 devant le jury :

Suzana FRIES	Directeur de Recherche ICAMS	Rapporteur
Nicolas DACHEUX	Professeur Université Montpellier 2	Rapporteur
Gianguido BALDINOZZI	Directeur de Recherche CNRS	Examineur
Christine GUENEAU	Expert Senior CEA	Examineur
Lionel DESGRANGES	Expert Senior CEA	Directeur de thèse
Yves PONTILLON	Expert Senior CEA	Encadrant CEA
Patrick BLANPAIN	Expert International AREVA	Invité
Rodrigue LARGENTON	Ingénieur EDF	Invité

*"A inocência não dura a vida inteira
Brinque de ser sério
E leve a sério a brincadeira"
Rita Lee*

REMERCIEMENTS

Je remercie tout d'abord le département d'études de combustibles (DEC) du CEA d'avoir accepté ma candidature de thèse, ainsi que François Sudreau et Olivier Dugnes successifs chefs du SA3C, et Eric Hanus chef du LAMIR, de m'avoir accueilli dans ces unités et de faire le possible pour que le travail de thèse se déroule dans les meilleures conditions.

Je remercie Suzana Fries et Nicolas Dacheux d'avoir accepté d'être rapporteurs de la thèse et des leurs remarques et conseils très constructifs. Je remercie également Gianguido Baldinozzi et Christine Guéneau d'être examinateurs de ma thèse et de leurs suggestions, ainsi que Patrick Blanpain et Rodrigue Largenton d'avoir accepté l'invitation à participer au jury.

Merci au projet PERCOX, sous la coordination de Mireille Bauer, d'avoir soutenu ce travail.

Je remercie Yves Pontillon et Lionel Desgranges, encadrant et directeur de cette thèse respectivement. Vous avez su m'accompagner dans les différentes étapes en étant toujours prédisposés à me former dans les différents domaines techniques et périphériques caractéristiques d'un chercheur. Vous m'avez également soutenu lors des périodes plus contraignantes et partagé votre enthousiasme lors des résultats positifs, ce dernier étant un facteur de motivation très important pour moi. Je suis très reconnaissante de votre travail vis-à-vis de cette thèse.

Je remercie Christophe Valot, Christine Guéneau et Jean Noirod pour votre énorme aide et collaboration dans mon travail, notamment les étapes liées à la diffraction de rayons X, modélisation CALPHAD et combustibles HBS. Merci pour le partage de vos connaissances scientifiques et des agréables discussions menées.

Je remercie tout le laboratoire LAMIR (et les quasi-LAMIR qui sauront se reconnaître) ! J'ai vécu trois années très agréables dans ce laboratoire, dans un environnement très amical. Les petits cafés et les repas de midi me manquent déjà. Merci à tous de votre bonne humeur.

Je remercie l'équipe de traitement thermique du LAMIR : Marina Pontillon, Guillaume Volle, Vincent Marty, Hélène Capdevilla et Sidonie Clément. Merci pour toutes ces (longues) expériences dans les fours MERARG et DURANCE, d'avoir toujours fait le maximum, de votre super aide et votre attitude positive.

Je remercie toutes les personnes qui ont collaboré au bon déroulement de mes travaux expérimentaux dans le laboratoire Bernard François "UO₂", notamment Hélène Rouquette, Johan Darmet et Thérèse Fournier. Un grand merci à Catherine Tanguy « Cathy » qui est toujours prête à nous aider à préparer les échantillons et les transports, et qui est quelqu'un de super : je t'attendrai en Amérique du Sud !

De la même façon, je remercie tout le personnel du laboratoire LECA-STAR qui a veillé au bon déroulement des expériences réalisées avec les combustibles irradiés. Notamment l'équipe du LEMCI, principalement Laurent Brunaud, Karine Hanifi, Thierry Blay, pour votre bonne volonté et votre collaboration.

Je remercie Philippe Martin et René Bes pour les expériences réalisées sur le synchrotron SOLEIL et pour l'intérêt porté sur mon travail.

Je remercie Renaud Belin et J-Christophe Dumas pour la réalisation des analyses de DRX-HT, pour votre collaboration et accompagnement lors de ces expériences

Merci aussi à J-C Dumas et Tam Ngoc pour l'aide avec le travail de modélisation thermodynamique.

A toutes les personnes qui nous ont aidés avec la correction du manuscrit et des autres documents en général : Eric Hanus, Jean Noirot et Gérard Ducros.

Merci à Corine et Maria qui sont les meilleures secrétaires du monde !

Merci à Dario Pieck et Rémy Delorme qui m'ont beaucoup aidé notamment lors de ma première année de thèse.

Je remercie tous ces magnifiques jeunes thésards, enfin tous les -26 ;) que j'ai eu la chance de rencontrer au CEA et avec lesquels nous avons passé trois super années à Aix en Provence ! Un peu difficile de tous les mentionner (et oui vous êtes beaucoup !) mais sentez vous chaleureusement remerciés pour tous ces beaux souvenirs, ces balades, sorties plage, soirées et repas, etc etc...Merci aux filles pour les super repas de filles ! A Lise Hégron et Bertrand Baurens, car c'est avec vous que tout a commencé, et a Gaëlle Raveu et Richard Skorek pour tous les moments trop mega buenos !

A tous les jeunes avec qui j'ai eu le plaisir de partager le bureau de l'ASTHEC : Pierre Cottier, Agathe Courteille, Simon Clement, Bertrand Baurens, Lise Hegron et Gaëlle Raveu.

Merci aux deux argentins d'Aix : Ariel Pieck, un grand ami, qui m'a convaincu que faire une thèse au CEA était top ; et à Ernesto, qui m'a cru quand je lui ai dit que faire une thèse au CEA était top, et qui est devenu un grand ami.

Merci au meilleur de tous : Emerson. Merci de m'accompagner et de me soutenir pendant ces années de thèse, d'être toujours là inconditionnellement, et de tous ces moments de bonheur. Ça y est on est tous les deux docteurs, on a réussi !

Finally, je remercie toute ma famille, principalement mes parents Patricia et Hugo et mes grands-parents Imelda et Chiche, il n'y a pas assez de mots pour vous, merci d'avoir toujours tout fait pour que je réalise mes rêves, et de m'avoir soutenu dans cette « idée folle » de partir en France pour faire un doctorat ! Et merci aussi à tous ces grands amis de la vie qui m'accompagnent à distance peu importe où je vais. Por último tengo que agradecer a toda mi familia, sobretudo a mis padres Patricia y Hugo y a mis abuelos Imelda y Chiche, las palabras no son suficientes, gracias por haber hecho siempre lo imposible para que yo pueda cumplir mis sueños, y de apoyarme en esta « idea loca » de irme a Francia a hacer un doctorado! Y gracias también a todos esos grandes amigos de la vida que siempre llevo en el corazón y que me acompañan a donde quiera que vaya!

Et vive l'Amérique du Sud, che !!

SOMMAIRE GENERAL

INTRODUCTION.....	10
1. CONTEXTE DE L'ETUDE : BIBLIOGRAPHIE.....	15
1.1. Introduction générale.....	15
1.2. Introduction à l'énergie nucléaire	15
1.3. Les combustibles nucléaires oxydes et leur évolution en réacteur.....	19
1.4. Généralités sur les structures a haut taux de combustion	25
1.5. Le comportement du réseau cristallin du combustible pendant L'irradiation.....	49
1.6. Objectifs de la thèse et méthodologie de travail adoptée.....	59
2. ETUDE DES MATERIAUX MODELES (U_{1-y}Nd_y)O₂	63
2.1. Introduction	63
2.2. Les matériaux modèles (U _{1-y} Nd _y)O ₂	63
2.3. Le système (U _{1-y} Nd _y)O ₂ , solution solide unique ?	64
2.4. Confirmation de l'existence de la lacune de miscibilité dans le système (U _{1-y} Nd _y)O ₂	69
2.5. Caractérisation de la lacune de miscibilité	74
2.6. Expériences complémentaires : influence des conditions de fabrication dans l'apparition de la lacune.....	98
2.7. Conclusion.....	100
3. TRANSPOSITION AUX SYSTEMES IRRADIES.....	105
3.1. Introduction	105
3.2. Analyse des diagramme de phases des systèmes U-L-O (L=Pu, Nd, Ce, Eu, La, Gd, Pr)	105
3.3. Thermodynamique d'un système avec plusieurs lanthanides et Pu.....	115
3.4. Lien avec le combustible irradié : comment interpréter la structure cristallographique du combustible irradié en tant qu'un diagramme de phases ?	122
3.5. Hypothèse de description du combustible irradié.....	123
3.6. Conclusions et Plan de confrontation expérimentale de l'hypothèse formulée.....	124
4. ETUDE DES MATERIAUX IRRADIES.....	127
4.1. Procédure et matériaux adoptés.....	127
4.2. Résultats.....	132
4.3. Interprétation des résultats.....	133
4.4. Information expérimentale complémentaire.....	138
4.5. Conclusions.....	143
5. SYNTHESE ET CONSEQUENCES POUR LE HBS.....	147
5.1. Résumé de la démarche de la thèse et principaux résultats.....	147
5.2. La relation entre la lacune de miscibilité et la formation des HBS	148
5.3. La relation entre la lacune de miscibilité et les HBS	149
5.4. Conclusions.....	152

CONCLUSION ET PERSPECTIVES.	155
REFERENCES	158
LISTE DES FIGURES	172
LISTE DES TABLEAUX.....	180
ANNEXES	184



INTRODUCTION

INTRODUCTION

La production d'électricité en France est assurée principalement par le fonctionnement des 58 réacteurs nucléaires à eau pressurisée présents dans le parc nucléaire français. Ils produisent aujourd'hui presque 80% de l'électricité du pays [IAEA, 2014]. Le combustible principalement utilisé dans ces réacteurs est le dioxyde d'uranium (UO_2) sous forme de pastilles céramiques.

Au cours de son utilisation en réacteur, ce combustible subit de nombreuses modifications dues aux réactions de fission nucléaire et à la température qui en découle. Parmi celles-ci, l'apparition des structures à haut taux de combustion (HBS), quand le taux de combustion local est supérieur à 60 GWj/t, est remarquable. Il s'agit d'une transformation microstructurale de la céramique, où la taille de grains initiale (environ 10 μm) diminue d'un facteur de dix et des bulles remplies de gaz surpressurisées apparaissent. Cette transformation peut changer, sous certaines conditions (transitoire de puissance ou de température par exemple), les propriétés du combustible, n'a pas encore été entièrement comprise.

Pour tenter de mieux apprendre ces phénomènes, de nombreux auteurs se sont appuyés sur les défauts cristallographiques qui apparaissent lors de l'irradiation. Cependant, il existe une autre piste qui a été moins abordée, à savoir, l'introduction d'éléments cationiques dans le système cristallin. Cela représente l'incorporation, par substitution atomique, de produits de fission solubles (Nd, Ce, La...) ou bien d'atomes lourds (Pu, Np, Am), dans la structure fluorine de l' UO_2 . En effet, dans de nombreux solides, l'incorporation, même en faible quantité, de dopants, entraîne d'importantes modifications structurales (par ex : C-Fe).

L'objectif du travail présenté dans ce manuscrit est d'étudier dans un premier temps les effets de l'évolution de la composition chimique de la structure cristallographique de l' UO_2 . Puis dans un deuxième temps d'en déduire des interprétations sur le comportement du combustible irradié à fort taux de combustion et finalement, proposer un lien concret entre composition chimique du combustible irradié et structure HBS.

Pour cette étude, une démarche progressive par étapes de complexité croissante a été mise en place. Elle structure le manuscrit en quatre chapitres correspondant chacun à une étape, puis un chapitre final de synthèse de ces résultats et des conséquences pour le comportement du HBS.

Le premier chapitre de cette thèse est consacré à une revue bibliographique de l'état de l'art actuel concernant principalement : a) les connaissances sur les structures à haut taux de combustion et b) les défauts cristallins « intrinsèques » et « extrinsèques » présent dans le combustible irradié. La méthodologie de travail adoptée par la suite est également détaillée dans cette partie.

Le second chapitre est entièrement dédié à l'étude de matériaux modèles ($\text{U}_{1-y}\text{Nd}_y$) O_2 simulant la composition et la structure cristallographique du combustible à fort taux de combustion. La

confirmation de la présence d'une lacune de miscibilité dans le système U-Nd-O, ainsi que sa caractérisation, par une double approche expérimentale et théorique, sont présentées. L'approche expérimentale consiste en la réalisation d'analyses de microscopie électronique à balayage (MEB) et par diffraction de rayons X (DRX), couplés à l'application d'un modèle ionique pour la détermination des conodes de la lacune de miscibilité dans le diagramme de phases ternaire. L'approche théorique consiste en la modélisation thermodynamique de ce même diagramme de phases à l'aide de la méthode CALPHAD.

Le troisième chapitre propose une transposition des résultats obtenus expérimentalement et par modélisation sur les matériaux modèles, aux combustibles irradiés. Pour cela, des étapes intermédiaires d'analyse d'autres matériaux $(U_{1-y}L_y)O_2$ et aussi de matériaux quaternaires $(U, L, L')O_2$ sont explicités ($L, L' = Pu, La, Eu, Ce, Gd..$). Ensuite une hypothèse de description du combustible à fort taux de combustion est formulée, fondée sur la présence de la lacune de miscibilité dans différents combustibles $(U_{1-y}PF_y)O_2$.

Le chapitre quatre est dédié à la validation de l'hypothèse précédente. Pour ce faire, des expériences tests avec des combustibles irradiés ont été mises en œuvre. Ces expériences consistent en la caractérisation par DRX de différents combustibles irradiés à fort taux de combustion ayant subi ou pas un traitement thermique de type APRP et ayant été irradiés dans différentes conditions (notamment le potentiel d'oxygène).

Finalement, le dernier chapitre a pour but de i) présenter une synthèse de la démarche adopté dans cette thèse ainsi qu' un résumé des résultats le plus importants obtenus et ii) de proposer une réinterprétation possible des problématiques liées aux structures à haut taux de combustion vue par le prisme de la composition chimique du combustible, à savoir la formation du HBS, l'effet des dopants sur le seuil d'apparition du HBS et leur comportement en transitoire de température.



Chapitre Un : CONTEXTE DE L'ETUDE – BIBLIOGRAPHIE

1. CONTEXTE DE L'ETUDE : BIBLIOGRAPHIE.	15
1.1. Introduction générale.	15
1.2. Introduction à l'énergie nucléaire.	15
1.2.1. Le principe de la fission nucléaire.	15
1.2.2. Le principe de fonctionnement d'un réacteur à eau pressurisée.	16
1.2.3. Les composants structuraux d'un REP : brève description du cœur du réacteur.	18
1.3. Les combustibles nucléaires oxydes et leur évolution en réacteur.	19
1.3.1. Fabrication et caractéristiques générales de l' UO_2	19
1.3.2. Profil de température au cours de l'irradiation.	22
1.3.3. Formation des produits de fission et transmutation.	23
1.3.4. La formation des structures à haut taux de combustion	25
1.4. Généralités sur les structures a haut taux de combustion	25
1.4.1. Augmentation du taux de combustion local et apparition du HBS. Effet de la température.	25
1.4.2. Caractéristiques.	27
1.4.2.1. Proportion de HBS dans la pastille	27
1.4.2.2. Evolution de la porosité.	28
1.4.2.3. Evolution de la morphologie des grains	33
1.4.3. Conséquences du HBS sur les propriétés locales pour le combustible.	35
1.4.3.1. Conductivité thermique	35
1.4.3.2. Propriétés mécaniques	38
1.4.3.3. Relâchement des gaz de fission.	39
1.4.4. Questions ouvertes dans la littérature.	40
1.4.4.1. La formation des structures à haut taux de combustion.	40
1.4.4.2. Le comportement du HBS lors d'un transitoire thermique.	41
1.4.4.3. Effets microstructuraux liées à l'ajout initial de dopants.	43
1.5. Le comportement du réseau cristallin du combustible pendant L'irradiation.	49
1.5.1. Généralités sur les défauts du réseau cristallin.	49
1.5.1.1. Les défauts intrinsèques : défauts d'irradiation.	50
1.5.1.2. Les défauts « chimiques ».	52
1.5.2. Effets des défauts sur les matériaux.	53
1.5.3. Identification par diffraction de rayons X des différents types de défauts.	54
1.5.4. L'évolution globale du réseau cristallin en fonction du taux de combustion.	56
1.6. Objectifs de la thèse et méthodologie de travail adoptée.	59
1.6.1. Objectifs.	59
1.6.2. Méthodologie	59

1. CONTEXTE DE L'ETUDE : BIBLIOGRAPHIE.

1.1. INTRODUCTION GENERALE.

Ce chapitre a pour objectif principal de présenter le contexte général d'étude de cette thèse afin de positionner au mieux la méthodologie de travail adoptée pour mener à bien les différents axes de recherche de ce travail.

Pour ce faire, les principes de base de l'énergie nucléaire sont dans un premier temps présentés. Une brève description du combustible nucléaire oxyde et de son évolution en réacteur est également proposée, avec l'introduction du concept de la structure à haut taux de combustion (HBS), qui apparaît dans le combustible nucléaire fortement irradié. Ensuite, nous allons dans un deuxième temps nous centrer sur deux sujets principaux qui représentent le cœur d'étude de cette thèse. Le premier consiste en une description détaillée des structures à haut taux de combustion et de son l'état de l'art actuel. Le deuxième concerne les modifications cristallographiques les plus importantes ayant lieu dans le combustible irradié en fonction du taux de combustion.

Finalement, l'objectif principal de ce travail de recherche, ainsi que la méthodologie de travail adoptée pour mener à bien les différentes actions prédéfinies, sont présentés.

1.2. INTRODUCTION A L'ENERGIE NUCLEAIRE

Les réacteurs nucléaires permettent de produire de l'électricité grâce au dégagement de chaleur générée par un combustible lors de la fission nucléaire. La France est aujourd'hui l'un des grands protagonistes mondiaux dans l'utilisation de centrales nucléaires pour la création d'énergie électrique, produisant actuellement 73,3 % du total de son électricité dans des réacteurs nucléaires de type REP (réacteur à eaux légères pressurisée) [IAEA, 2014]. La première centrale nucléaire française, Fessenheim, a été mise en service en 1977 [Reuss, 2007]. Aujourd'hui le parc nucléaire français compte 58 réacteurs distribués sur 18 centrales nucléaires [Groupe EDF, 2014].

Les principes de base d'une réaction nucléaire, ainsi que la description du fonctionnement d'un réacteur à eau pressurisé, sont présentés ci-dessous.

1.2.1. Le principe de la fission nucléaire.

La fission nucléaire est un phénomène par lequel un atome lourd est divisé en deux (ou plus) atomes plus légers ayant comme conséquence la libération d'une grande quantité d'énergie. Les fissions nucléaires peuvent être spontanées ou induites. La fission spontanée concerne l'auto-désintégration d'un atome sans intervention d'un corps étranger. Dans la fission induite, au contraire, le noyau capture une autre particule, et ensuite ce système se désintègre en plusieurs fragments. Dans les réacteurs nucléaires, c'est ce dernier type de fission qui a lieu, tel que schématisé sur la Figure 1. Un neutron rejoint un atome dit « fissile » et cette combinaison, très instable et de haute énergie, donne comme résultat la division en deux ou trois atomes légers appelés « produits de fission », ainsi que l'émission de deux ou trois neutrons, la production de rayonnements alfa, beta et gamma, et finalement, le dégagement d'énergie, qui est l'élément utilisé

pour la production d'électricité.

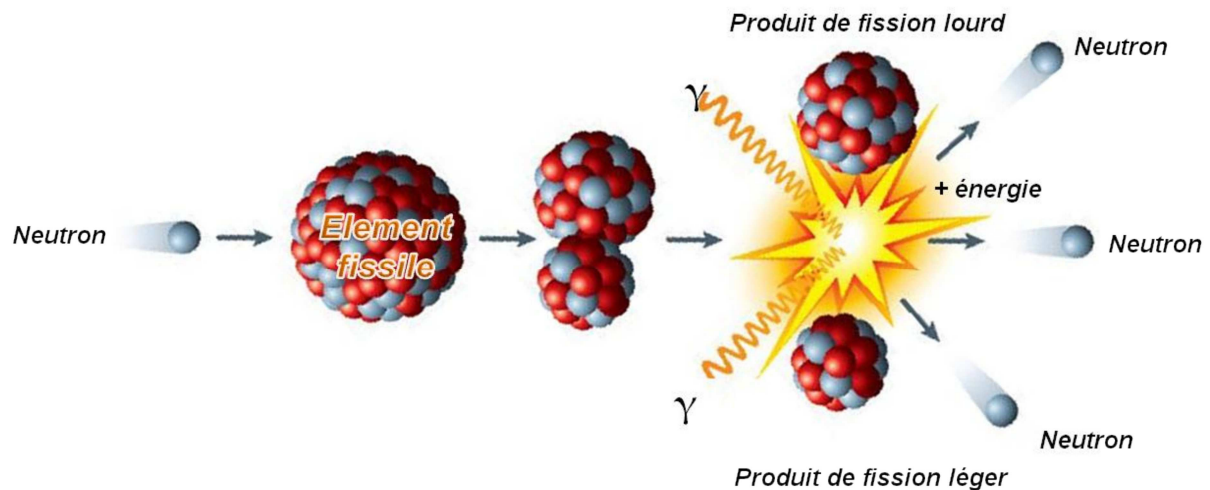


Figure 1 : Schéma d'une fission nucléaire (adapté de [Furian])

Les éléments fissiles sont principalement le ^{235}U , le ^{233}U et le ^{239}Pu . Néanmoins il faut tenir compte aussi des éléments dites fertiles comme ^{238}U et ^{232}Th , qui par capture neutronique peuvent produire les éléments fissiles ^{239}Pu and ^{233}U [Bailly, 1996].

Les neutrons produits par fission sont capables de provoquer de nouvelles fissions. Ce phénomène peut générer une « réaction en chaîne » et conduire à une augmentation très rapide du nombre de fissions avec le temps.

Pour quantifier une réaction en chaîne, on définit le facteur de multiplication k . Ce facteur de multiplication est égal au nombre de neutrons produits, pour une fission, capables de produire une nouvelle fission nucléaire. Ainsi, si k est inférieur à 1, la réaction en chaîne va s'arrêter avec le temps, et si k est supérieur à 1, le nombre de fissions va augmenter exponentiellement, ainsi que la quantité d'énergie dégagée. Si k est égal à 1, le nombre de fissions nucléaire ne changera pas dans le temps, et la réaction en chaîne sera contrôlée. Les réacteurs nucléaires fonctionnent autour de $k \leq 1$ [Bailly, 1996].

Un indicateur analogue au facteur de multiplication est la réactivité « ρ », qui est plus utilisé dans la pratique pour évaluer le fonctionnement des réacteurs nucléaires. La réactivité est définie comme :

$$\rho = (k - 1)/k$$

Si la réactivité est égale à zéro le système fonctionne en régime stationnaire. Si la réactivité est négative, la réaction finira par s'étouffer ; si la réactivité est positive, la réaction est en train de s'accélérer et il existe un risque de criticité (accident produit par réaction en chaîne incontrôlée). La réactivité permet ainsi de mesurer l'écart du système par rapport aux conditions de criticité [Bailly, 1996].

1.2.2. Le principe de fonctionnement d'un réacteur à eau pressurisée.

Les réacteurs nucléaires sont des dispositifs capables de générer les conditions adéquates pour la génération contrôlée de fissions nucléaires induites, et de récupérer la chaleur produite.

Les réacteurs à eau pressurisée sont des réacteurs à eau légère. Dans ce réacteur, l'eau est utilisée à la fois comme modérateur et comme liquide de refroidissement (caloporteur). La Figure 2 montre un schéma d'une centrale nucléaire de type REP.

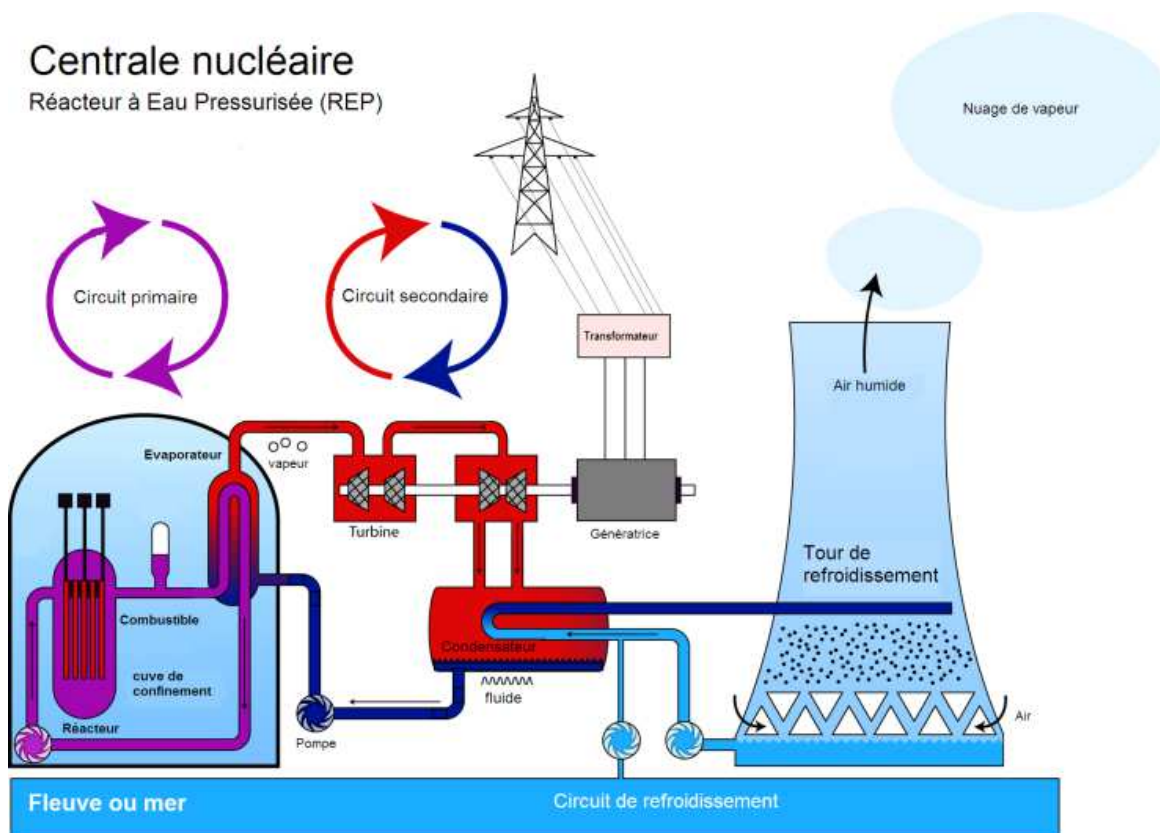


Figure 2 : Schéma d'un réacteur à eau pressurisée [Kuntoff, 2005].

Les principaux constituants de ce type de centrale nucléaire sont : le circuit primaire, le circuit secondaire et le circuit tertiaire ou tour de refroidissement.

Le circuit primaire consiste en un circuit fermé contenant de l'eau pressurisée (155 bar) qui circule dans la cuve contenant le combustible pour récupérer la chaleur issue de la fission. La forte pressurisation permet de maintenir l'eau à l'état liquide à la température de fonctionnement du système (environ 330°C).

Le circuit secondaire contient de l'eau un peu moins pressurisée (70 atm) qui entre en ébullition lors de son passage par l'évaporateur (ou générateur de vapeur GV) où il récupère la chaleur du circuit primaire. La vapeur produite dans cette étape actionne des turbines qui vont générer de l'électricité.

Finalement, le circuit tertiaire permet de condenser la vapeur du circuit secondaire. Ce troisième circuit utilise de l'eau de mer ou de rivière pour refroidir l'eau secondaire lors d'un passage par le condenseur dédié (ex : tour de refroidissement).

Chacun de ces circuits est donc indépendant, il n'y a jamais transfert de matière entre eux, seulement du transfert de chaleur. Et seule l'eau du circuit primaire est en contact avec le combustible et avec la cuve du réacteur.

1.2.3. Les composants structuraux d'un REP : brève description du cœur du réacteur.

Sur la Figure 3 on peut observer le schéma du cœur d'un REP. Il montre les parties les plus importantes [Monographies DEN, 2009], avec :

- La pastille combustible* : Le combustible (UO_2 ou MOX) est présent sous la forme d'une céramique de géométrie cylindrique. Ces pastilles ont à la fabrication une densité réelle proche de 95 % de la densité théorique ($10,96 \text{ g/cm}^3$), un diamètre d'environ 8,2 mm pour une hauteur de l'ordre du cm.
- Le crayon combustible* : Dans le crayon combustible on retrouve un empilement de pastilles combustibles. Cet empilement est contenu dans une gaine. Dans un REP, la gaine est constituée de Zircaloy contenant principalement du Zr mais aussi des éléments d'alliage (Nb, Sn, Fe, C, etc). Ces éléments d'alliage visent à assurer de bonnes propriétés mécaniques du matériau et une forte résistance à la corrosion. Le tube de gaine possède un diamètre de l'ordre de 9,5 mm et une épaisseur de l'ordre de 0,6 mm en fonction du type de crayon. La gaine est fermée aux extrémités par des bouchons soudés. Un ressort est situé entre l'empilement de pastilles et le bouchon supérieur (et dans certains cas également inférieur) pour assurer le maintien des pastilles.
- L'assemblage combustible* : L'assemblage consiste en une structure support qui permet d'assembler un nombre important de crayons combustibles. Il possède deux embouts dans ses extrémités et plusieurs grilles intermédiaires, permettant d'accommoder les crayons combustibles, disposés dans un réseau carré dans le cas d'un REP.
- Le cœur du réacteur* : Le cœur du réacteur est constitué d'un grand nombre de ces assemblages, soit 157, 193 ou 205 en fonction de la puissance du réacteur.

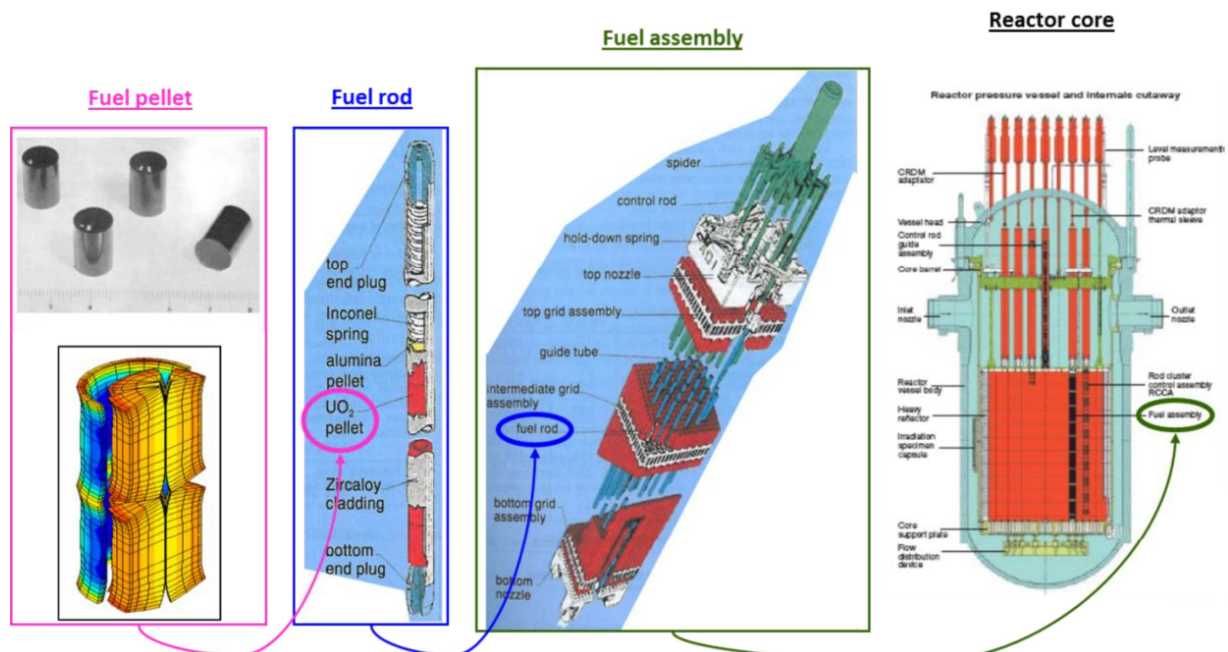


Figure 3 : Structure du cœur d'un REP [Zabiego, 2011].

1.3. LES COMBUSTIBLES NUCLEAIRES OXYDES ET LEUR EVOLUTION EN REACTEUR.

Le combustible utilisé dans les REP est de l' UO_2 ou bien du MOX (Mixed Oxyde $(\text{U,Pu})\text{O}_2$). Il s'agit d'un matériau céramique polycristallin, qui présente une résistance considérable à l'eau et à l'irradiation [Lyons, 1972].

1.3.1. Fabrication et caractéristiques générales de l' UO_2 .

Les minéraux d'uranium, « yellowcakes », obtenus lors de l'extraction minière, ne peuvent pas être utilisés en tant que tels dans les réacteurs nucléaires, car ils sont trop peu concentrés en isotopes fissiles. Ainsi, dans le procédé classique, il faut tout d'abord transformer ces minéraux en hexafluorure d'uranium UF_6 . Ceci est fait à partir d'une procédure complexe, schématisée sur la Figure 4 [Groupe AREVA, 2013].

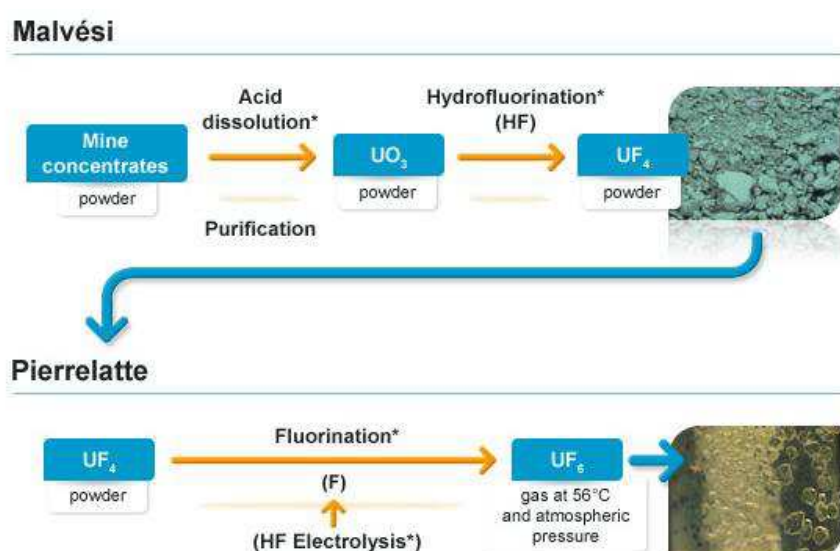
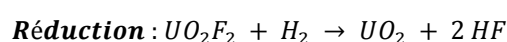
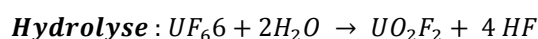


Figure 4 : Fabrication de l' UF_6 à partir de l'uranium extrait [Groupe AREVA, 2013]

A partir de l'obtention de l' UF_6 , l'une des procédures les plus courantes pour la synthèse de l' UO_2 est la conversion par voie sèche (ceci ne met en œuvre que des réactions gaz-gaz ou gaz-solide). La méthode peut être décrite de la façon suivante [Bailly, 1996] :



Finalement, à partir de l'obtention de l' UO_2 sous forme de poudre, les étapes suivies pour obtenir la pastille combustible sont celles schématisées sur la Figure 5 a).

Si l'objectif final est de produire des combustibles oxydes mixtes MOX : $(\text{U}_{1-y}\text{Pu}_y)\text{O}_2$ à partir de poudre d' UO_2 et de PuO_2 le procédé MIMAS est l'une des procédures de référence, montré sur la Figure 5 b). [Bailly, 1996]. Il convient néanmoins de préciser que la poudre d' UO_2 utilisée pour fabriquer le MOX peut être issue d'un autre procédé de conversion que celui présenté

précédemment (voie sèche) [Bailly, 1996].

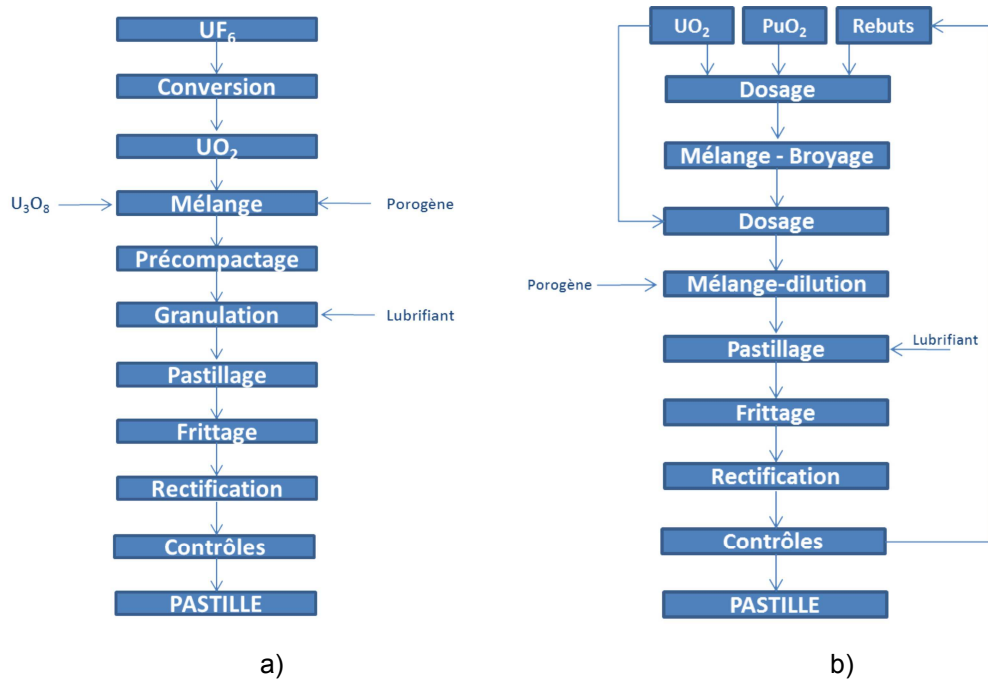


Figure 5 : a) Procédé de fabrication des pastilles d'oxyde d'uranium [Bailly, 1996]. b) Procédé MIMAS de fabrication du MOX [Bailly, 1996].

La céramique UO₂ présente une température de fusion supérieure à 2800°C. Il est aussi très stable en température et supporte un grand écart à la stœchiométrie, comme montré sur la Figure 6. Ce matériaux est considéré comme un oxyde réfractaire, avec une conductivité thermique assez basse (0,06 W/cm°C à 200°C et 0,03 W/cm°C à 1000°C), plus basse que dans le cas d'autres oxydes comme le Al₂O₃ ou MgO [Lyons, 1972] et surtout plus basse que d'autres combustible comme les combustible métalliques, les nitrures et les carbures [Bailly, 1996]

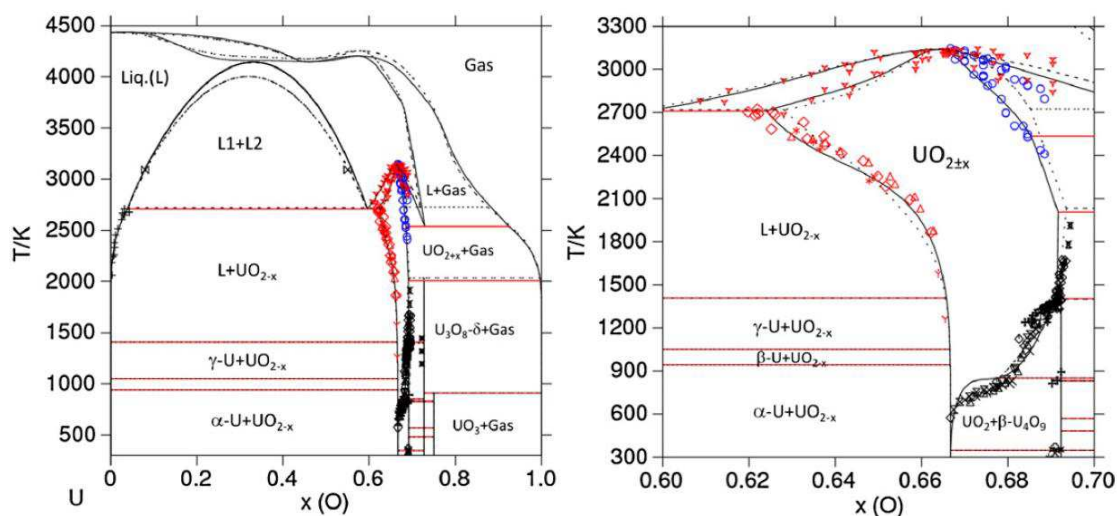


Figure 6 : Stabilité de l'UO₂ en fonction de la température et de la stœchiométrie. a) Diagramme de phases uranium-oxygène b) Détail pour $0,6 < x(O) < 0,8$ [Guéneau, 2011].

La morphologie d'une pastille UO_2 après sa fabrication (selon le procédé détaillé ci-dessous) est représentée sur l'image microscopique donnée sur la Figure 7. Les grains obtenus ont une taille d'environ 10 μm .

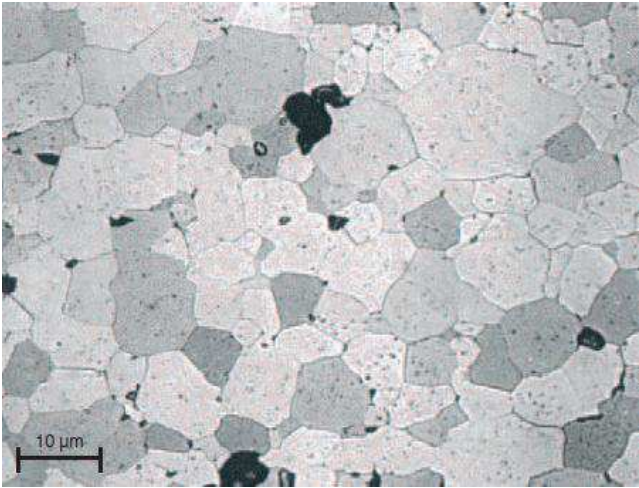


Figure 7 : Micrographie d'une céramique UO_2 après attaque chimique [Monographies DEN, 2009].

D'un point de vue cristallographique, l' UO_2 possède une structure cristalline de type fluorine (cubique à faces centrées CFC), avec un paramètre de maille initial $a=b=c=5,47 \text{ \AA}$. Plus de détails sur cette structure sont données sur la Figure 8 et le Tableau 1.

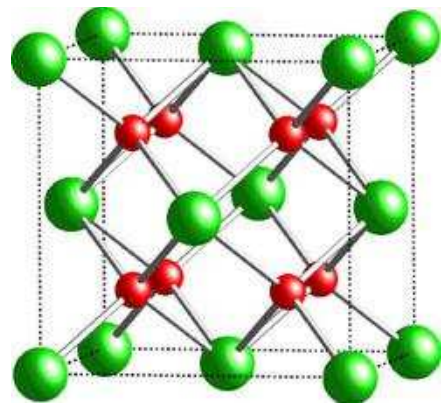


Figure 8 : Structure cristallographique de type fluorine. Les atomes d'uranium occupent les sites signalés en vert, les rouges correspondent aux sites occupés par l'oxygène.

Structure cubique a faces centres (<i>fluorine CFC ou fluorite FCC en anglais</i>)				
Réseau de Bravais	Métrique	Groupe de l'espace	Pearson symbol	Strukturbericht
Cubique	$a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	Fm-3m (N° 225)	cF8	B1

Tableau 1 : Structure fluorine à face centrés [International Tables for Crystallography Vol. A, 2006].

Au cours de l'irradiation, certains produits de fission s'incorporent au réseau, occupant ainsi les sites de l'uranium et conduisant à la formation d'une structure fluorine $(\text{U}_{1-y}\text{PF}_y)\text{O}_2$. De la même

manière, si le système se réduit en $(U_{1-y}PF_y)O_{2-x}$ des lacunes vont se former dans les sites d'oxygène (Figure 8) et si le système s'oxyde en $(U_{1-y}PF_y)O_{2+x}$, les atomes d'oxygène en excès se mettront dans des espaces interstitiels, entre les sites atomiques normaux de ce réseau (voir Chapitre 2, Section 2.5.1.3).

1.3.2. Profil de température au cours de l'irradiation.

L'énergie dégagée par la fission nucléaire au sein des pastilles combustible est en grande partie emportée par les nouveaux atomes formés, sous forme d'énergie cinétique. De ce fait, ils dispersent cette énergie en mettant en mouvement les atomes voisins, transformant l'énergie cinétique en énergie calorifique. Cette chaleur va être finalement récupérée par le liquide caloporteur.

La résolution de l'équation de la chaleur en fonction de la position radiale dans le combustible peut être approximé, si on réalise l'hypothèse d'une puissance linéique homogène et d'une conductivité thermique constante, par l'expression suivante, qui résulte dans l'évolution de la Figure 9 [Lemaignan, 2004] :

$$T_r = T_R + 0,25 \frac{P_L * R^2}{\lambda_t} \left(1 - \frac{r^2}{R^2}\right)$$

P_L = Puissance linéique.

λ_t = Conductivité thermique de l'oxyde.

R = Rayon de la pastille

T_R = Température en périphérie de la pastille

r = Distance radiale au centre de pastille

T_r = Température dans une position « r » donnée.

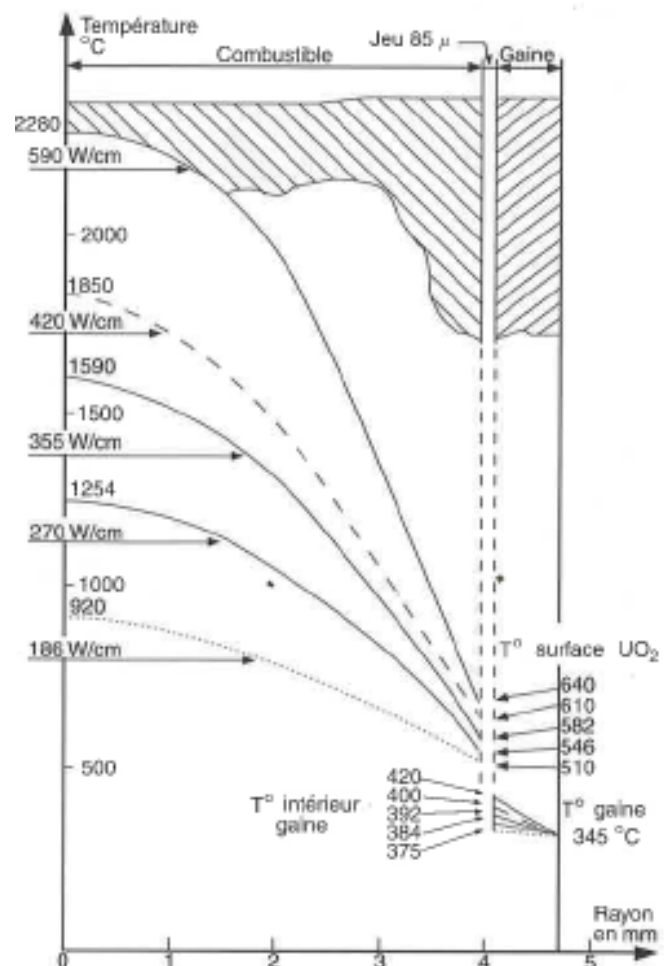


Figure 9 : Profil de température dans un crayon REP en fonction de la puissance [Lemaignan, 2004].

Cette expression permet de montrer que : i) le profil de température dans la pastille est du type

parabolique, ii) l'augmentation du gradient de température dans la pastille est proportionnelle à la puissance linéique et inversement proportionnelle à la conductivité thermique de l'oxyde. D'une manière générale, il peut être conclu que la température au centre de la pastille varie entre 900°C et 2200°C, et dans la périphérie entre 400°C et 600°C, en fonction de la puissance du crayon.

1.3.3. Formation des produits de fission et transmutation.

Au cours de l'irradiation, la composition chimique du système est modifiée par deux phénomènes, la formation des produits de fission et la transmutation.

Les produits de fission se forment comme conséquence de la fission nucléaire. Une fission nucléaire donne généralement lieu à deux produits de fission, dont un atome lourd et un atome léger. Ces produits sont très divers (plus de 70 éléments chimiques différents) et possèdent une masse atomique allant de 70 à 160. La Figure 10 montre la distribution statistique des éléments créés, avec leurs rendements respectifs [Lemaignan, 2004]. Ces produits de fission sont généralement classés en cinq groupes correspondant à la forme la plus classique prise par ces éléments dans le combustible : les gaz, les volatils, les inclusions métalliques, les inclusions oxydes et les éléments en solution dans le solide, comme montré dans le Tableau 2 contenant les principaux produits de fission.

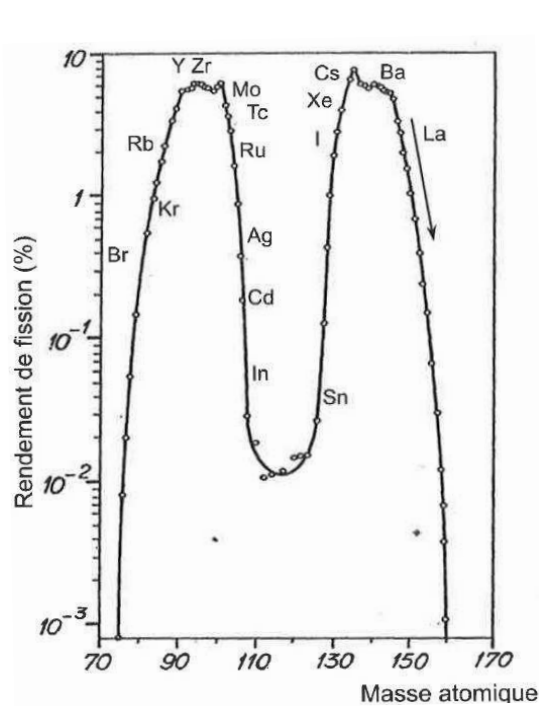


Figure 10 : Rendement des éléments chimiques créés lors de la fission [Lemaignan, 2004].

Type	Élément	% Massique
Gaz rares	Xe	12,7
	Kr	1,1
Inclusions métalliques	Mo	9,6
	Ru	6,9
	Pd	3,6
	Tc	2,3
	Rh	1,2
	Ag	0,3
	Cd	0,2
Inclusions oxydes	Sn	0,2
	Zr	10,4
	Mo	9,6
	Ba	4,4
En solution dans l'oxyde	Sr	2,6
	Nd	11,1
	Zr	10,4
	Ce	7,7
	La	3,5
	Pr	3,2
	Sm	2,0
	Y	1,4
	Eu	0,5
Produits volatils	Pm	0,4
	Gd	0,2
	Cs	11,0
	Te	1,4
	Rb	1,0
	I	0,6

Tableau 2 : Taux de création de produits de fission dans un REP utilisant de l'UO₂ [Bailly, 1996].

En fonction de la quantité d'oxygène libre présent il peut exister des transitions entre ces groupes.

C'est le cas des inclusions oxydes qui peuvent se transformer en des inclusions métalliques ou en des éléments en solution. Pour chaque élément, le facteur qui contrôle les transitions entre ces groupes est le potentiel d'oxygène ou énergie libre de Gibbs du système, défini comme :

$$\Delta G_{O_2} = \Delta G_{O_2}^\circ + RT \ln \overline{p_{O_2}}$$

L'état chimique de chaque produit de fission va être fonction de la valeur de ΔG_{O_2} , comme cela peut être visualisé sur le diagramme d'Ellingham des produits de fission (Figure 11). Il est important de connaître l'état de chaque produit de fission, car cela peut avoir une influence sur des propriétés [Kleykamp, 1985][Lemaignan, 2004] physiques du matériau, comme la conductivité thermique, le gonflement, le fluage, le point de fusion.

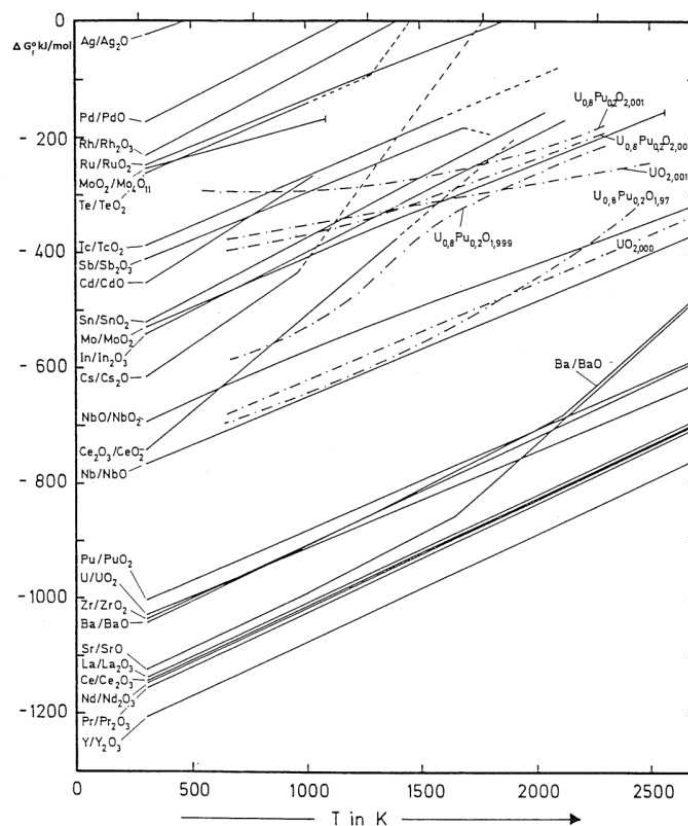


Figure 11 : Diagramme d'Ellingham pour les produits de fission [Kleykamp, 1985].

Au-delà de la formation des produits de fission, d'autres éléments chimiques se forment dans le combustible pendant l'irradiation, par réactions dites de transmutation de l'uranium. [Bailly, 1996].

Ce phénomène consiste en des captures neutroniques par les noyaux lourds suivis de désintégration β . La plupart de ces captures a lieu dans l' ^{238}U pour former ^{239}Pu , mais, en fait, il y a 7 éléments chimiques qui peuvent se former par ce processus (isotopes d'uranium, neptunium, plutonium, américium, curium, berkélium et californium). Les mécanismes de formation des transuraniens le plus importants sont donnés sur la Figure 12. Dans le Tableau 3 on peut observer le pourcentage des principaux transuraniens formés en fonction de la quantité d'uranium initiale, pour un combustible REP à 60 GWj/t avec un enrichissement initial en U^{235} de 4,5 %.

corrélation avec des mesures de concentration locale de Nd. Le néodyme est considéré usuellement comme un produit de fission traceur du taux de combustion [Lemoine, 2009]. Pour le cas d'un crayon UO₂ REP enrichi à 4,5 %, une des correspondances classiquement utilisée est [Geoffroy, 1992] :

$$Nd \text{ (wt \%)} = 30.5 * 10^{-3} + 1.046 * 10^{-2} * TC \text{ (GWJ/tM)}$$

$TC = \text{Taux de combustion}$

On présente, à titre d'exemple, sur la Figure 13 a) et b), les profils radiaux de concentration de Pu et Nd dans la céramique, où dans les deux cas, la concentration en périphérie est beaucoup plus élevée que dans le reste de la pastille.

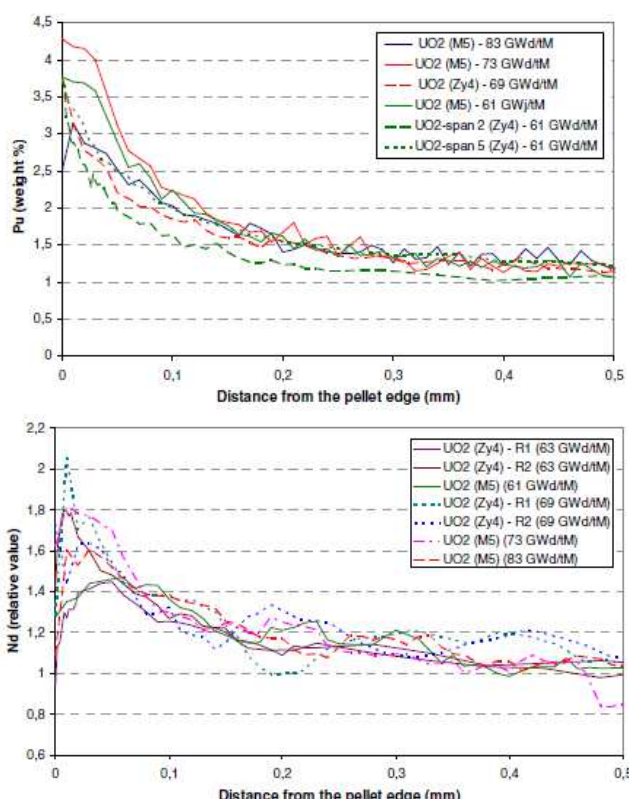


Figure 13 : Profil radial de a) Pu et b) Nd de crayons UO₂ enrichis à 4.5% U²³⁵ et irradiés à différents taux de combustion [Lemoine, 2010].

C'est à la périphérie de la pastille (pour l'UO₂) que les structures à haut taux de combustion peuvent être observées, pour un taux de combustion local supérieur à 60 GWJ/t.

L'apparition du HBS est fonction du taux de combustion, mais, également, de la température « vue » par la zone considérée [Sonoda, 2002]. En effet, ce phénomène est favorisé à des températures basses. Pour une température supérieure à 1100°C (+/- 100°C), la présence du HBS n'est pas détectée même à des forts taux de combustion. Certains auteurs interprètent ce phénomène comme un recuit des défauts ponctuels et des dislocations qui s'accumulent au long de l'irradiation et qui sont considérés à ce jour comme l'un des facteurs ayant une influence sur la restructuration [Sonoda, 2002]. La Figure 14 montre clairement l'influence du taux de combustion et de la température sur la formation du HBS.

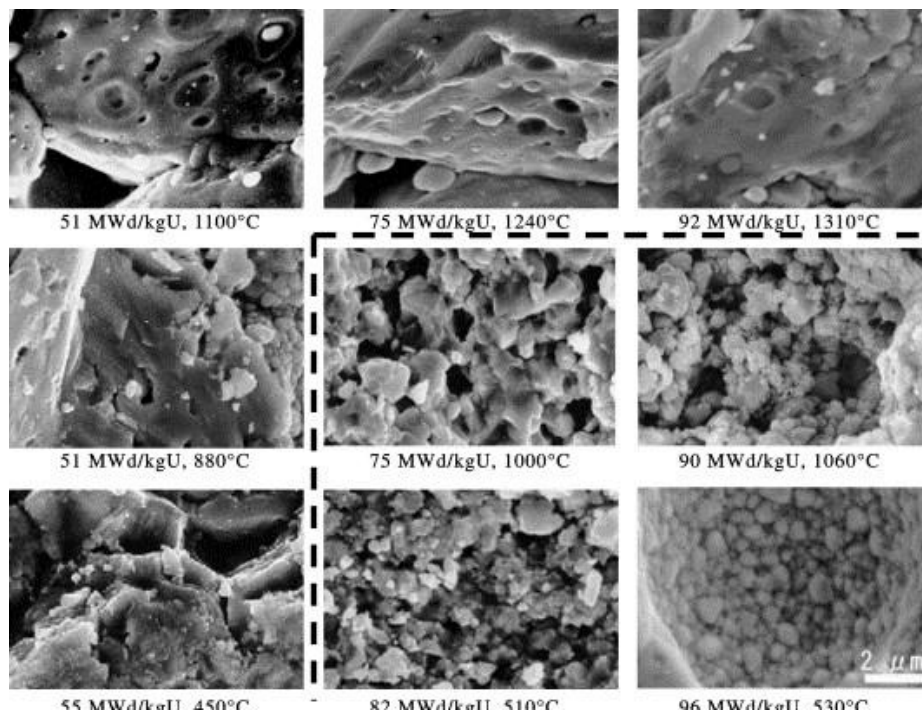


Figure 14 : Apparition du HBS en fonction du taux de combustion et de la température [Sonoda, 2002]

1.4.2. Caractéristiques

1.4.2.1. Proportion de HBS dans la pastille

La quantité de HBS dans la pastille augmente au cours de l'irradiation avec l'augmentation du taux de combustion. Cependant, cette augmentation est aussi fonction de plusieurs autres paramètres, comme la présence d'éléments chimiques (Pu, Gd..), la température, et éventuellement le matériau de gainage ou les contraintes mécaniques. A titre d'exemple, quelques cas ont été sélectionnés pour illustrer ces phénomènes, et sont regroupés dans le Tableau 4, pour un nombre de cycles d'irradiation compris entre 4 et 6. Les taux de combustion indiqués sont les taux de combustion (TC) moyens crayon et locaux (pastille). La Figure 15 montre une revue des données existantes dans la littérature [Delorme, 2013] .

Crayon	Cycles	TC moyen	TC local	Largeur RIM (μm)
Fessenheim- Gainage Zircaloy 4- Enrichissement 3,1 %	4	55	56,6	100
Gravelines Gainage Zircaloy 4- Enrichissement 4,5 %	4	48,4	50,7	Début pores < 20 μm
ALIX Gainage M5- Enrichissement 4,5 %	5	58,3	63,5	75
Concerto Gainage M5- Enrichissement 4,5 %	5	55,7	58,1	20-50
Concerto Gainage M5- Enrichissement 4,5 %	6	76,9	81,3	150-170
Concerto Gainage M5- Enrichissement 3,7 % Dopé Cr.	5	55,7	61,2	140

Tableau 4 : Epaisseur de HBS pour différentes situations d'irradiation [Lemoine, 2009].

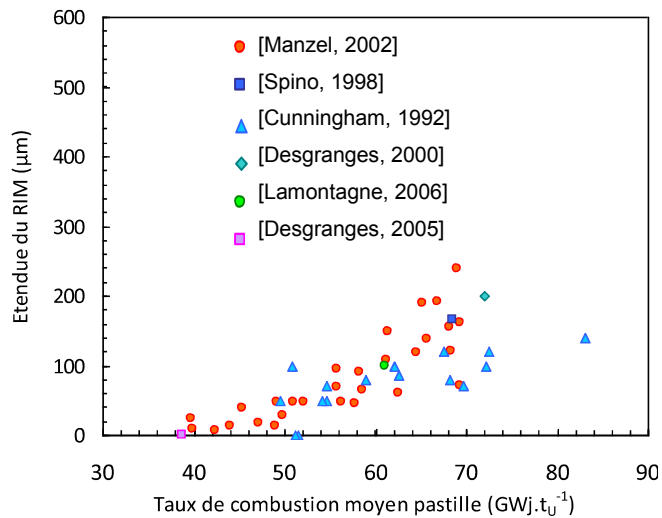


Figure 15 : Epaisseur de HBS pour différentes situations d'irradiation [Delorme, 2013].

1.4.2.2. Evolution de la porosité.

L'augmentation de la porosité dans le HBS est l'une de ses caractéristiques la plus essentielle. Il s'agit de l'une des modifications microstructurales la plus significative (avec la subdivision granulaire) qui influence le comportement thermique et mécanique de la céramique, mais qui a aussi une forte importance en situation accidentelle, du fait de sa forte pression intérieure [Marcet, 2010].

Les pores de fabrication.

La structure UO_2 contient initialement une quantité importante de pores de grande taille, supérieure à $3 \mu\text{m}$, issus de la fabrication. Néanmoins, durant la formation du HBS, la plupart de ces pores disparaissent, tel que illustré sur la Figure 16 a). Il peut tout de même demeurer quelques pores de très grande taille, comme illustré sur la Figure 16 b) [Noirot, 2008].

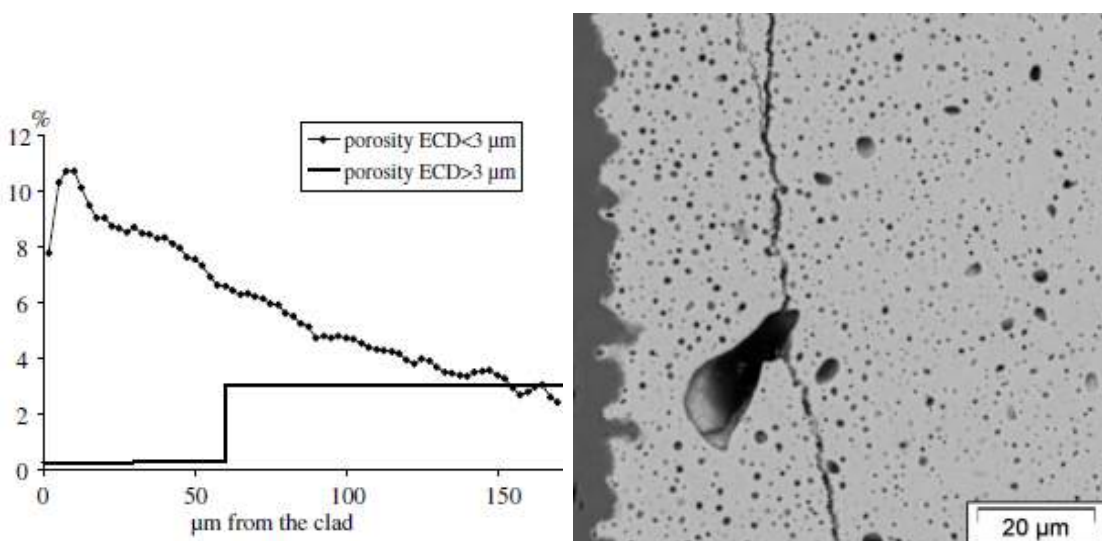


Figure 16 : a) Evolution de la porosité en fonction de la position radiale selon la taille des pores et b) Image MEB d'un pore de grande taille contenu dans la périphérie d'un combustible UO_2 irradié à 62 GWj/t [Noirot, 2008].

Proportion de porosité, densité et taille de pores dans le HBS.

A partir de la formation du HBS, le pourcentage de porosité ayant une taille inférieure à 3 μm augmente très rapidement avec le taux de combustion, comme on peut le voir sur la Figure 17 [Spino, 1996] [Noirot, 2008]. A titre indicatif, pour un combustible irradié à environ 60 GWj/t moyen pastille, la valeur du pourcentage de porosité jusqu'à $r/R_0=0,9$ (« r » étant la position radiale et R_0 le rayon totale de la pastille) est de l'ordre de 4-5%, mais elle peut atteindre 15% en extrême périphérie.

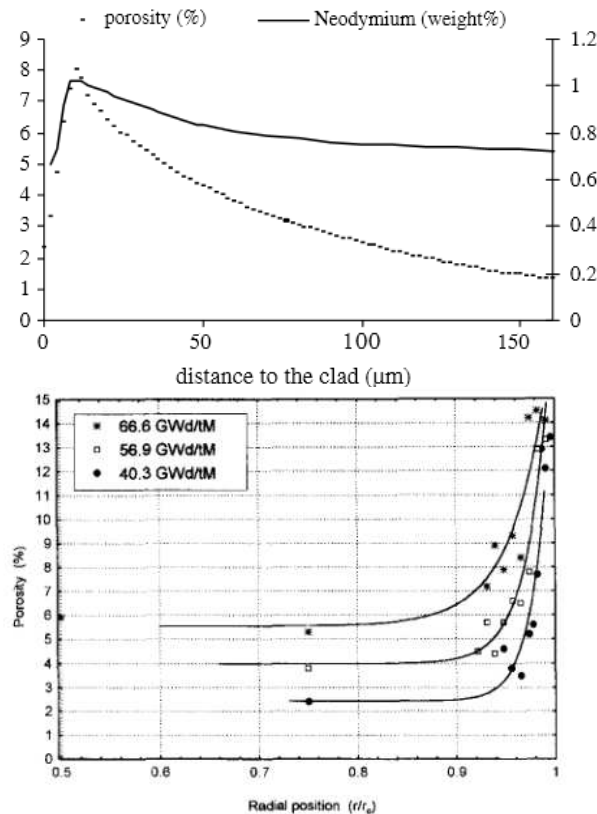


Figure 17 : a) Porosité et teneur en Nd en fonction de la position radiale (distance à la gaine) pour un combustible UO_2 irradié à 60 GWj/t [Noirot, 2008]. b) Porosité en fonction de la position radiale, pour des combustibles UO_2 à différents taux de combustion [Spino, 1996].

Si on analyse la variation du pourcentage de porosité pour les forts taux d'irradiation, on peut constater, d'après la Figure 18 a) [Spino, 2006] : i) une augmentation très rapide entre 60 et 100 GWj/t (intervalle de restructuration) et b) à partir de 100 GWj/t (restructuration complète), une croissance modérée et quasi linéaire de 0,6%/10 GWj/tM. Il semblerait donc qu'une fois le HBS totalement formé, dans une zone donnée, l'alimentation en gaz de fission par les nouveaux gaz formés conduit à une moindre augmentation de volume par unité de taux de combustion que pendant la phase où une grande partie de gaz préalablement formés précipitent pour former le HBS. Néanmoins, d'autres mesures de porosité, comme celles présentés par Noirot [Noirot, 2008], ne mettent pas en évidence ce phénomène mais plutôt une évolution sans discontinuité de la porosité avec le taux de combustion (cf. Figure 39).

La Figure 18 b) montre l'évolution de la densité de bulles en fonction du taux de combustion local

[Spino, 2006]. On peut observer : i) une augmentation de la densité des bulles jusqu'à 100 GWj/t. ii) à partir d'une valeur maximum donnée à 100 GWj/t (restructuration complète), la densité de pores commence à diminuer. Cette diminution est accompagnée par une augmentation de sa taille. Ce comportement est indicateur d'un phénomène de coalescence de bulles dans la structure à haut taux de combustion (cette coalescence a été vue [Noirot, 2008], mais Spino [Spino, 2006] considère qu'il y a aussi du mûrissement d'Oswald). En conséquence, le nombre de bulles diminue et leur taille augmente. Le rayon moyen des bulles est compris entre 0,5 et 1 μm pour la structure à haut taux de combustion dans l' UO_2 , comme montré sur la Figure 18 b). La détermination de la taille moyenne des pores dans ce cas a été réalisée à partir de l'obtention d'histogrammes de distribution de la taille de bulles à différentes positions radiales.

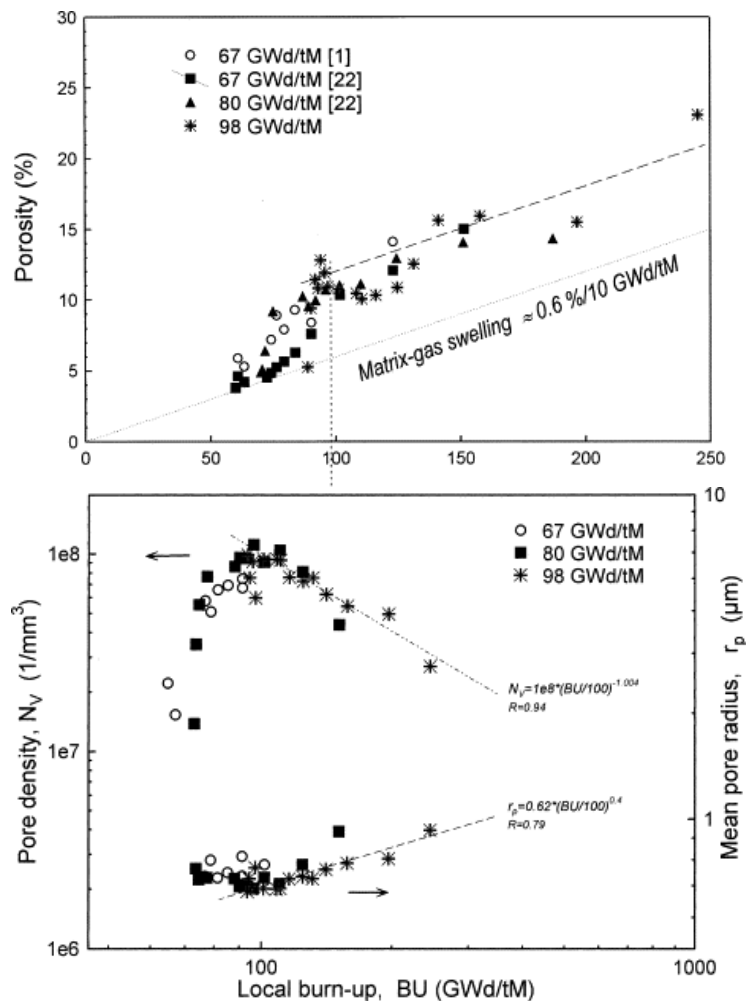


Figure 18: a) Augmentation de la porosité dans la zone de restructuration b) Densité et rayon moyen des pores en fonction du taux de combustion local pour un combustible UO_2 [Spino, 2006].

Contenu des pores.

Deux méthodes complémentaires peuvent être utilisées pour mesurer la quantité de gaz dans les combustibles irradiés. Les deux résultats obtenus, analysés en parallèle, permettent de connaître la localisation et la proportion de ces gaz dans la pastille.

Pour la première, il s'agit des mesures par EPMA (Electron Probe MicroAnalysis ou

bienmicrosonde électronique). L'EPMA a un rôle important dans l'étude des produits de fission dans le combustible nucléaire. Néanmoins, quand il s'agit de la mesure des gaz produits par la fission, l'équipement ne détecte pas totalement les gaz contenus dans des bulles d'une taille supérieure à 0,1 μm du fait de la préparation de l'échantillon (polissage) [Walker, 1999]. De cette information, on peut déduire que les mesures EPMA sont une des indications possibles de la présence du HBS dans une céramique : la position où il existe une perte de détection du gaz (Xe ou Kr) peut en effet être liée à leur précipitation. Ce phénomène est donc un indicateur de l'augmentation de la porosité (et de la taille des bulles), c'est-à-dire, de la possible présence du HBS. Ceci est illustré dans la Figure 19 a) [Walker, 1999].

Pour connaître la quantité de gaz dans le HBS, la réalisation de mesures par SIMS (Secondary Ions Mass Spectrometry) est nécessaire [Desgranges, 2008]. La méthode SIMS permet de détecter les gaz dans les bulles d'une part, et les gaz dissous dans la matrice et les nanobulles d'autre part, sans effet de la préparation de l'échantillon. En d'autres termes, tout le gaz contenu dans la pastille et sa distribution.

Si on réalise, pour un échantillon donné, des mesures par SIMS pour déterminer la teneur en Xe, par exemple, dans une pastille en fonction de la position radiale, on obtient le profil type donné sur la Figure 19 b) [Noirot, 2008] qui montre que la plupart des produits de fission gazeux créés dans le HBS sont contenus dans des bulles fermées et pressurisées.

Si en plus, on compare le gaz mesuré dans le combustible avec des points d'estimation de quantité de Xe créée par irradiation, dans la zone du HBS, on peut constater que l'essentiel du gaz généré dans cette zone reste dans la pastille (pas de relâchement significatif dans la zone du HBS en conditions nominales).

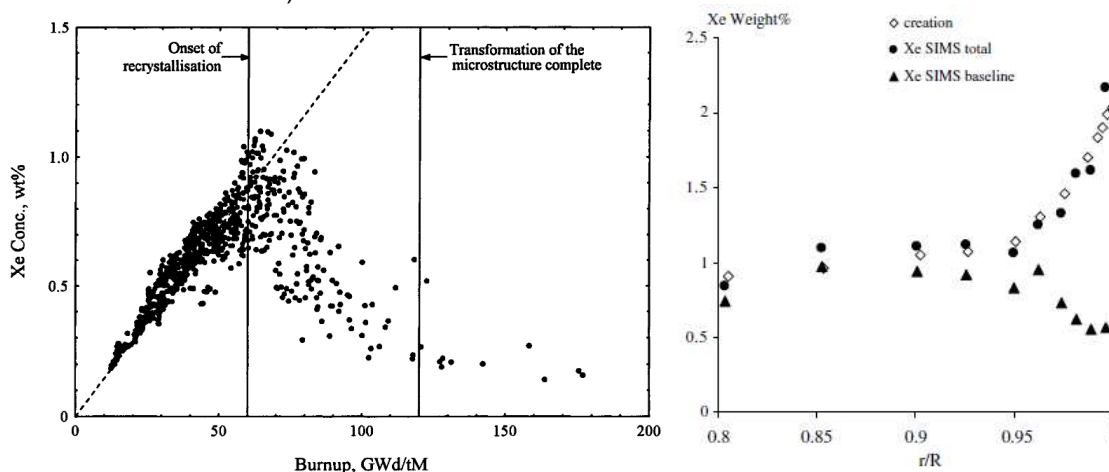


Figure 19 : Mesures de Xe dans une pastille d' UO_2 , en fonction du taux de combustion EPMA [Walker, 1999] b) Comparaison entre mesures de Xe SIMS et calculs de création de Xe [Noirot, 2008]

Pression dans les pores.

La pression des gaz contenus dans les pores est un paramètre important notamment pour les problématiques liées aux accidents de type APRP (Accident de Perte de Réfrigérant Primaire) et RIA (Accident d'Injection de Réactivité). Le Tableau 5 montre la pression calculée avec l'équation de van der Waals, pour les pores dans différents types de combustibles [Noirot, 2008]. La pression

obtenue est comprise entre 45 et 145 MPa pour un taux de combustion local entre 80 et 270 GWj/t. Sachant que la pression maximum admissible par la céramique a été considérée comme étant de l'ordre de 230 MPa [Walker, 1988], la pressurisation des bulles dans le HBS est nettement inférieure à celle-ci.

Une [Une, 2006] présente également un graphique illustratif à ce sujet en s'appuyant sur le travail de Matthews et Wood [Matthews, 1984]. Dans cette figure, l'évolution de pression d'équilibre dans une bulle en fonction de sa taille, calculée comme $P_{eq}=2\gamma_s/r$, (où γ_s est une tension superficielle estimée), est montrée, ainsi que la pression critique P_{crack} à partir de laquelle la céramique risque de subir une fissuration, définie comme $P_{crack}=2\pi\gamma_f E/(3Ar)^{0.5}$ (γ_f est l'énergie de fracturation, E est le module de Young, et A un facteur lié à la géométrie de la bulle), et ayant été estimé par Matthews et Wood. Des données expérimentales de mesure de pression réelle dans les bulles sont présentées sur la Figure 20, montrant que ces valeurs sont inférieures à la pression critique.

Type de combustible	Enrichissement ou teneur en Pu	Taux de combustion local	Position	Volume de gaz		Pression calculé avec l'équation d'état de Van der Waals (MPa)
				(m ³ /mol)	(Å ³ /at)	
UO2- Zr4	3,7 % ²³⁵ U	105	Périphérie	9 x 10 ⁻⁵	150	90 (à 650 K)
UO2- Zr4	4,5 % ²³⁵ U	120	Périphérie	10 x 10 ⁻⁵	170	70 (à 650 K)
UO2- Zr5TM	4,5 % ²³⁵ U	120	Périphérie	9 x 10 ⁻⁵	150	90 (à 650 K)
MOX	6% Pu (U+Pu)	100	Amas Pu périphérique	11 x 10 ⁻⁵	185	55 (à 650 K)
		80	Amas Pu à mi-rayon	9 x 10 ⁻⁵	150	145 (à 650 K)
MOX	6% Pu (U+Pu)	160	Amas Pu périphérique	11 x 10 ⁻⁵	185	55 (à 650 K)
		120	Amas Pu à mi-rayon	12 x 10 ⁻⁵	200	80 (à 650 K)
MOX	6% Pu (U+Pu)	180	Amas Pu périphérique	10,5 x 10 ⁻⁵	175	65 (à 650 K)
		130	Amas Pu à mi-rayon	10,5 x 10 ⁻⁵	175	105 (à 650 K)
MOX	6% Pu (U+Pu)	200	Amas Pu périphérique	11 x 10 ⁻⁵	185	55 (à 650 K)
		160	Amas Pu à mi-rayon	12 x 10 ⁻⁵	190	95 (à 650 K)
MOX	6% Pu (U+Pu)	220	Amas Pu périphérique	10 x 10 ⁻⁵	170	65 (à 650 K)
		150	Amas Pu à mi-rayon	16 x 10 ⁻⁵	270	50 (à 650 K)
MOX	6% Pu (U+Pu)	270	Amas Pu périphérique	13 x 10 ⁻⁵	210	45 (à 650 K)
		180	Amas Pu à mi-rayon	16 x 10 ⁻⁵	265	55 (à 650 K)

Tableau 5 : Valeurs typiques de pression dans les pores du HBS estimés par l'équation de Van der Waals [Noirot, 2008]

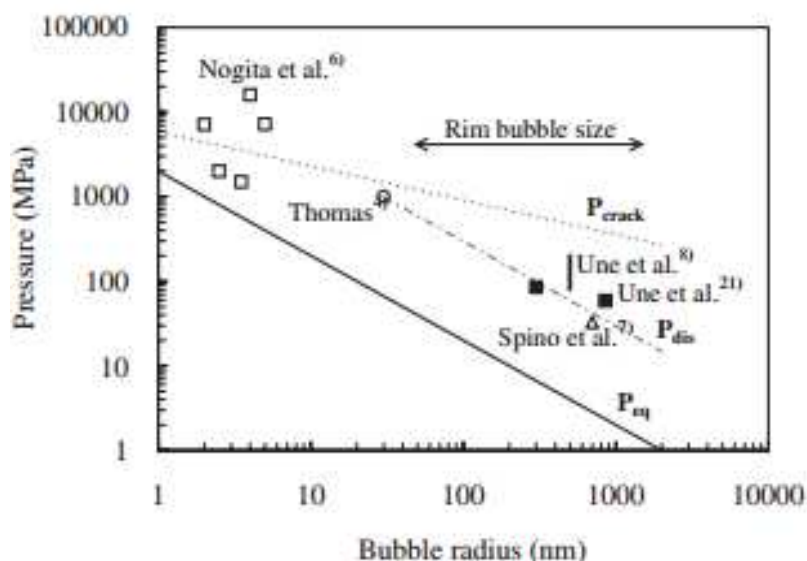


Figure 20: Relation entre le rayon des bulles et la pression dans la bulle [Une, 2006].

1.4.2.3. Evolution de la morphologie des grains

Transformation des grains : taille et typologie des grains restructurés

Dans le HBS, les grains originaux de l' UO_2 (standard), d'une taille moyenne de 10 μm , disparaissent pour laisser place à des grains d'une taille submicronique, présentant une orientation aléatoire [Thomas, 1992]. Certains auteurs considèrent que ces grains démarrent autour des porosités [Spino, 1996] et d'autres pensent que la formation du HBS démarre préférentiellement aux joints des grains originaux, du fait que dans cette zone il existe une précipitation de gaz dans des nanobulles fermées [Une, 1992][Une, 2000]. Néanmoins, certains résultats contredisent le caractère systématique de cette dernière affirmation, car les bulles initiales et la structure HBS ne commencent pas nécessairement aux joints de grains [Noirot, 2008]. La Figure 21 [Spino, 1996] montre comment ces nouveaux grains commencent à se former à partir du grain original, pour finalement conduire à une restructuration complète dans le système. Dans ce cas, on observe des bulles intergranulaires et des bulles intragranulaires au sein des grains initiaux quand le développement du HBS est encore limité.

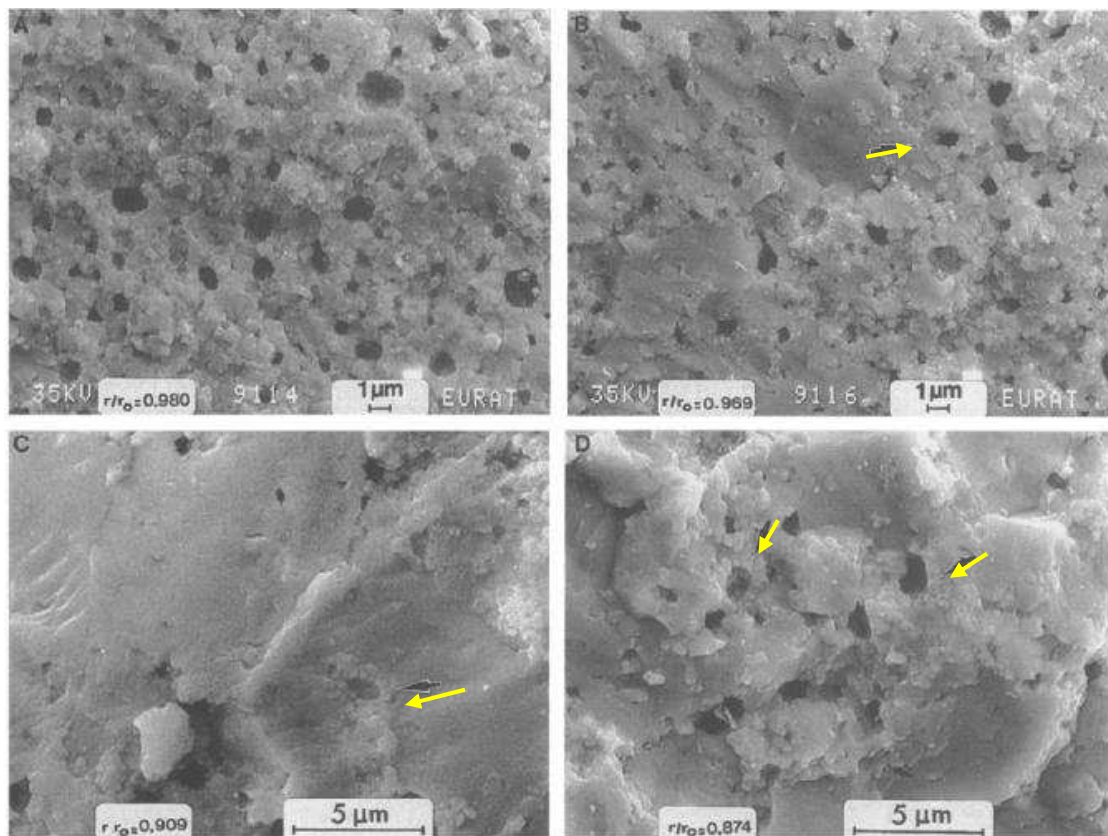


Figure 21 : Evolution de la structure de l' UO_2 pendant la formation du HBS [Spino, 1996].

La taille moyenne des grains restructurés est inférieure au micron, essentiellement entre 0,2-0,6 μm , comme illustré sur la Figure 22 [Spino, 2006]. Par rapport à la morphologie de ces grains, deux types de topologies ont été observés suite à la restructuration : des grains polyédriques et des grains ronds qui sont identifiés sur la Figure 23 a) [Lozano, 1998]. Les grains ronds sont ceux qui entourent les bulles : cela concerne les bulles formées par restructuration mais aussi les pores

issus de la fabrication (cf Figure 23 b), [Noirot, 2008]) ; c'est pourquoi il a été proposé que la formation de ce type de grains, même dans la zone HBS, n'est pas spécifiquement liée à celle-ci [Lozano, 1998]. Concernant les grains polyédriques, leurs formes suggèrent un lien avec les plans cristallographiques. En conséquence, ces grains pourraient être en relation avec les défauts plans qui peuvent être observés dans les zones adjacentes au HBS dans la pastille, comme illustré dans la Figure 24 [Lozano, 1998].

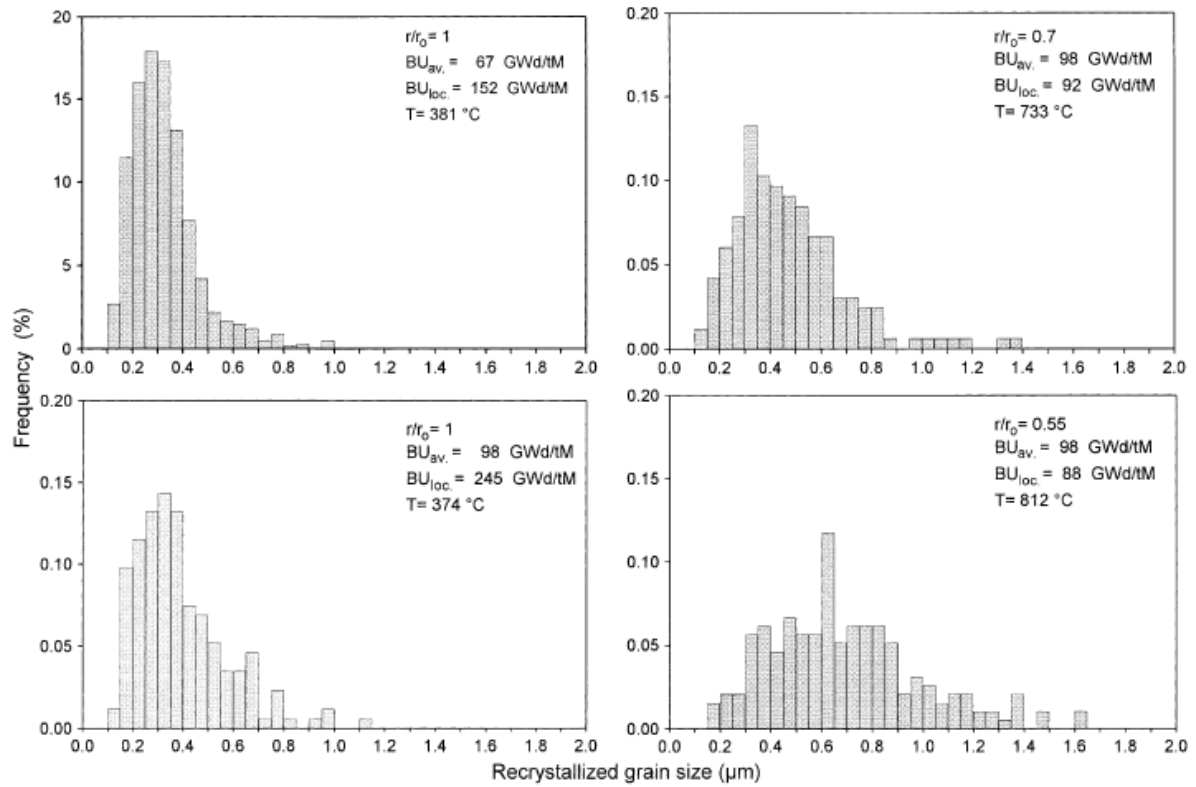


Figure 22 : Distribution de la taille des grains pour différents taux de combustion [Spino, 1996].

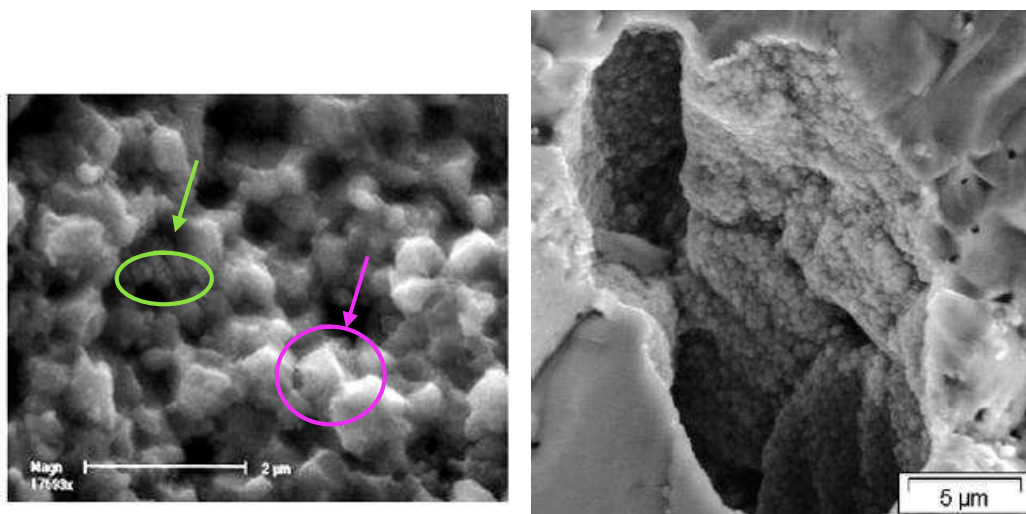


Figure 23 : a) Visualisation des grains de type rond (flèche verte) et polyédrique (flèche rose) en périphérie d'un combustible UO_2 irradié à 61 GWj/t [Lozano, 1998] b) Grains de type rond aux alentours d'un pore de fabrication [Noirot, 2008].

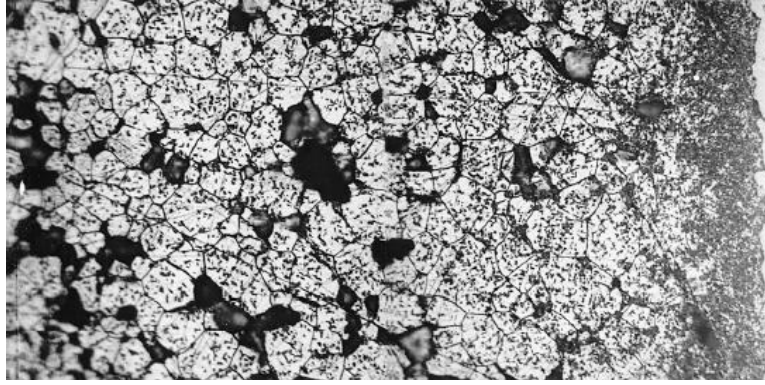


Figure 24: Observation de défauts plans dans la zone adjacente au HBS dans une pastille irradiée à 61 GWj/t [Lozano, 1998].

1.4.3. Conséquences du HBS sur les propriétés locales pour le combustible.

Dans le combustible UO_2 irradié il existe une modification des propriétés au cours de l'irradiation, qui est fonction du taux de combustion et de la température. Ces variations sont dues principalement à l'apparition de produits de fission, qu'ils soient incorporés au réseau cristallin ou précipités sous forme métallique ou oxyde, à l'évolution de la porosité ou à la formation de défauts cristallins.

Au sein de cette partie, nous présentons certains exemples illustrant comment les propriétés du combustible nucléaire se voient modifiées par la présence du HBS. Notamment, nous essayons de déterminer si les changements observés sont principalement dus à l'augmentation de la porosité ou bien à des changements intrinsèques de la matrice solide de la céramique.

1.4.3.1. Conductivité thermique

Dans le combustible UO_2 , une diminution de la conductivité thermique en fonction du taux de combustion et de la température est observée [Schmidt, 1971] [Pillai, 1993] [Ronchi, 2004].

Une représentation de l'évolution de la conductivité de l' UO_2 irradié en fonction de ces deux paramètres est donnée par la Figure 25.

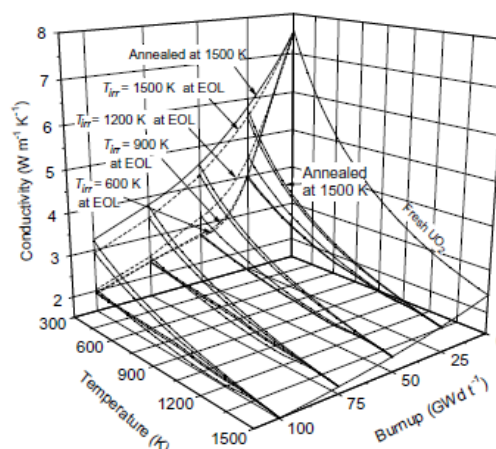


Figure 25 : Modèle théorique de l'évolution de la conductivité thermique dans un combustible irradié [Ronchi, 2004].

Pour évaluer l'effet de la structure HBS dans cette évolution, il faut tenir compte de deux éléments qui influencent le comportement du matériau : la porosité et la matrice solide restructuré. Pour ce faire, deux analyses sont réalisées séparément :

- Sans tenir compte de la porosité : Conductivité de la matrice solide.
- En tenant compte de la porosité : Conductivité globale du système.

Analyse de conductivité de la matrice solide

La Figure 26 montre le calcul de l'évolution de la conductivité thermique en fonction de la température d'irradiation, à différents taux de combustion pour un combustible UO_2 [Ronchi, 2004]. Une porosité constante et égale à 5% est considérée (porosité initiale de fabrication). L'auteur détermine ces valeurs grâce au développement d'une formule basée sur une grande quantité de mesures existantes. Il est observé une diminution de la conductivité thermique avec le taux de combustion, mais avec une particularité notable. Il existe un point de rupture dans les courbes correspondant à des taux de combustion de 75 et de 100 GWd/t , à une température d'environ 900 K, similaire à celle identifiée comme limite pour la formation du HBS (cf 1.4.1), [Sonoda, 2002]). En effet, on voit que pour des températures supérieures à 900 K, où l'on n'a pas de restructuration, la conductivité thermique est inférieure. En d'autre terme, la restructuration améliorerait les propriétés thermiques de la matrice. Une des possibles raisons de cette amélioration, proposée aussi par Spino, est associée principalement à la disparition des gaz de fission dissous dans la matrice [Spino, 2000].

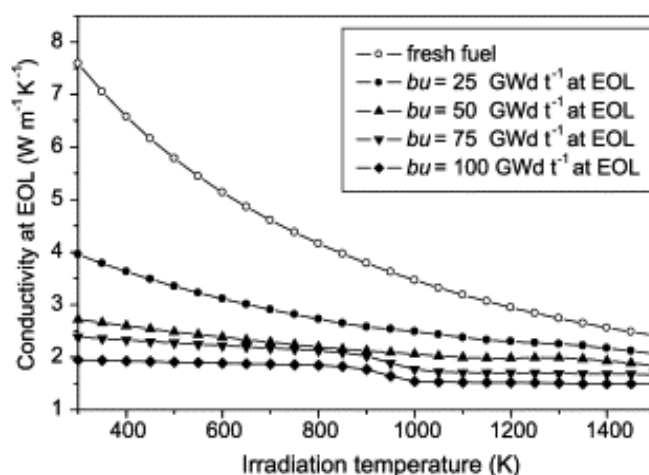


Figure 26: Evolution de la conductivité thermique en fonction du taux de combustion et de la température [Ronchi, 2004].

Conductivité globale du système

Si maintenant on tient compte de la porosité du système afin d'obtenir la conductivité globale de la céramique dans les zones de fort taux de combustion, on verra que la valeur de conductivité thermique obtenue est inférieure à celles observées sur la Figure 25 et sur la Figure 26. Reste à savoir si l'influence de cette porosité est suffisante pour conduire ou pas à une dégradation globale de la conductivité du HBS par rapport aux zones non restructurées. A ce sujet, beaucoup d'informations peuvent être tirées de la Figure 27, qui montre principalement l'évolution de la

conductivité thermique en fonction de r/R_0 , pour un combustible irradié en REP pendant 9 cycles, ayant un taux de combustion moyen de 98 GWj/t :

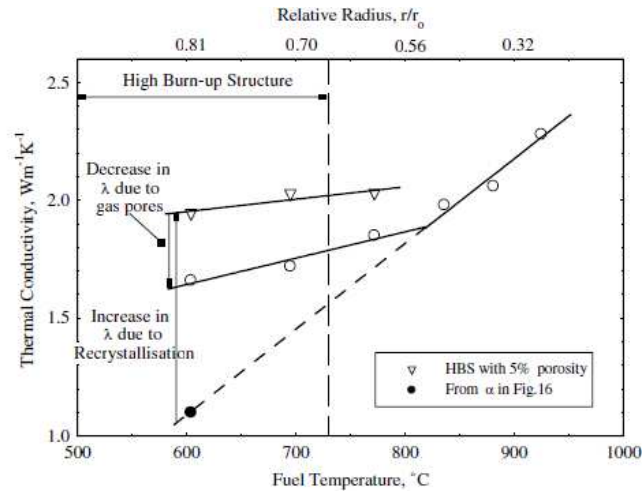


Figure 27: Conductivité thermique en fonction de la position radiale [Walker, 2006]

a) Les points signalés par le symbole $\circ$ représentent la mesure de conductivité $\lambda(T)$ faite sur le combustible, obtenue indirectement à partir de la mesure de diffusivité thermique :

$$\lambda(T) = \alpha(T)\rho(T)Cp(T)$$

$\alpha(T)$ = Diffusivité thermique

$\rho(T)$ = Densité théorique

$Cp(T)$ = Capacité thermique

b) Les points signalés par le symbole ∇ représentent la mesure de conductivité $\lambda(T)$ du cas antérieur, corrigé de la présence de la porosité dans la zone HBS. La correction de la conductivité thermique tenant compte de la porosité est donnée par l'équation recommandée par Brandt et Neuer [Brandt, 1976] :

$$\lambda_0 = \lambda_p / (1 - \alpha P)$$

λ_0 = Conductivité thermique de l' UO_2

λ_p = Conductivité thermique de l' UO_2 à la porosité P

P = fraction de porosité

$\alpha = 2.6 - 0.5t$; avec $t = T(^{\circ}\text{C}) / 1000$

c) Et finalement, le point $\bullet$ représente un cas hypothétique d'une céramique qui, dans cette position, ne présenterait pas de zone HBS. Cette valeur a été obtenue par extrapolation des valeurs de conductivité thermique dans les zones plus centrales du combustible.

La conclusion qui en découle est que la porosité n'atténue pas complètement l'effet positif généré par la restructuration dans la matrice solide. Le rôle des pores comme « capteurs » du gaz de fission de la matrice est plus important que son effet comme barrière pour le transfert de la chaleur [Walker, 2006]. Néanmoins, il est important de considérer que les mesures faites par Walker n'ont

pas été réalisées jusqu'aux régions de très fort taux de combustion (Figure 27).

1.4.3.2. Propriétés mécaniques

L'analyse de la dureté d'une céramique UO_2 avant et après la restructuration conduit à des conclusions très similaires à celles obtenues pour le cas de la conductivité thermique.

De la même façon que pour la conductivité thermique, on analyse séparément les variations dans la matrice solide uniquement (sans tenir compte de la porosité), et les variations globales qui tiennent compte de tous les phénomènes en jeu (matrice plus porosité).

Analyse de dureté de la matrice solide

Avant formation de la microstructure HBS, il existe un effet général d'augmentation de la dureté avec le taux de combustion par rapport au combustible vierge. Ce durcissement est dû aux effets d'irradiation et à la dissolution-précipitation des produits de fission. On observe quand même quelques points avec une décroissance abrupte de la dureté pour des valeurs 70-80 GWj/t, mais qui reste quand même supérieure à celle du combustible non irradié (Figure 28) [Spino, 2003]. Néanmoins, il est nécessaire de préciser que les mesures correspondant aux forts taux de combustion sont faites sur des « simfuels ». De plus, la seule porosité considérée est celle initiale de fabrication (inférieure à 5 %), d'où le fait que les valeurs montrées ici sont considérées comme étant la dureté « de la matrice ».

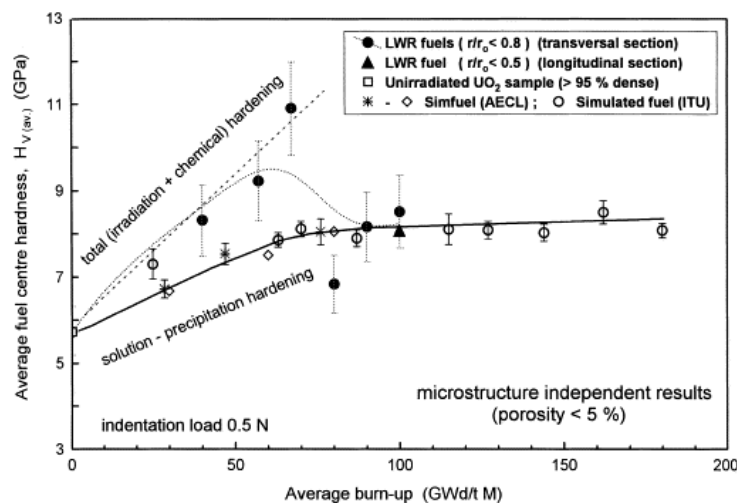


Figure 28: Evolution de la dureté du système [Spino, 2003]

Dureté globale du système.

Si on tient compte à la fois des effets d'irradiation et de la porosité on obtient l'évolution montrée sur la Figure 29 a). Tel qu'attendue, la porosité a un effet négatif sur la dureté de la céramique, mais, pour un même niveau de porosité, un combustible irradié, restructuré ou non, a une dureté plus élevée qu'une pastille non irradiée. Ces résultats signifient que la diminution de la dureté en fonction de la position radiale dans la zone HBS, tel qu'observée sur la Figure 29 b), est nettement due à l'augmentation de la porosité locale.

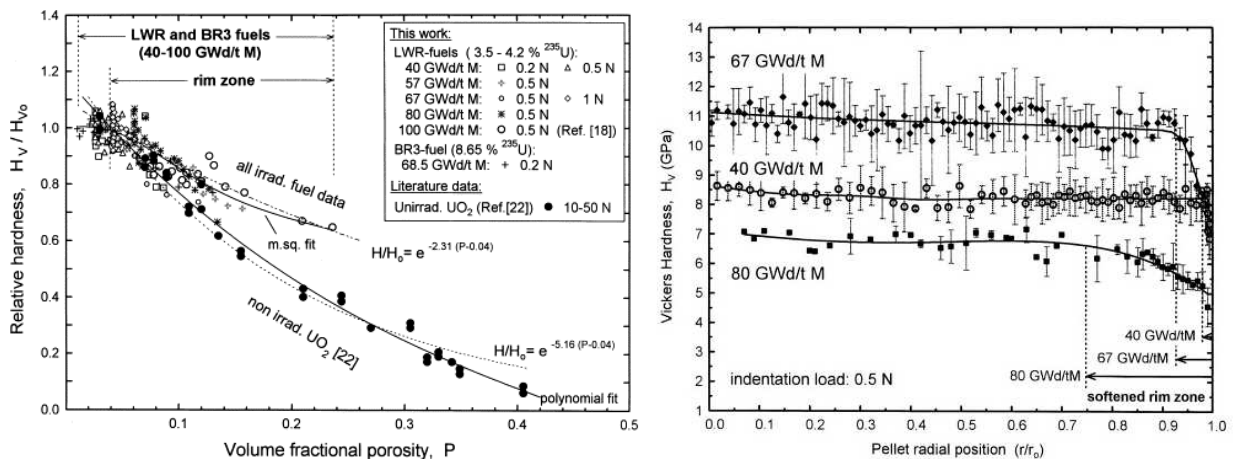


Figure 29: Evolution de la dureté du combustible en fonction de a) la porosité b) la position radiale [Spino, 2003].

1.4.3.3. Relâchement des gaz de fission.

Environ 15% des produits de fission formés lors de la fission nucléaire sont des gaz : le Xe et le Kr. Deux comportements sont attendus pour ces éléments : soit ils restent au sein du combustible, soit ils sont relâchés vers les volumes libres du crayon [Monographies DEN, 2009]. Ce dernier phénomène est important, car il augmente la pression intérieure du, et ceci peut favoriser la rupture du crayon en cas de situations accidentelles [Rondinella, 2010].

En conditions d'irradiation nominales, et pour un combustible non restructuré, ce relâchement augmente avec le taux de combustion et la température. Néanmoins, si le combustible est restructuré, le relâchement évolue différemment : du fait de la présence des pores fermés et remplis de gaz, le relâchement de gaz est diminué (ceci favorisé par une température moins élevée en périphérie de pastille). Ainsi, l'influence des bulles fermées dans le relâchement représenterait un aspect positif des structures à haut taux de combustion [Rondinella, 2010].

Néanmoins, en conditions de transitoires et accidentelles, le contraire est observé : lors d'un transitoire thermique, le relâchement de gaz de fission est beaucoup plus élevé dans un combustible restructuré que dans une céramique non restructurée (plus de dix fois plus élevé). Plusieurs études démontrent ce phénomène, parmi celles-ci on peut mentionner celles de Hiernaut [Hiernaut, 2001], Une [Une, 2006] et Noirot [Noirot, 2014]. Les Figure 30 et Figure 31 illustrent ce phénomène.

Actuellement deux mécanismes de base sont en vigueur pour expliquer le relâchement de gaz de fission. Le premier est le relâchement contrôlé par diffusion du gaz dans le solide (par exemple : formation de bulles intragranulaires au sein des grains → diffusion vers les joints de grains → formation de bulles intergranulaires → interconnexion des bulles intergranulaires → sortie via les « tunnels des gaz » au long des joints des grains. Le deuxième est le relâchement contrôlé par la microfissuration du combustible (augmentation de la température → augmentation de la pression dans les bulles du HBS → fissuration dans le solide autour des bulles → relâchement du gaz de fission).

Ces deux mécanismes, ainsi que le changement microstructural observé lors des essais de traitement thermique réalisés (notamment la fragmentation/pulvérisation du combustible et la formation des dénommés « pores ultimes ») [Hiernaut, 2008] font partie des questions concernant les HBS, qui n'ont pas à ce jour une réponse absolue.

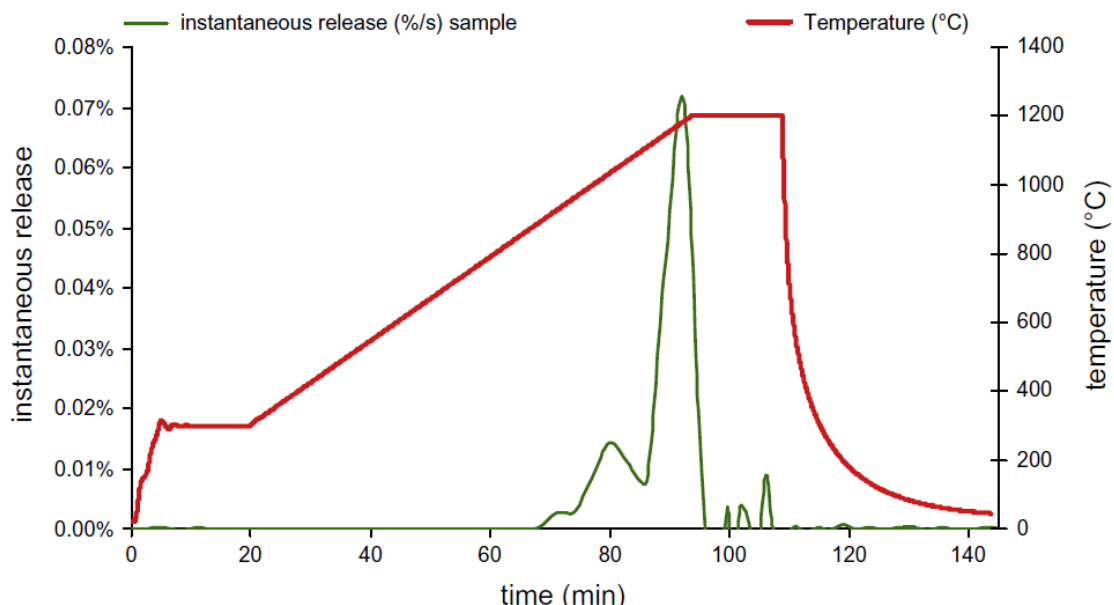


Figure 30 : Relâchement de gaz de fission observé pour un combustible irradié à 103 GWj/t (restructuré) [Noirot, 2014]

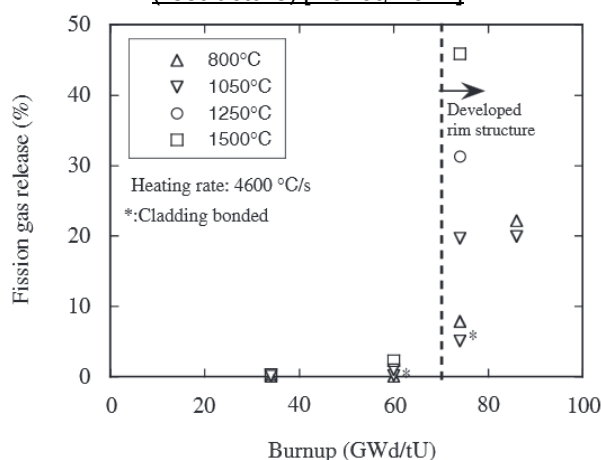


Figure 31 : Relâchement des gaz de fission en fonction du burnup [Une, 2006]

1.4.4. Questions ouvertes dans la littérature.

Après la présentation des principales caractéristiques du HBS et de ses conséquences pour le combustible, il peut être conclu qu'aujourd'hui, les connaissances sur ce système sont assez complètes. Néanmoins, on verra ci-après qu'il existe encore des débats concernant certains aspects du HBS.

1.4.4.1. La formation des structures à haut taux de combustion.

La valeur de taux de combustion à partir de laquelle la restructuration apparaît a été bien identifiée.

Néanmoins, il reste des interrogations concernant l'étape de transition donnant lieu à la formation du HBS. Premièrement, par rapport à l'origine de la restructuration. Deuxièmement, par rapport à son mécanisme. Dans la même ligne, on peut citer d'autres questions comme par exemple le lieu exact où la restructuration commence (joint de grains/ coeur de grains ?) ou l'influence des contraintes mécaniques. Ces questions ont été largement étudiées, plusieurs théories et modèles essayent aujourd'hui d'expliquer ce phénomène. On ne présentera pas ici en détail l'ensemble de ces modèles à cause de leur nombre et leur complexité (pour le lecteur intéressé, une excellente étude a été publiée par Rondinella [Rondinella, 2010]). Toutefois on mentionnera les aspects le plus significatifs de ces problématiques.

D'une façon générale, il peut être dit que, dans la plupart des cas, la force motrice de la restructuration est considérée comme l'accumulation excessive de défauts cristallins dans le réseau à cause de l'irradiation (par exemple, la formation de « nœuds » de dislocation [Nogita, 1994], la formation de défauts planaires [Noirot, 2008] ou la distribution non homogène de lacunes et interstitielles [Chkuaseli, 1996]). En effet, ces défauts produisent une instabilité dans le réseau et augmentent l'énergie du système. Ainsi, le système évolue vers une situation plus favorable (moins énergétique), et le HBS apparaît comme résultat de cette évolution. Ces défauts sont présentés dans la section 1.5.1.1.

Il existe aussi un autre facteur possible qui pourrait être la cause de cette restructuration. Il s'agit de l'effet de l'accumulation des produits de fission dans le réseau cristallographique. Quelques exemples d'études tenant compte de ce phénomène peuvent être par exemple ceux de Hofmann et de J. Noirot. Notamment, Noirot a publié des études récentes menées au sein du LECA-STAR, donnant des indices que le Pu pourrait avoir une forte influence dans la formation du HBS. [Une, 1992] [Noirot, 2008][Noirot, 2014] (cf. paragraphe 1.4.4.3)

Concernant le mécanisme de formation du HBS, deux mécanismes de base sont retenus aujourd'hui : la cristallisation et la polygonisation.

Par rapport à la cristallisation, Nogita par exemple propose que la présence d'une grande quantité de « nœuds » de dislocations dans le système produise la formation des sousgrains. Ces sousgrains grandissent ensuite par cristallisation et dans ce processus ils « captent » les gaz de fission formant en parallèle les bulles pressurisées [Nogita, 1994], [Nogita, 1995]. Le mécanisme de polygonisation, de son côté, propose qu'il existe une subdivision des grains originaux dans des sousgrains, à partir de l'accumulation de défauts ponctuels et dislocations [Matzke, 1997]. [Sonoda, 2002].

1.4.4.2. Le comportement du HBS lors d'un transitoire thermique.

Quand le combustible restructuré subit un traitement thermique (rampe de température suivie ou non d'un palier à forte température avant le refroidissement), on observe un important relâchement des gaz de fission (cf. 1.4.3.3), mais aussi des changements microstructuraux dans le solide.

Trois questions principales restent encore en suspens :

- a) La quantité du gaz relâché et le mécanisme de ce relâchement.

Actuellement, deux mécanismes sont considérés pour expliquer le relâchement de gaz de fission (Section 1.4.3.3) : la diffusion du gaz et la microfracturation du solide autour des bulles pressurisées.

Plusieurs études ont été réalisées afin de déterminer l'importance relative de chaque mécanisme. [Noirot, 2014][Blair, 2008][Hiernaut, 2008][Hiernaut, 2001].

Par exemple, Une [Une, 2006] a essayé d'évaluer chaque mécanisme en fonction de la température, le taux de combustion et la vitesse d'échauffement. Les résultats principaux sont placés dans le graphique de la Figure 32. Ces résultats suggèrent que le deuxième mécanisme (microfracturation) n'aurait lieu qu'à très fortes vitesses d'échauffement. Toutefois il est important de noter que certaines zones de ce graphique ne contiennent que très peu de points expérimentaux, rendant ces considérations discutables.

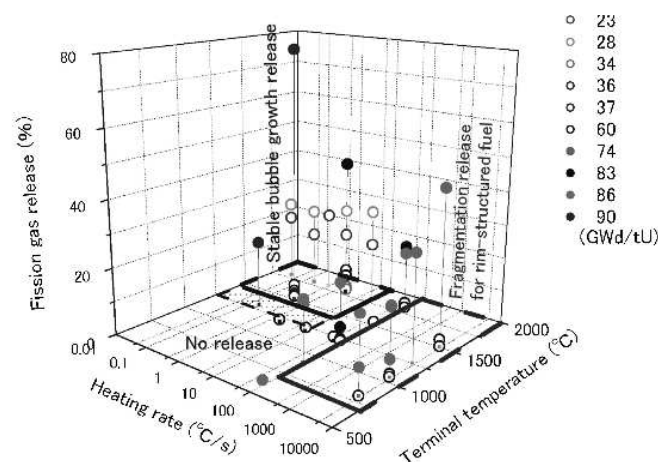


Figure 32 : Mécanisme préférentiel de RGF en fonction de trois paramètres.

b) Fragmentation du combustible.

Quand un traitement thermique est réalisé sur un combustible restructuré, le combustible, à la fin du traitement, est normalement fissuré, fragmenté ou même pulvérisé. Un exemple est montré dans le cas d'un combustible NFIR [Noirot, 2014].

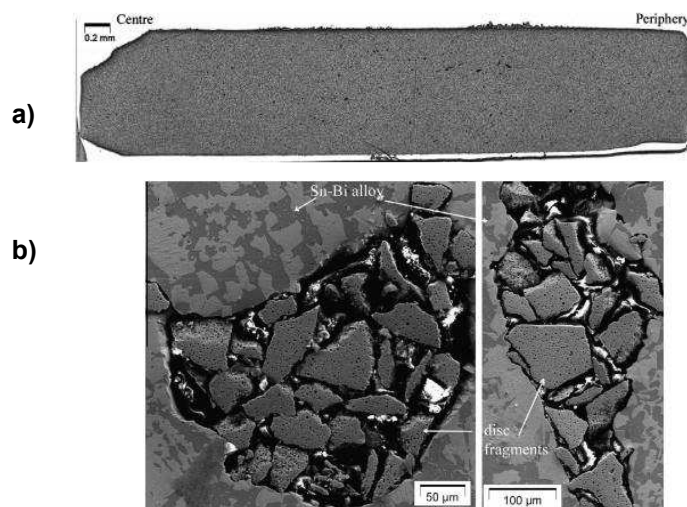


Figure 33 : Etat d'un combustible NFIR 103 GWj/t a) avant et b) après un traitement thermique.

[Noirot, 2014].

Généralement on considère que cette fragmentation est issue de la fracturation des joints des grains entourant une bulle, mais Matthieu Marcet, dans sa thèse, a mis en évidence que les contraintes mécaniques générées pendant le transitoire restent en dessous du seuil de rupture de la céramique de manière cohérente avec Une. Marcet propose donc que ce relâchement finalement puisse être dû à des changements dans la structure cristallographique du HBS [Marcet, 2010].

c) La formation des « pores ultimes ».

Certains auteurs, comme Hiernaut [Hiernaut, 2008], ont mentionné l'apparition de « pores ultimes ». Les « pores ultimes » sont des pores de grande taille qui ont été détectés dans des combustibles irradiés à très fort taux de combustion et après un traitement thermique. La Figure 34 montre la morphologie de ces pores. Ces pores sont parfaitement ronds et entourés d'une phase d'aspect vitreux (même si ceci n'a pas été vérifié par des analyses μ -DRX) et apparemment constitués de $(U,Pu)O_2$. Ils ont été appelés « ultimes » car ils « survivent » à des traitements thermique très intenses, même quand toute la structure a été très fragmentée.

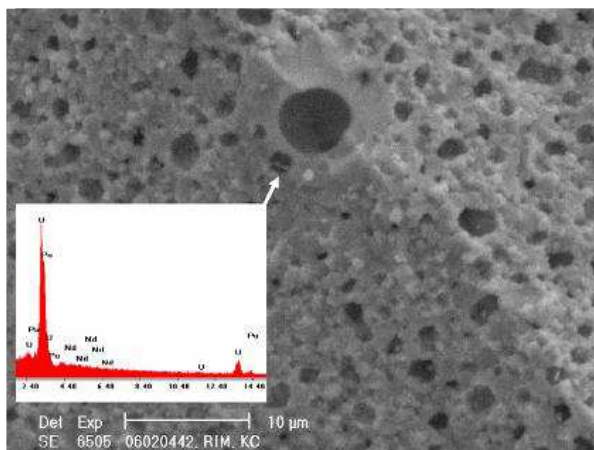


Figure 34 : La formation des "pores ultimes" [Hiernaut, 2008].

1.4.4.3. Effets microstructuraux liées à l'ajout initial de dopants.

Pour des raisons diverses, certains éléments autres que l'U et l'O sont ajoutés à la structure UO_2 avant le début d'irradiation. On considère ici principalement le Pu, Cr et Gd. On s'intéresse à ces trois éléments du fait de leur utilisation respective dans la fabrication du MOX, des combustibles à gros grains et des combustibles dopés en poison consommable. On verra par la suite que ceci n'est pas sans effet en regard de l'évolution microstructurale de la céramique, et aujourd'hui les causes exactes sont toujours l'objet de questionnements.

a) L'effet de l'ajout initial de Plutonium

Dans le MOX de fabrication MIMAS, le combustible est constitué d' $(U,Pu)O_2$ avec une distribution non homogène de Pu. On distingue : des amas riches en Pu appelés « amas Pu », des amas pauvres en Pu ou « amas U » et une phase à teneur intermédiaire appelée généralement « enrobage ». Les deux dernières phases sont, ensemble, appelées « matrice ».

Dans les pastilles MOX, l'apparition du HBS n'a pas lieu qu'en périphérie (initialement), comme dans le cas de l' UO_2 . Elle démarre dans les amas riches en Pu, qui sont distribués au sein de la pastille (Figure 35 a), mais aussi dans la périphérie des combustibles à fort taux, comme présenté sur la Figure 35 b).

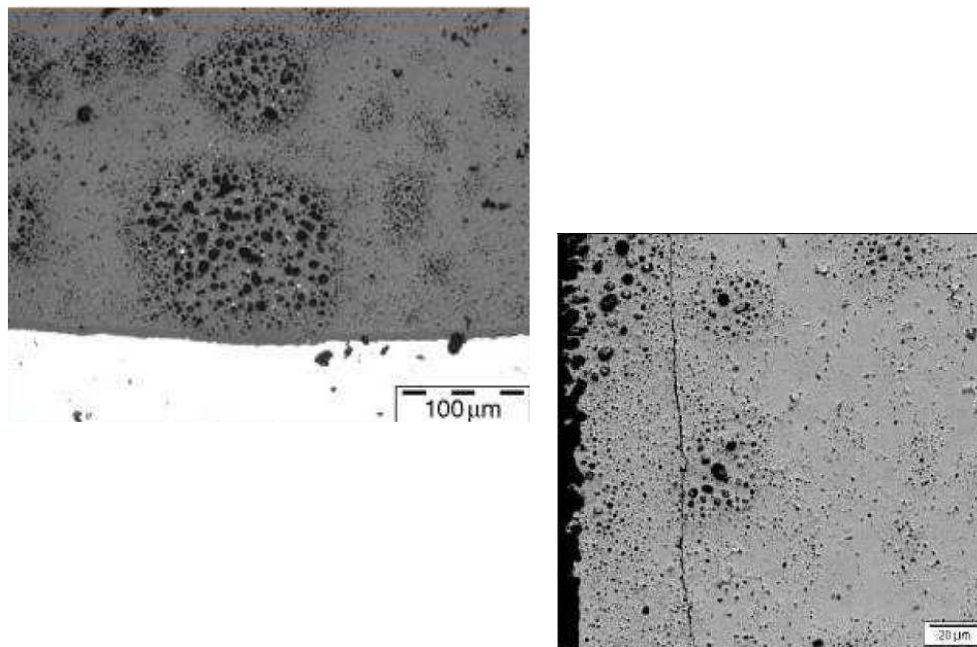


Figure 35 : a) Combustible MOX : zones restructurées au sein des amas Pu [Baron, 2012] b) Zone périphérique d'une pastille MOX irradié à 93,9 GWj/ [Lemoine, 2009].

Il existe d'abord une différence très importante entre l' HBS dans l' UO_2 et dans le MOX : le **seuil de formation**. Le taux de combustion d'apparition de l' HBS pour le cas des MOX est plus bas que pour l' UO_2 . La Figure 36 montre des mesures de Xénon détecté en fonction du taux de combustion pour le cas d'un UO_2 et pour le cas d'un combustible MOX MIMAS [Lemoine, 2009]. Ces résultats montrent un début de restructuration pour le MOX qui commence pour un taux de combustion local (à l'échelle de quelques microns) entre 40 et 50 GWj/t (vs un taux entre 50 et 60 GWj/t pour l' UO_2), et un niveau minimal de détection qui est déjà atteint dans la plupart des cas pour 90 GWj/t pour le MOX, tandis que cela peut être de 120 GWj/t pour l' UO_2 . La Figure 37 illustre ces valeurs, basée sur les résultats quantitatifs de la perte de détection à la microsonde. La variabilité dans le taux d'apparition et le taux de restructuration complète de la microstructure est plus importante dans le cas de l' UO_2 .

Une deuxième différence concerne la zone de transition du HBS. Dans le cas du combustible UO_2 , il existe une zone de transition non négligeable entre la structure UO_2 originale et la zone périphérique. Cette zone est caractérisée par la présence de bulles isolées et de quelques défauts plans dans la matrice. Pour le cas des MOX, à faible taux de combustion, la limite entre la zone HBS et la structure originale (Figure 38) est bien définie et on n'observe pas de zone de transition [Noirot, 2008]. A plus fort taux de combustion, comme sur la Figure 35 b) la zone de transition en périphérie s'étale.

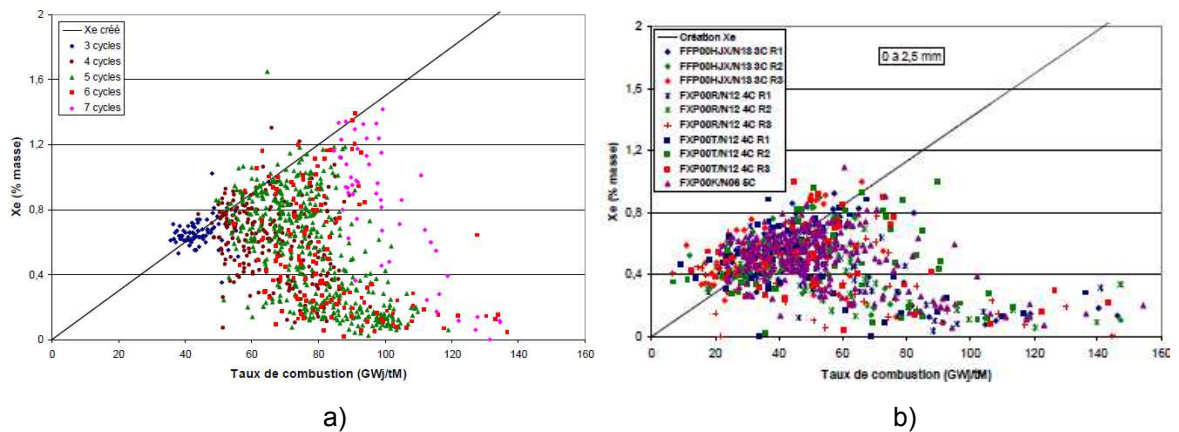


Figure 36 : Détection du Xénon en fonction du taux de combustion a) UO_2 b) MOX [Lemoine, 2009].

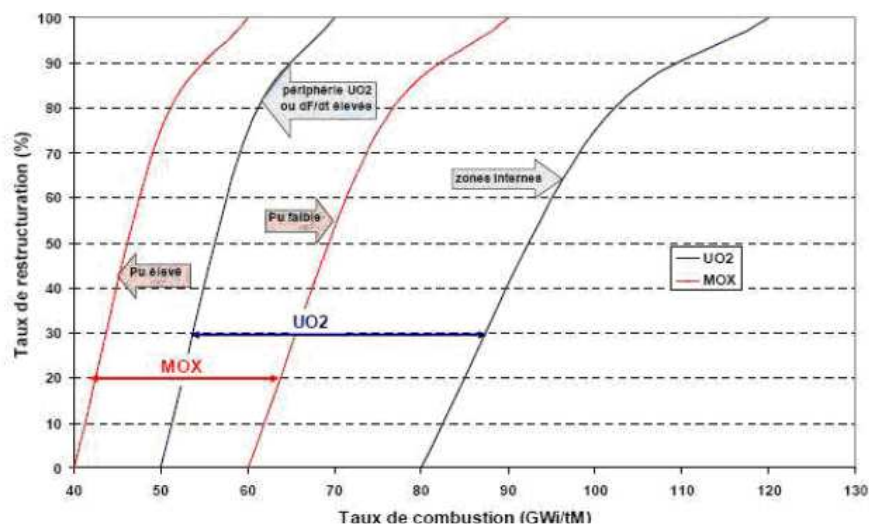


Figure 37 : Taux de restructuration en fonction du taux de combustion pour l' UO_2 et pour le MOX [Lemoine, 2009]

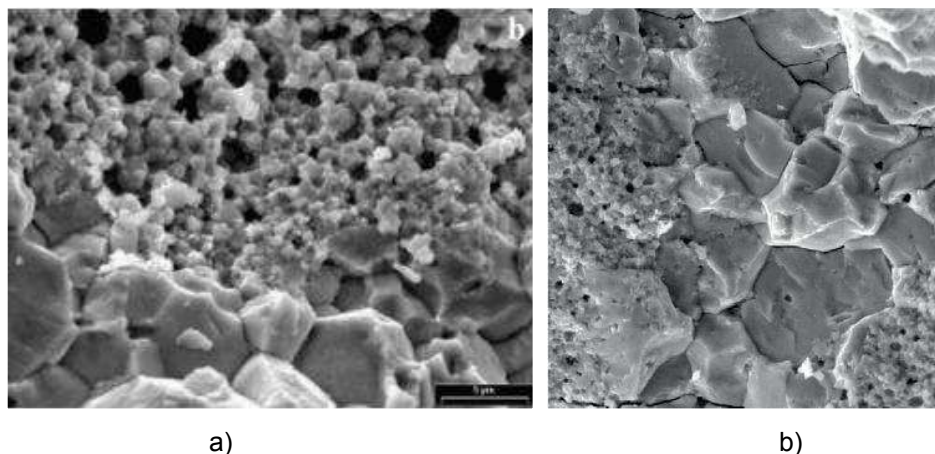


Figure 38 : Détail de la limite entre zone HBS et la structure originale pour le MOX, montrant l'absence d'une zone de transition significative a) [Noirot, 2008] b) [Baron, 2012].

Concernant la porosité et les grains, il apparaît là aussi des différences par rapport à l' UO_2 . La

Figure 39 montre la croissance de la porosité en fonction du taux de combustion, pour des combustibles à fort taux MOX et UO₂. Pour un même taux de combustion, la valeur de la porosité est toujours légèrement plus élevée pour le cas du MOX.

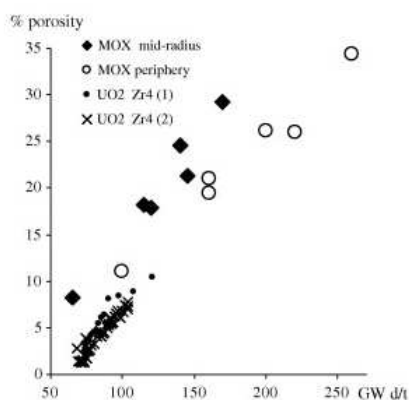


Figure 39 : Incrément de la porosité en fonction du taux de combustion local [Noirot, 2008].

Par rapport à l'évolution des bulles, il n'y a pas de changements par rapport à l'UO₂ : le nombre de bulles diminue avec le taux de combustion, avec une augmentation de la taille de bulles. Cette évolution résulte de la coalescence de ces bulles à des valeurs élevées du taux de combustion. Ces bulles ont normalement une forme sphérique. A titre d'exemple la Figure 40 illustre l'augmentation de la taille des bulles dans le centre des amas à mi rayon, en fonction du taux de combustion [Noirot, 2008].

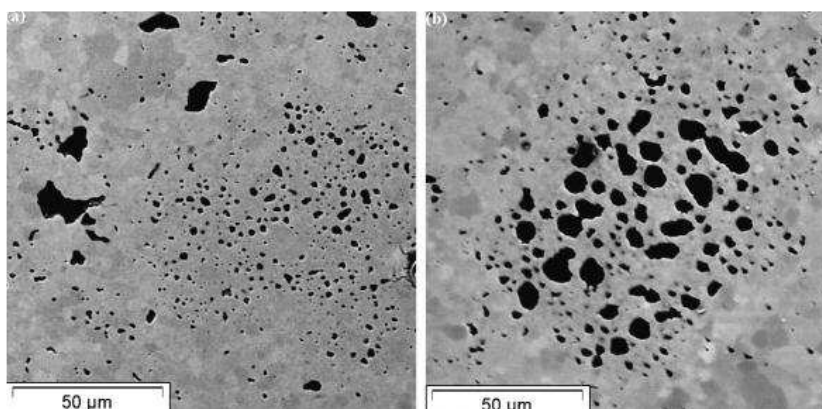


Figure 40 : Augmentation de la taille de bulles avec le taux de combustion. a) 100 GWj/t et b) 150 GWj/t, pour des positions radiales similaires (mi- rayon) [Noirot, 2008].

Par contre, la zone HBS dans les amas Pu change par rapport à la position radiale des amas Dans les amas Pu situés en périphérie, la microstructure observée est très similaire à celle du HBS dans l'UO₂, avec une porosité plus importante [Lemoine, 2009]. Nonobstant, pour les régions plus éloignées de la périphérie, les bulles deviennent encore plus grosses et moins nombreuses pour le même taux de de combustion [Struzik, 2005][Guerin, 2011], comme on peut l'observer sur la Figure 41 [Valot, 2007].

Par ailleurs, il existe également une tendance à une augmentation de la taille des bulles entre les

petits amas et les gros amas.

En ce qui concerne les grains, la taille des grains du HBS dans le MOX est sensiblement plus élevée : de l'ordre de 1 μm en périphérie, 2 à 4 μm à mi. L'absence de subdivision des grains dans les amas centraux, et la particularité des pores observés, conduisent parfois à parler de « restructuration thermique » au lieu de « restructuration HBS » [Lemoine, 2009].

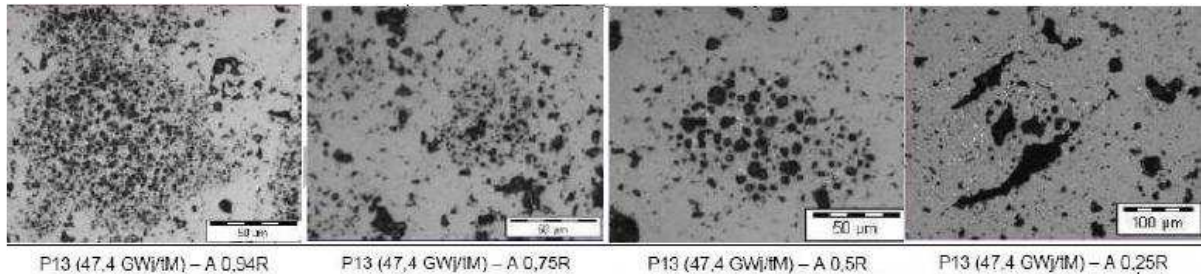


Figure 41 : Variation des bulles en fonction de la position radiale; pour un même taux de combustion moyen pastille [Valot, 2007].

Toutes ces différences ont amené certains auteurs à se demander s'il y avait un lien entre la présence de Pu et la formation du HBS. En effet, une observation importante a été faite concernant les amas U où la restructuration n'a pas lieu dans des endroits où la concentration en Pu est très faible, même si le taux d'implantation est élevé (représentée par la concentration en Nd). La Figure 42 illustre ce comportement pour un amas U dans un échantillon MOX irradié à 62 GWj/t [Noirot, 2008]. Il a été observé que dans certaines zones, même si la teneur en Nd était élevée, il n'y avait pas de restructuration (détection de Xe). La différence entre ces zones et celles restructurées était la teneur locale en Pu. Il s'agit d'un phénomène très important, qui donne des indices sur le rôle probable du Pu dans le phénomène de restructuration, au même niveau que l'effet du taux de combustion. Parmi les explications possibles, on pourrait imaginer un effet de la « densité instantanée de fissions », qui est plus élevée pour les amas Pu que pour la périphérie de l' UO_2 , mais ceci n'a pas été confirmé.

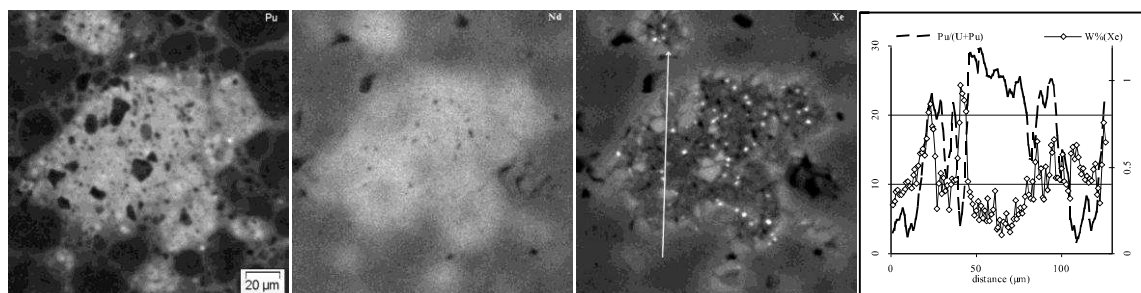


Figure 42 : Relation entre quantité de Pu, implantation et présence de HBS dans un combustible MOX irradié à 26 GwJ/t [Noirot, 2008].

b) L'effet de l'ajout initial de Cr.

L'addition initiale de chrome dans l' UO_2 (de l'ordre de 1000 ppm) entraîne des différences dans les caractéristiques physiques du matériau avant irradiation. Notamment, une croissance cristalline

plus rapide lors du frittage qui conduit à une taille des grains plus élevée que pour l'UO₂ standard (phénomène observé aussi pour un ajout d'Al [Monographies DEN, 2009]). En plus, on peut détecter de la précipitation intergranulaire de ce dopant et la modification de la viscoplasticité des pastilles. Le combustible UO₂ dopé au Cr présente, comme le MOX, des différences par rapport à la formation de la microstructure HBS.

Tout d'abord, les crayons UO₂ dopés Cr montrent un HBS plus « précoce » et étendu que les crayons non dopés [Baron, 2009]. Ensuite, les examens métallographiques effectués sur un crayon CONCERTO montrent également l'apparition d'une structure dite « pre-rim », avant la formation du HBS, à partir d'un taux d'irradiation de 41 GWj/t, et qui s'étend sur une grande largeur à forts taux. La Figure 43 illustre cela pour un crayon irradié 5 cycles. Entre la zone largement restructurée de la périphérie et la couronne intermédiaire de précipitation autour de 0,6 R, le combustible dopé a conservé ses grains, mais de larges « poches » semblent exister dans ces grains, sous forme de HBS [Baron, 2009]. Ces poches, situées principalement à l'intérieur des gros grains de ce combustible dopé, peuvent s'étendre jusqu'aux bords des grains. Leur densité de répartition diminue lorsqu'on se rapproche du centre. Elles présentent une précipitation gazeuse bien visible, ainsi que de très fins précipités métalliques, et sont entourées de nombreux défauts plans. Les attaques chimiques n'ont pas permis de déterminer avec certitude s'il existe la formation des très petits grains de HBS. On note toutefois une parfaite continuité entre la zone de restructuration très avancée de la périphérie et ces poches particulières.

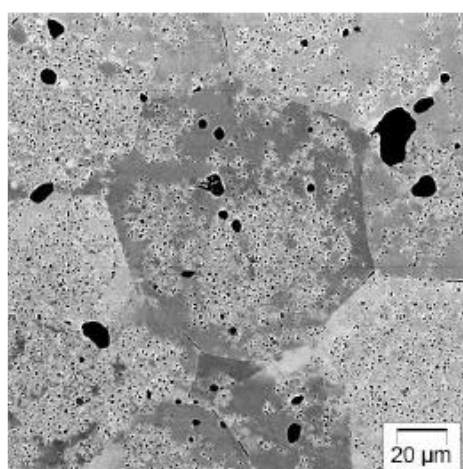


Figure 43 : Combustible CONCERTO irradié 5 cycles à 0,88 R. [Baron, 2009]

La grande taille des grains observée dans ces combustibles a conduit certains auteurs, à penser que cela a un effet contraire sur la formation du HBS : un matériau avec des grains plus gros présenterait moins de joint de grains et donc moins de HBS [Une, 2000]. Mais certains auteurs ont détecté des évidences expérimentales pour dire que l'augmentation du HBS n'est pas liée à l'effet de la taille du grain [Baron, 2009]. En conséquence, il est proposé que ce comportement puisse être relié, comme pour le cas du Plutonium, à un effet chimique.

c) L'effet de l'ajout initial de Gd.

Le Gadolinium est un des éléments pouvant être ajouté aux combustibles UO₂ avant irradiation,

avec le rôle de poison consommable [Durazzo, 2010][Pagano Jr., 2008]. Cela a comme but de contrôler la réactivité initiale du cœur du système : certains isotopes du gadolinium ont une grande section efficace de capture neutronique, qui permet de piloter l'excès initial de réactivité dû à l'enrichissement en U^{235} des combustibles REP [Pieck, 2012].

Cet élément vient s'ajouter à la liste des composés ayant un effet sur la formation de la structure à haut taux de combustion, comme cela a été démontré par Delorme via la caractérisation d'un échantillon $(U_{1-y}Gd_y)O_2$ irradié trois cycles (taux de combustion moyen de 39,2 GWj/t), obtenu par un ajout de 8 wt% de Gd_2O_3 lors de la fabrication [Delorme, 2012]. Sur la Figure 44, une image d'un détail de cet échantillon est montrée (extrême périphérie de pastille et 100 μm de la périphérie). Il peut être observé qu'en extrême périphérie, tout l'échantillon est restructuré (>70 GWj/t) mais dans la zone de transition, ils restent des zones non restructurées. Ces zones non restructurées correspondent, en effet, à un amas UO_2 sans Gd. Il a donc été démontré que le cation trivalent Gd^{3+} a un effet accélérateur de la formation du HBS.

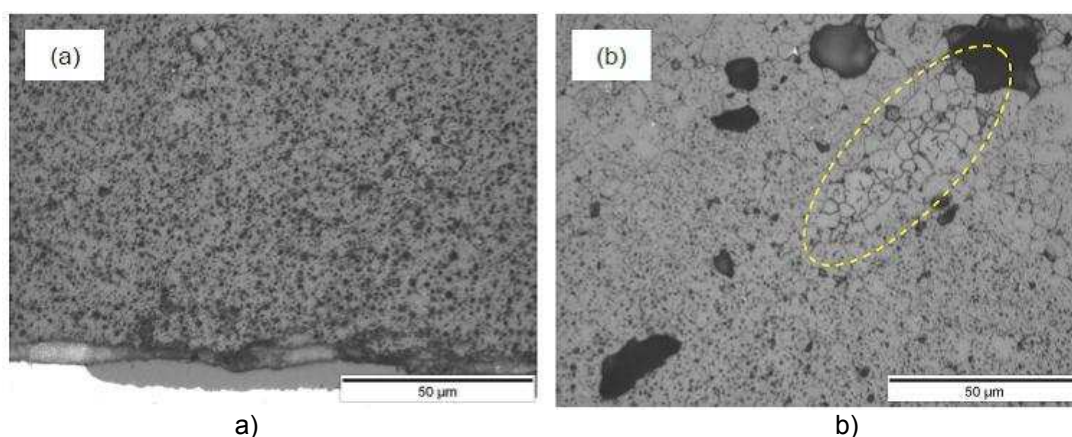


Figure 44 : Microscopie optique après traitement thermique de l'échantillon a) extrême périphérie b) zone à 100 μm périphérie d'un échantillon $(U_{1-y}Gd_y)O_2$ irradié à 39,2 GWj/t.

1.5. LE COMPORTEMENT DU RESEAU CRISTALLIN DU COMBUSTIBLE PENDANT L'IRRADIATION.

Dans le chapitre précédent nous avons présenté une des modifications structurales les plus importantes de l' UO_2 sous irradiation : la formation de la microstructure HBS. Nous avons montré que la compréhension de certains phénomènes liés à ce sujet n'est pas encore complète.

Pour essayer de répondre à ces questions, plusieurs auteurs s'appuient sur la description du réseau cristallin du combustible, par exemple sur la formation de défauts planaires ou la variation du paramètre de maille. Selon cette vision nous allons présenter dans cette section les phénomènes cristallographiques les plus importants ayant lieu dans le combustible pendant l'irradiation.

1.5.1. Généralités sur les défauts du réseau cristallin.

Au cours de l'irradiation, la structure cristalline de l' UO_2 est le siège d'une importante formation de défauts cristallins et, en conséquence, une modification de sa structure cristallographique CFC

[Monographies DEN, 2009]. Ces défauts ont pour origine principalement la forte énergie libérée lors des fissions nucléaires, l'implantation des PF, les neutrons, les pointes de fission et les rayonnements α , β , γ .

Nous allons présenter, en premier lieu, une brève synthèse des défauts cristallins qui peuvent être créés dans l' UO_2 pendant son fonctionnement en réacteur (sur la Figure 45 les principaux défauts observés sont présentés). Ces défauts peuvent être classés en deux types : les défauts intrinsèques et les défauts extrinsèques. Ces premiers sont des défauts produits sans aucune intervention d'atomes extérieurs, on les appellera tout simplement « défauts d'irradiation ». Les seconds sont ceux issus de l'incorporation d'atomes nouveaux au réseau. Dans ce contexte, ils sont appelés « défauts chimiques ».

Ensuite nous allons montrer comment chacun de ces groupes de défauts peut avoir une influence sur le matériau et aussi comment ils sont détectés lors d'une analyse cristallographique de diffraction de rayons X. On remarquera alors que, bien que beaucoup d'études aient été faites sur l'influence des défauts d'irradiation sur la forme et l'intensité des raies de diffraction, pour les défauts d'origine chimique ceci a été nettement moins analysé.

Finalement, nous allons montrer l'évolution du paramètre de maille de la structure fluorine en fonction du taux de combustion, tel que considéré aujourd'hui.

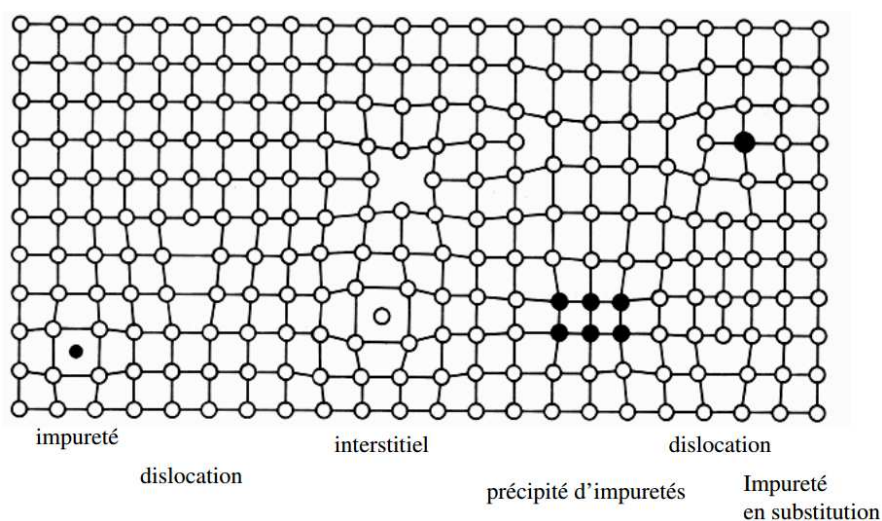


Figure 45 : Principaux défauts cristallins intrinsèques et extrinsèques [Capron, 2012]

1.5.1.1. Les défauts intrinsèques : défauts d'irradiation.

Les défauts cristallins de ce type peuvent être de dimensions 0, 1, 2 ou 3. Les plus significatifs dans le combustible irradié sont, par ordre de complexité croissante ([Wiss, 2012]) :

a) Défauts ponctuels.

Le terme « défauts ponctuels » indique que seulement un atome est impliqué dans ce défaut (dimension 0), même s'il peut avoir une influence sur les atomes voisins. Ils sont schématisés sur la Figure 46 et correspondent soit à une lacune, c'est-à-dire, une place du réseau vide ou à un auto-interstitiel, c'est-à-dire un atome du réseau ayant quitté sa position normale pour s'insérer

dans des volumes libres du réseau, entre les atomes dans des positions normales.

b) Combinaison simple de défauts ponctuels.

Les défauts ponctuels peuvent être combinés pour donner lieu à d'autres défauts, les défauts de Frenkel et Schottky par exemple. Dans le cas du défaut de Frenkel, un atome quitte un site normal dans le réseau pour occuper un site interstitiel ainsi la formation d'une lacune et d'un interstitiel ont lieu au même temps. Dans l' UO_2 on peut trouver des paires de Frenkel d'oxygène et d'uranium, même si ceux d'oxygène s'avèrent plus stable [Freyss, 2005] [Devynck, 2012][Vathonne, 2014]. Dans les défauts de Schottky, une lacune cationique apparaît en même temps qu'une lacune anionique (maintien de l'électroneutralité du système). Ces deux défauts sont représentés sur la Figure 46 b).

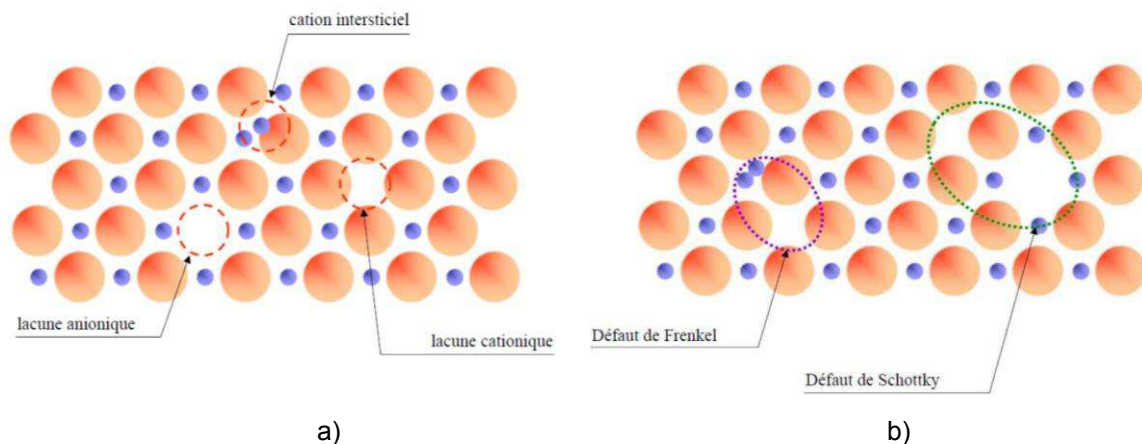


Figure 46 : Défauts ponctuels. a) lacunes et interstitiel b) Défauts de Frenkel et Schottky

c) Dislocations.

Les dislocations sont des défauts linéaires (dimension 1) correspondant à une discontinuité dans l'organisation de la structure cristalline qui affecte toute une rangée d'atomes dans un plan.

On peut en mentionner deux types : les dislocations « coin » qui consistent en l'insertion d'un demi-plan d'atomes dans un cristal (Figure 47 a), ou les dislocations « vis » qui sont définies comme un « glissement » d'un demi plan du réseau par rapport à l'autre (Figure 47 b).

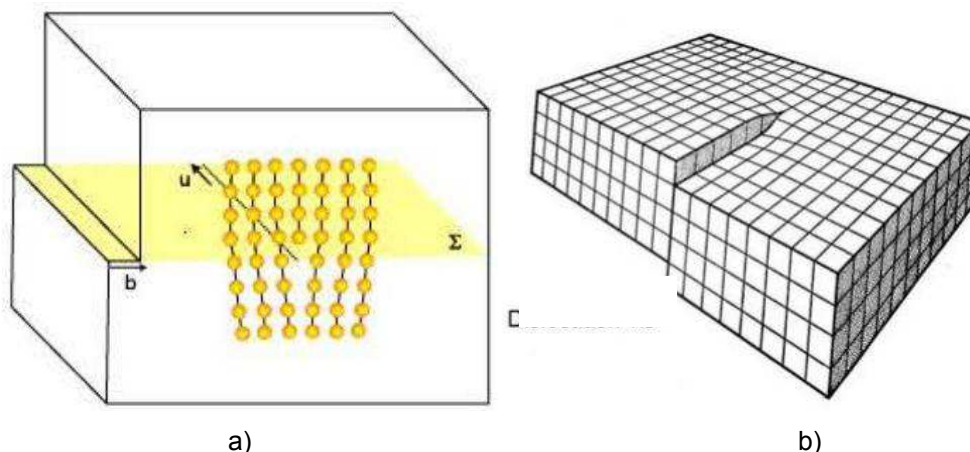


Figure 47 : Défauts linéaires a) Dislocation de coin, b) Dislocation vis.

d) Boucles de dislocations lacunaires et interstitielles.

Le rassemblement d'un grand nombre de lacunes ou d'interstitiels peut conduire à la formation de boucles de dislocations (dimension 2), qui peuvent être interstitiels, comme sur la Figure 48 a), ou lacunaires comme sur la Figure 48 b).

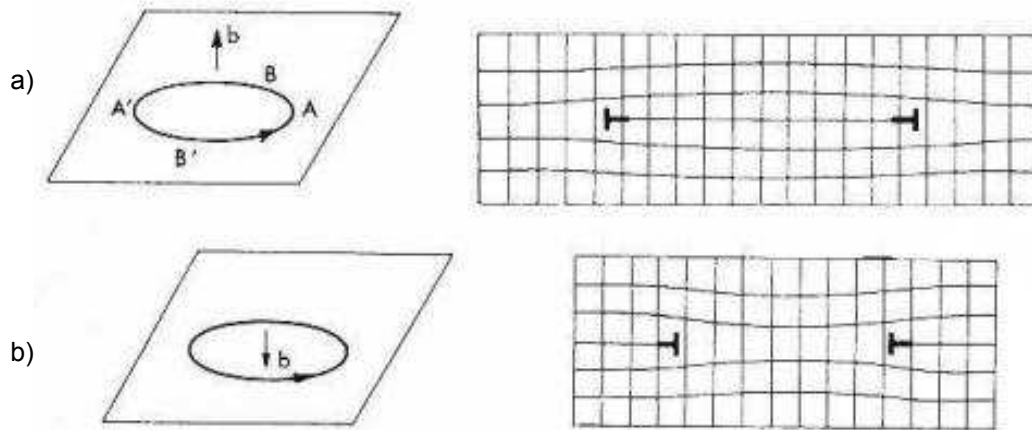


Figure 48 : Boucles de dislocation a) interstitielles et b) lacunaires.

e) Défaut d'empilement.

Il s'agit d'une modification de la séquence d'empilement des plans cristallographiques (dimension 2). Par exemple, pour une séquence ABCABCABC, le défaut mène à ABCACABC)

f) Défaut planaires.

Il s'agit dans ce cas d'un plan complet de défauts (dimension 2). La limite entre deux grains (des joints des grains) correspond dans de nombreux cas à un défaut cristallin planaire. Ces joints sont formés par un plan de dislocations entre deux cristaux d'orientation différente [Lemaignan, 2004].

g) Agrégations lacunaires.

L'accumulation de défauts ponctuels lacunaires peuvent former des boucles de dislocations comme on a vu précédemment, mais ils peuvent aussi se regrouper et donner lieu à des cavités lacunaires (défaut de dimension 3) [Lemaignan, 2004].

1.5.1.2. Les défauts « chimiques ».

Les produits de fission solubles dans l' UO_2 (Tableau 2) s'incorporent, sous forme cationique, au réseau pendant l'irradiation. Les défauts cristallographiques produits lors de l'incorporation d'un atome étranger à un réseau sont décrits brièvement ci-après.

a) Substitution atomique.

Si l'atome étranger est de taille similaire aux éléments dans le réseau, il va occuper un site normal, et va s'incorporer en tant qu'atome en substitution. C'est le cas pour les produits de fission solubles qui occupent une place d'uranium. L'incorporation de ces atomes produit une légère distorsion du réseau, mais cela peut conduire à une modification électronique et chimique de son

environnement.

b) Atome étranger en site interstitiel.

Si l'atome étranger incorporé au réseau est trop petit ou différent des atomes déjà existants dans le réseau, il va occuper un volume interstitiel. Dans ce cas, il y a une distorsion notable du réseau cristallin. Ces deux défauts sont de type ponctuel. Ils sont représentés sur la Figure 49.

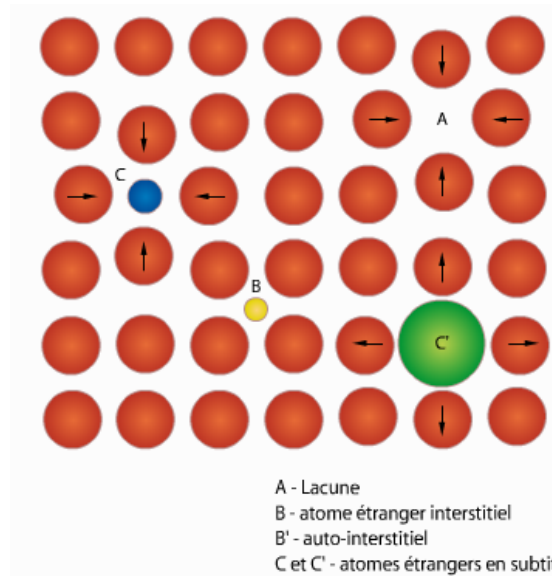


Figure 49 : Défauts ponctuels issus de l'incorporation d'un nouvel atome au réseau [Lours, 2005].

c) Agrégats.

De la même façon qu'avec les défauts intrinsèques, les atomes étrangers incorporés peuvent se rassembler pour former des « précipités », comme sur la Figure 50, et provoquer ainsi une distorsion du réseau.

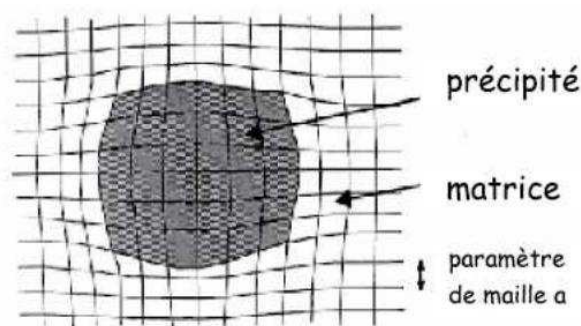


Figure 50 : Agrégat d'atomes étrangers dans un réseau cristallin.

1.5.2. Effets des défauts sur les matériaux.

Les défauts cristallographiques ont des conséquences très diverses pour le matériau. D'une façon très générale, dans le cas des défauts d'irradiation de dimension 0, 1, 2 ou 3, on peut mentionner, par exemple [Lours, 2005] :

a) Lacunes : peuvent avoir une influence sur la diffusion à l'état solide

b) Défauts de Frenkel et Schottky : influence sur la conductivité électrique

c) Dislocations : influence sur les propriétés mécaniques : ductilité, ténacité, formation de contraintes locales.

d) Défauts planaires : influences sur la ductilité, subdivision de grains.

Pour le cas des défauts physicochimiques, les possibles effets, qui sont encore à vérifier et caractériser, sont :

a) Modifications des états d'oxydation des atomes voisins :

La plupart des produits de fission possèdent l'état d'oxydation 3^+ , contrairement à l'uranium dans la fluorine, qui présente l'état 4^+ . En conséquence, si un PF cationique vient occuper un site d'uranium, il aura un excès de charges négatives. Pour conserver l'électroneutralité locale, une des options est l'oxydation des cations voisins. Ainsi, l' U^{4+} peut prendre la forme U^{5+} ou U^{6+} .

b) Modification de la stœchiométrie.

Une deuxième option pour conserver la neutralité du réseau lors de l'incorporation d'un cation 3^+ est la formation de lacunes anioniques. Comme conséquence, le système devient sous-stœchiométrique. Si, par contre, c'est un atome d'oxygène qui est incorporé au réseau dans un site interstitiel le système devient sur-stœchiométrique.

c) Modification de phases.

Si le système cristallographie UO_2 incorpore un nouvel élément, le combustible devient donc un système ternaire. Cela veut dire qu'il est inscrit dans un diagramme de phase ternaire, et en fonction de l'évolution de la quantité en PF ou même de la stœchiométrie, les phases présentes pourraient évoluer pour donner lieu à de nouvelles phases.

d) Modifications de type ordre-désordre.

Les modifications d'ordre désordre correspondent à un phénomène par lequel les atomes « changent » de place entre eux. Ceci peut donner lieu, par exemple, à l'apparition d'une nouvelle phase « désordonnée », ou aussi, dans des cas extrêmes, conduire à l'amorphisation du système [Lemaignan, 2004]. Ceci est un phénomène qui a difficilement lieu dans des cristaux ioniques (attraction coulombienne entre atomes), mais qui peut pourtant être favorisé par l'irradiation et notamment par la présence de plusieurs atomes différents [Lemaignan, 2004].

1.5.3. Identification par diffraction de rayons X des différents types de défauts.

Les modifications cristallographiques et chimiques influent sur les résultats obtenus lors d'une caractérisation par diffraction de rayons X. Ils peuvent générer des raies larges, asymétriques, ayant un paramètre de maille différent ou bien un bruit de fond plus élevé.

Concernant les défauts « intrinsèques », il y a des paramètres clés pour les identifier et on peut dire d'une manière générale que :

a) Augmentation du bruit de fond.

Une augmentation du nombre des lacunes fait diminuer l'intensité des pics et conduit aussi à une augmentation du bruit de fond du système (cf. Figure 51) situation prédite par la formule de Laue [Makinson, 2000].

b) Élargissement isotropique des pics :

Une diminution de la taille de la cristallite/ subdivision des grains produit une diminution et un élargissement isotropique des pics [Ungár, 2010].

c) Élargissement anisotropiques des pics :

Les microcontraintes produisent un élargissement anisotrope des pics [Ungár, 2010].

d) Modifications des paramètres de maille :

Les défauts planaires, par exemple les défauts d'empilement et macles, produisent des contraintes homogènes (isotropiques) dans le système. Cela se traduit par un déplacement des angles de diffraction : modification du paramètre de maille [Ungár, 2007].

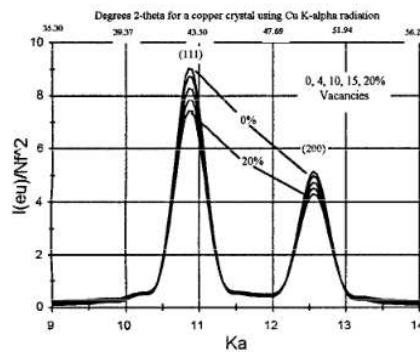


Figure 51 : Simulation des effets des lacunes sur le bruit de fond lors d'une analyse DRX [Makinson, 2000].

Concernant l'effet des dopants dans l' UO_2 , le plus connu aujourd'hui est la modification de la valeur du paramètre de maille. L'incorporation d'un produit de fission dans le réseau produit une modification dans le paramètre de maille du réseau fluorine, à cause des différences entre les rayons ioniques de ces cations et de l'uranium dans ses différents états d'oxydation. Cette variation de paramètre de maille dans un combustible stœchiométrique, est donnée par l'expression suivante [Ohmichi, 1981]:

$$a = \frac{4}{\sqrt{3}}(\bar{r}_c + \bar{r}_a) = \frac{4}{\sqrt{3}}\left(\sum_i X_{c_i} r_{c_i} + \sum_i X_{a_i} r_{a_i}\right)$$

a = Paramètre de maille

X_{i_i} = Fraction ionique de chaque anion ou cation dans le réseau cationique ou anionique.

r_{i_i} = Rayon atomique de chaque anion ou cation.

Dans la plupart des cas, sauf pour le La, les paramètres de maille diminuent avec la teneur en dopants, comme on peut voir sur la Figure 52. Ceci est très probablement dû au fait de que le La

est le seul à avoir un rayon ionique plus grand que celui du U^{4+} .

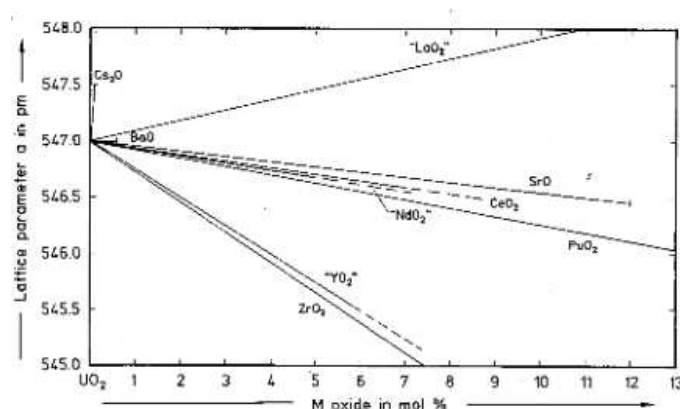


Figure 52 : Variation du paramètre de maille « a » de l' $(U_{1-y}M_y)O_2$ en fonction de la teneur en dopant [Kleykamp, 1993].

Les variations de composition chimique d'un système peuvent avoir également un effet sur la forme des raies de diffraction (par exemple l'effet de l'agitation thermique des atomes). A ce jour, un des seuls moyens de discriminer ses effets est la méthode Rietveld.

Le Tableau 6 résume les effets des défauts cristallins sur les diffractogrammes [Ungár, 2009].

Table 1. Correlations between peak profile features, i.e. broadening, shifts, asymmetries or shape, and the different microstructure elements.

Peak Profile Features // // Microstructure Properties	Peak Shift	Peak Broadening	Peak Asymmetry	Anisotropic Peak Broadening	Peak Shape
Dislocations		+	+	+	+
Stacking Faults	+	+	+	+	+
Twinning		+	+	+	+
Microstresses		+			
Long-Range Internal Stresses or Stress Gradients	+		+	+	
Grain Boundaries	+	+			
Sub-Boundaries	+	+			
Internal Stresses	+				
Coherency Strains	+	+	+	+	
Chemical Heterogeneities or Chemical Gradients	+	+	+		
Point Defects					+
Precipitates and Inclusions	+		+		+
Crystallite or Grain Smallness or Subgrains		+		+	+

Tableau 6 : Corrélations entre les différents défauts cristallins et le profil de diffraction X [Ungár, 2009].

1.5.4. L'évolution globale du réseau cristallin en fonction du taux de combustion.

Dans le combustible irradié tous les effets précédents se combinent de façon complexe : l'évolution du paramètre de maille en fonction du taux de combustion en est une parfaite illustration.

Sur la Figure 53, on peut observer une revue de toutes les mesures expérimentales de paramètre de maille de combustible irradié de la littérature. Pour guider le lecteur dans la compréhension de ces phénomènes, le graphique de la Figure 53 est divisé en quatre secteurs A, B, C et D.

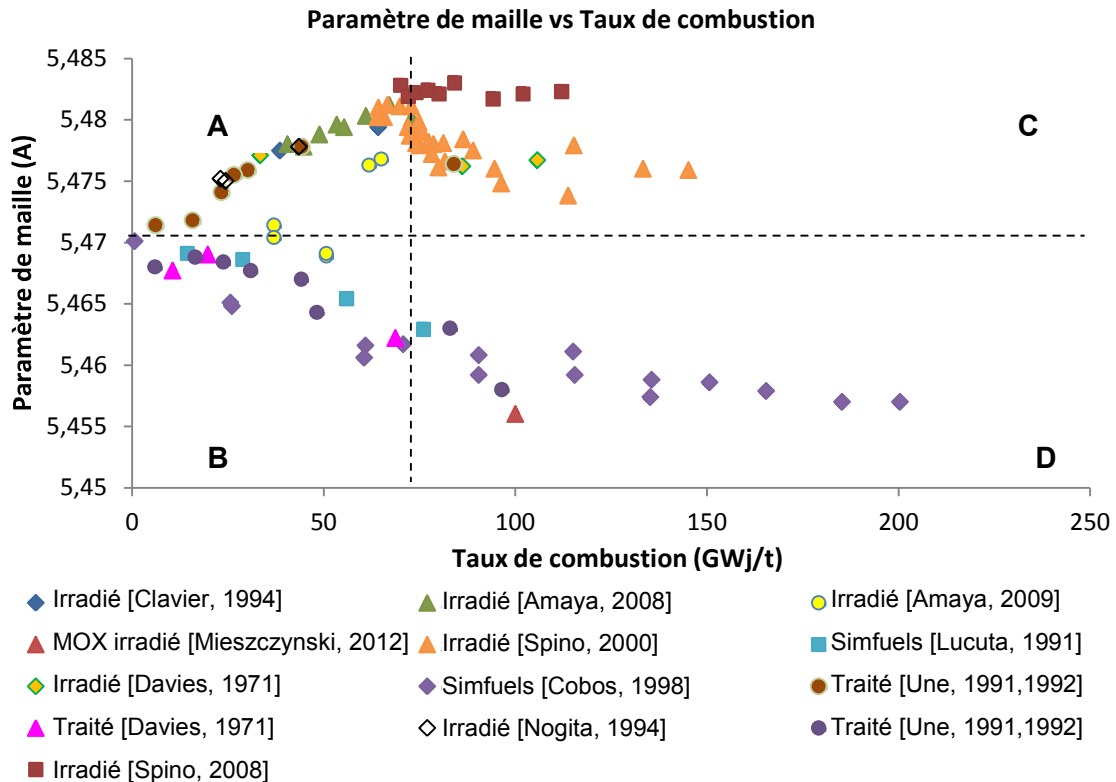


Figure 53 : Revue de la littérature, évolution du paramètre de maille avec le taux de combustion.

Le premier secteur « A », correspond à l'évolution du combustible pendant l'irradiation et avant la formation du RIM. Dans ces cas il existe une augmentation continue du paramètre de maille avec le taux de combustion. Ceci est attribué à l'accumulation des défauts d'irradiation dans la maille, qui semble donc être un effet plus important que la capacité des PF à faire diminuer le paramètre de maille, comme nous l'avons mentionné précédemment.

Le groupe « B » correspond à des échantillons SIMFUELS ou traités thermiquement après l'irradiation. La fabrication d'échantillons SIMFUELS ou le recuit des échantillons irradiés permet de séparer les effets « chimiques » des effets dus aux défauts d'irradiation. Ainsi, on identifie de façon nette l'évolution des paramètres due seulement à la présence des PF. La première option consiste en la préparation de céramiques dans lesquelles sont incorporés des éléments parmi ceux produits lors de la fission. Avec cette méthode, la position des atomes dans le réseau peut éventuellement différer par rapport à la pastille irradiée (limitation de cette méthode). La deuxième consiste à faire subir au combustible irradié un traitement thermique. Si un combustible UO_2 (toujours parlant des pastilles non restructurés) avec un taux de combustion déterminé est soumis à un transitoire de température, son paramètre de maille diminue [Nakae, 1978]. Cette contraction est due au rétablissement de la structure, suite à la disparition des défauts ponctuels. Toutes les modifications cristallines restant après le TT ne sont dues qu'à l'effet de dissolution des produits de fission et actinides dans la matrice (mais le recuit peut également avoir une influence sur la position des atomes dans le réseau). La Figure 54 montre un exemple de l'évolution du paramètre de maille avec la température, pour le cas d'un combustible irradié à faible taux de combustion [Nakae, 1978]. On peut conclure d'après la Figure 53 que pour ce type d'échantillons il existe une

diminution quasi linéaire du paramètre de maille avec le taux de combustion.

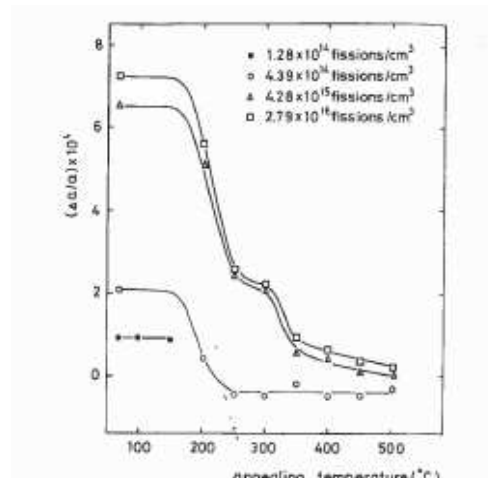


Figure 54: Variation des paramètres de maille au cours d'une montée en température pour des échantillons irradiés [Nakae, 1978].

Les secteurs « C » et « D » correspondent à l'évolution du système après formation du RIM. Malheureusement, à très fort taux de combustion, il y a moins de données disponibles dans la littérature, surtout pour des taux de combustions supérieurs à 120 GWj/t ou pour des échantillons traités thermiquement.

Dans le secteur « C » on observe l'évolution des paramètres de maille après la formation du HBS, sans recuit. Sur la base de mesures faites par Spino [Spino, 2000], il avait été considéré qu'après formation du HBS, il avait une diminution très brusque des paramètres de maille, et ensuite une stabilisation, comme montré sur la Figure 55. Néanmoins, des données plus récentes, montrent que cette évolution n'est pas toujours suivie, comme c'est le cas des combustibles BR3.

Finalement, le secteur « D » correspondrait aux échantillons traités thermiquement ou SIMFUELS simulant le HBS. Mais il existe très peu de données, autres que des SIMFUELS, pour en tirer des conclusions.

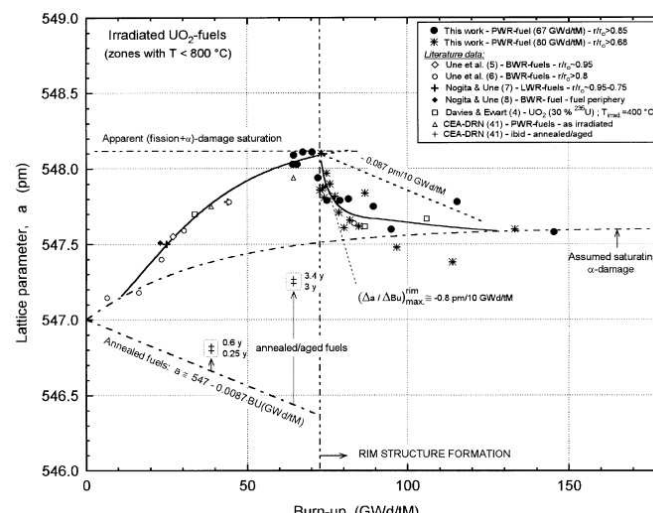


Figure 55 : Description traditionnellement considérée pour le paramètre de maille du combustible irradié [Spino, 2000].

1.6. OBJECTIFS DE LA THESE ET METHODOLOGIE DE TRAVAIL ADOPTEE.

1.6.1. Objectifs

Au cours des paragraphes précédents, l'importance des modifications ayant lieu dans le combustible irradié, notamment l'apparition des structures à haut taux de combustion, a été soulignée. Les principales caractéristiques de cette microstructure ainsi que les conséquences pour le fonctionnement du combustible ont été décrites.

Il a aussi été montré que, dans le combustible sous irradiation, il existe un grand nombre de modifications du réseau cristallin qui peuvent expliquer certains des comportements observés pour la céramique UO_2 . Ces phénomènes peuvent être dus aux « défauts d'irradiation » (défauts intrinsèques du réseau), ou bien aux « défauts chimiques » (incorporation de nouveaux atomes au réseau).

Plusieurs auteurs s'appuient sur la présence des défauts d'irradiation (lacunes atomiques, clusters, dislocations) pour expliquer certains des phénomènes observés dans les HBS. Ainsi, par exemple, le mécanisme de formation pourrait être expliqué par une saturation et une transformation de ces défauts ponctuels [Rondinella, 2010], l'évolution de la structure lors d'un transitoire thermique peut être interprétée par un recuit de défauts en température [Nakae, 1978], et les modifications dans la conductivité thermique par une diminution du nombre de ces défauts (cf. Tableau 5).

Néanmoins, l'effet de l'incorporation des produits de fission dans le réseau cristallographique a été peu étudié et quasi négligé au moment d'expliquer les évolutions observées dans les combustibles lors de l'irradiation. Et pourtant, ces incorporations peuvent produire des modifications non négligeables dans le réseau cristallin, comme le changement des états d'oxydations des atomes ou des changements de phase. En plus, dans une structure à haut taux de combustion, le pourcentage des produits de fission solubles et noyaux lourds dans la fluorine commence à être significatif, supérieur à 4 wt% pour un combustible irradié à 100 GWj/t, par exemple.

En conséquence, nous avons décidé qu'il était important d'aller plus loin en ce sens et de caractériser en détail l'effet de l'incorporation des éléments cationiques dans le combustible. Notamment, on s'intéresse à évaluer ce qui se passe à fort taux de combustion, car c'est là où la teneur en ces éléments est la plus forte.

L'objectif de cette thèse est d'étudier les effets de l'incorporation des cations trivalents dans les combustibles oxydes à fort taux de combustion.

1.6.2. Méthodologie

Il est difficile d'étudier les effets chimiques dans un matériau irradié, car il est compliqué de les discriminer des effets issus des défauts d'irradiation. C'est pourquoi la première partie de cette thèse est consacrée à l'étude de matériaux modèles qui simulent le combustible à fort taux de combustion, mais qui n'ont pas été irradiés (donc sans dégâts d'irradiation) pour avoir des résultats de référence, et ensuite la deuxième partie est dédiée à l'étude globale des structures à haut taux

de combustion, (donc les deux types de défauts sont présents).

Pour relier ces deux phénomènes et pouvoir en tirer des conclusions pertinentes, on adopte une méthodologie par étapes de complexité croissante représentée sur la Figure 56.

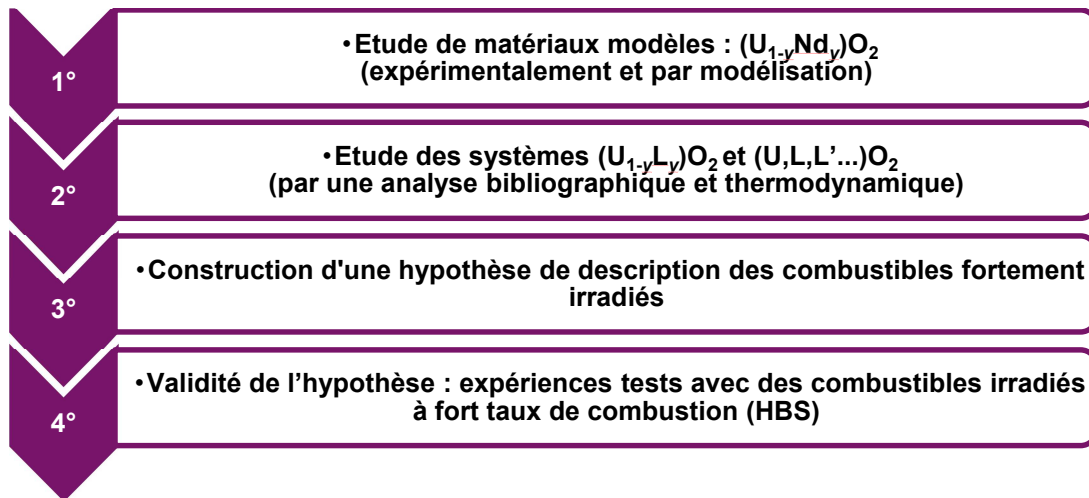


Figure 56 : Méthodologie de travail adoptée : démarche pas étapes de complexité croissante.

Le travail consiste tout d'abord à utiliser des matériaux simulant la structure cristallographique du combustible à fort taux de combustion. Pour ce faire, nous avons choisi l'utilisation de céramiques UO_2 dopés en Nd à différentes concentrations $(U_{1-y}Nd_y)O_2$ pour simuler la matrice cristallographique du combustible irradié. Ce choix a été fait car le Nd est le produit de fission soluble le plus abondant. De plus, du fait de la similarité des propriétés du Nd avec celles de ses composés « voisins » dans la table périodique (rayon atomique, état d'oxydation..) cet élément peut être capable de représenter l'ensemble des PF présents dans la matrice. Les céramiques $(U_{1-y}Nd_y)O_2$ ont été fabriquées dans une gamme de concentration en Nd qui va $y_{Nd}=0,03$ à $y_{Nd}=0,28$. A ce stade une double approche a été mise en place : i) une approche expérimentale avec une description de la lacune de miscibilité par DRX et ii) modélisation du ternaire U-Nd-O par la méthode CALPHAD.

Deuxièmement, nous avons étudié l'existence d'autres systèmes U-L-O contenant une lacune de miscibilité (étude bibliographique). Egalement, afin de nous rapprocher du combustible irradié, nous avons évalué par une approche thermodynamique qualitative, la présence possible d'une lacune de miscibilité dans des systèmes quaternaires contenant des éléments susceptibles de produire une démixtion dans l' UO_2 .

Troisièmement, les résultats obtenus lors de la caractérisation du ternaire U- Nd-O et de l'analyse d'autres systèmes U-L-O ont été utilisés pour formuler une hypothèse de description des combustibles irradiés. Pour que cette transposition soit cohérente, nous avons décrit la structure cristallographique du combustible irradié comme un système pseudo-ternaire $(U,L^{3+/4+})O_2$, où $L^{3+/4+}$ correspond aux produits de fission lanthanides ainsi qu'aux noyaux lourds.

Finalement, nous avons réalisé des expériences tests sur des combustibles irradiés, pour évaluer l'hypothèse préalablement formulée.



Chapitre Deux : ETUDE DES MATERIAUX MODELES

2. ETUDE DES MATERIAUX MODELES (U_{1-y}Nd_y)O₂.....	63
2.1. Introduction	63
2.2. Les matériaux modèles (U _{1-y} Nd _y)O ₂	63
2.3. Le système (U _{1-y} Nd _y)O ₂ , solution solide unique ?	64
2.3.1. Fabrication des échantillons	64
2.3.2. Caractérisation. Analyses MEB et DRX.	65
2.3.3. Interprétation des résultats. Formulation d'hypothèse. Définition du concept de lacune de miscibilité.	67
2.4. Confirmation de l'existence de la lacune de miscibilité dans le système (U _{1-y} Nd _y)O ₂	69
2.4.1. Procédure et échantillons.....	70
2.4.2. Résultats.....	71
2.5. Caractérisation de la lacune de miscibilité	74
2.5.1. Caractérisation expérimentale.....	75
2.5.1.1. Méthode	75
2.5.1.2. Première étape : analyse par rayons X et affinement Rietveld.....	77
2.5.1.3. Deuxième étape : application du modèle ionique.	80
2.5.1.4. Résultats : diagramme de phases ternaire U-Nd-O	83
2.5.2. Evolution du système dans le temps.....	84
2.5.3. Caractérisation théorique : modélisation thermodynamique par la méthode CALPHAD.	84
2.5.3.1. Le modèle thermodynamique adopté. Equations.	85
2.5.3.2. Résultats : diagrammes de phases binaires U-Nd et Nd-O.	90
2.5.3.3. Résultats : diagramme de phases ternaire U-Nd-O.....	93
2.6. Expériences complémentaires : influence des conditions de fabrication dans l'apparition de la lacune.	98
2.6.1. Traitements thermiques sur le four DURANCE.....	99
2.1. Conclusion.	100

2. ETUDE DES MATERIAUX MODELES ($U_{1-y}Nd_y$)O₂

2.1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous allons présenter les résultats obtenus lors de la caractérisation cristallographique du système ($U_{1-y}Nd_y$)O₂. Ces résultats s'articulent autour de l'hypothèse d'une lacune de miscibilité dans ce système, qui apporte une nouvelle perspective d'analyse par rapport à la littérature, où le Nd est considéré comme entièrement soluble dans l'UO₂.

Après la description de nos échantillons, nous montrerons l'existence d'une lacune de miscibilité dans le ternaire U-Nd-O. Ensuite, le travail de caractérisation de cette lacune de miscibilité sera détaillé, avec pour but principal l'obtention de la valeur des conodes, qui déterminent l'extension d'une lacune de miscibilité. Cette caractérisation a été menée par une double approche. La première consiste en l'étude expérimentale par DRX et MEB, avec l'utilisation d'un modèle ionique pour l'étude de l'évolution des paramètres de maille. La seconde consiste en la modélisation thermodynamique, par la méthode CALPHAD, du système ternaire U-Nd-O. Finalement, on discutera les données de la littérature, en s'appuyant sur des expériences complémentaires réalisées sur le four DURANCE, ainsi que sur les conclusions obtenues avec la modélisation du système.

2.2. LES MATÉRIAUX MODÈLES ($U_{1-y}Nd_y$)O₂

Comme nous l'avons expliqué dans le chapitre précédent, nous avons choisi le dioxyde d'uranium dopé en néodyme ($U_{1-y}Nd_y$)O₂ pour simuler la structure cristallographique des combustibles irradiés à fort taux de combustion. Le néodyme est le produit de fission le plus abondant parmi ceux qui s'incorporent au réseau cristallographique lors de la fission nucléaire [Bailly, 1996], et de plus, il peut être considéré comme représentatif des autres produits de fission lanthanides présents dans le réseau.

D'un point de vue cristallographique, l'UO_{2+/-x} est une structure de type cubique à faces centrées CFC, avec une maille primitive où tous les angles α , β et γ sont égaux à 90°, et les paramètres de maille a , b et c sont égaux entre eux [Gravereau, 2012]. Pour les composés ($U_{1-y}Nd_y$)O₂ on considère généralement que les atomes d'uranium et de néodyme occupent le site (0,0,0) de cette maille et les atomes d'oxygène occupent le site (1/4,1/4,1/4) comme montré sur la Figure 57.

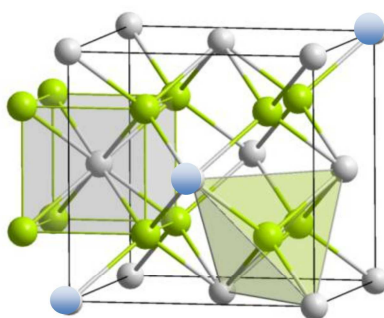


Figure 57 : Système cristallographique ($U_{1-y}Nd_y$)O₂. Vert : U, bleu : Nd, gris : O.

Il est important de préciser que dans le réseau fluorine de l'(U_{1-y}Nd_y)O₂ on considère généralement que tous les éléments sont présents sous forme ionique. Ainsi, on considère l'O²⁻, du Nd³⁺, et du U⁴⁺ et U⁵⁺ (et éventuellement l'U⁶⁺). Ceci conduit à une solution solide plus complexe que, par exemple, une éventuelle solution solide (Th_{1-y}Nd_y)O₂, puisque le Th présente un seul état d'oxydation égal à celui du Nd (3+). Nous verrons plus tard dans ce chapitre les mécanismes qui peuvent avoir lieu dans les matériaux modèles pour réaliser la compensation de charges des ions mentionnées.

2.3. LE SYSTEME (U_{1-y}Nd_y)O₂, SOLUTION SOLIDE UNIQUE ?

Le système (U_{1-y}Nd_y)O₂ est traditionnellement considéré comme une solution solide de substitution pour une teneur en Nd allant jusqu'à y≈0,24 [Kleykamp, 1985] [Boroujerdi, 1971] [Mohammed, 1991]. Or, certaines observations expérimentales, obtenues au cours des dernières années, ont montré de céramiques dopées en Nd contenant deux phases de type fluorine au lieu d'une seule. Ce phénomène a été rapporté la première fois (dans la littérature ouverte) par Ohmichi [Ohmichi, 1981], et ensuite étudié de façon plus détaillée par Mathieu Marcet [Marcet, 2010]. On trouvera ci-dessous, une brève description des résultats de Marcet, ainsi que certains de nos résultats préliminaires qui constituent le point de départ de ce chapitre.

2.3.1. Fabrication des échantillons

Les échantillons étudiés sont des pastilles (U_{1-y}Nd_y)O₂, ayant des teneurs en Nd entre 1,7 wt% et 17,15 wt % de Nd, préparés dans le cadre de la thèse de Matthieu Marcet (Tableau 7) [Marcet, 2010]. Ils ont été fabriqués au laboratoire Bernard François (LBF) à Cadarache par la méthode de métallurgie de poudres, qui correspond à la procédure la plus utilisée au sein du laboratoire pour la fabrication de pastilles d'UO₂. La procédure consiste en un cobroyage de poudres d'UO₂ et Nd₂O₃, suivi par un pressage uniaxial et finalement un frittage sous atmosphère contenant 5% H₂, à 1400°C ou 1700 °C. Ce procédé est décrit sur la Figure 58.

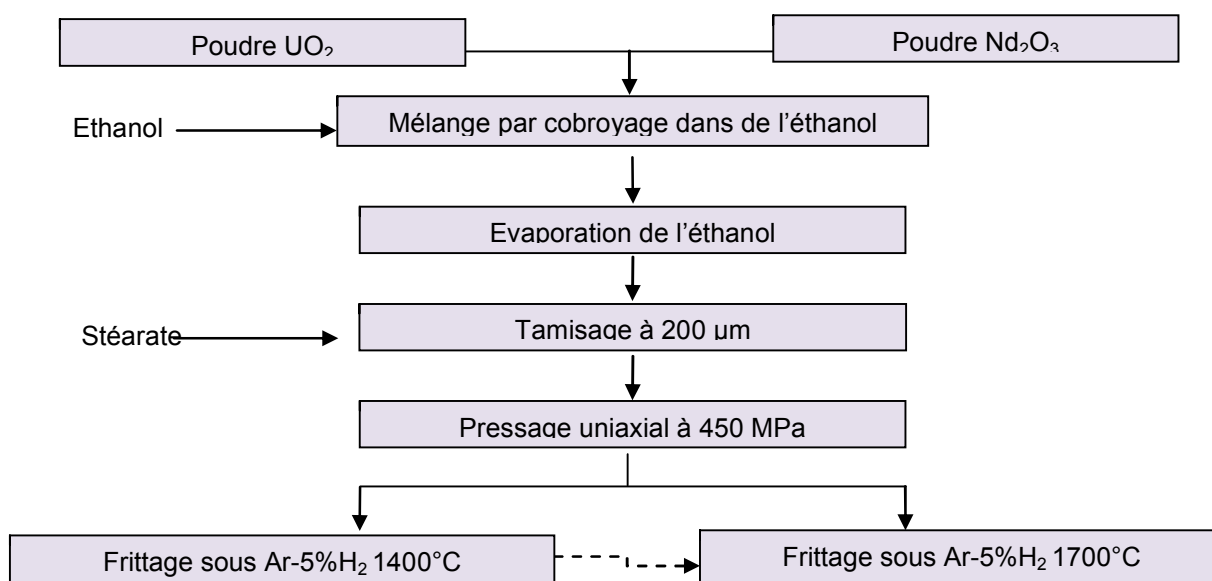


Figure 58 : Procède de fabrication des échantillons (U_{1-y}Nd_y)O₂

Nom	Echantillon	Teneur massique en Nd (Nd wt%)
A	$(U_{0,97}Nd_{0,03})O_2$	1,71
B	$(U_{0,91}Nd_{0,09})O_2$	5,14
C	$(U_{0,87}Nd_{0,13})O_2$	7,80
D	$(U_{0,72}Nd_{0,28})O_2$	17,15

Tableau 7 : Liste des échantillons $(U_{1-y}Nd_y)O_2$

2.3.2. Caractérisation. Analyses MEB et DRX.

Les échantillons $(U_{1-y}Nd_y)O_2$ ont été caractérisés par MEB- EDS et DRX, au laboratoire LBF, à Cadarache, à température ambiante.

La caractérisation EDS a été réalisée à l'aide d'un équipement MEB, SEM XL-30 ESEM6 FEG, utilisant un détecteur BSE (Back scattered electron) à 15 kV avec un grandissement de 8000. La caractérisation DRX a été menée à l'aide d'un équipement avec un montage Bragg Bentano θ - θ Advanced X-Ray diffractomètre équipé d'un détecteur Lynx Eye, le rayonnement X provenant d'une source en cuivre ($K\alpha_1+K\alpha_2$).

L'image optique de la Figure 59, de l'échantillon $(U_{0,91}Nd_{0,09})O_2$ fritté à 1400°C, montre que l'échantillon n'est pas homogène : on observe en plus des pores, très sombres, deux zones de teintes différentes. Les images MEB de la Figure 60 montrent l'échantillon à plus forte teneur en Nd $(U_{0,72}Nd_{0,28})O_2$ frittés à deux températures différentes. L'image de celui fritté à 1700°C semble reproduire le comportement de la Figure 59, à plus grosse échelle, mais l'image de l'échantillon fritté à 1400° C montre qu'il y a probablement subi un frittage incomplet.

Les résultats obtenus lors de la réalisation des cartographies EDS en Nd pour les échantillons A, B et C sont montrés sur la Figure 61. On observe différents comportements. Pour l'échantillon A de faible teneur en Nd, la distribution de Nd dans le solide semble homogène. Pour l'échantillon B, on commence à voir des zones un peu moins enrichies en Nd que d'autres. Et pour l'échantillon C, la présence de deux zones différemment enrichies en Nd devient évidente. De plus, on observe dans ce cas que les zones plus enrichies en Nd semblent avoir la forme de fines « lamelles », restant en accord avec l'image de la Figure 59 également. Malheureusement, ces lamelles fines rendent compliquée l'analyse quantitative par EDS.

Les résultats de la caractérisation par diffraction de rayons X de ces échantillons sont montrés sur la Figure 62 pour la plage angulaire 75-80 ° (2θ). Nous pouvons observer, d'abord, que pour les systèmes contenant une teneur en Nd faible (A et B), les raies de diffraction observées sont caractéristiques d'une solution solide de type CFC. Néanmoins, pour des teneurs en Nd supérieures à 6 %, un « épaulement » apparaît dans toutes les raies correspondant à la phase CFC, avec un élargissement significatif de ces raies. Ceci correspond à l'apparition d'une deuxième phase de type CFC dans ces échantillons de paramètre de maille similaire. Dans le paragraphe suivant nous présentons une hypothèse d'explication de ces résultats.

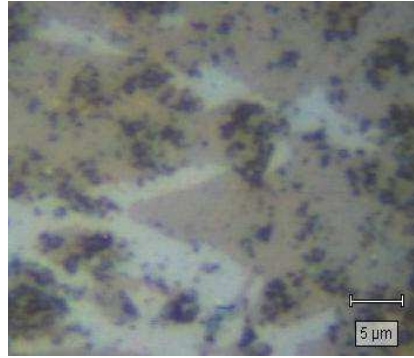


Figure 59 : Image optique de l'échantillon B (5,14 wt%) fritté à 1400°C.

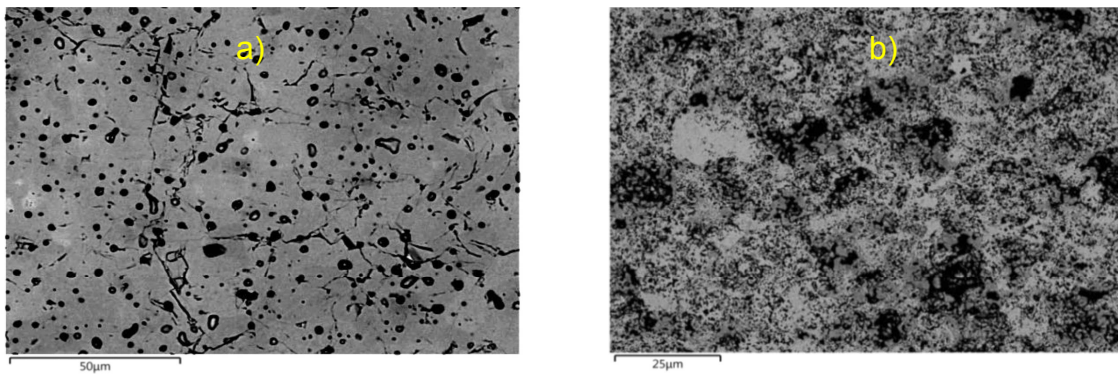


Figure 60 : Images optique des échantillons D (17,15 wt%), a) fritté à 1700°C, b) fritté à 1400°C.

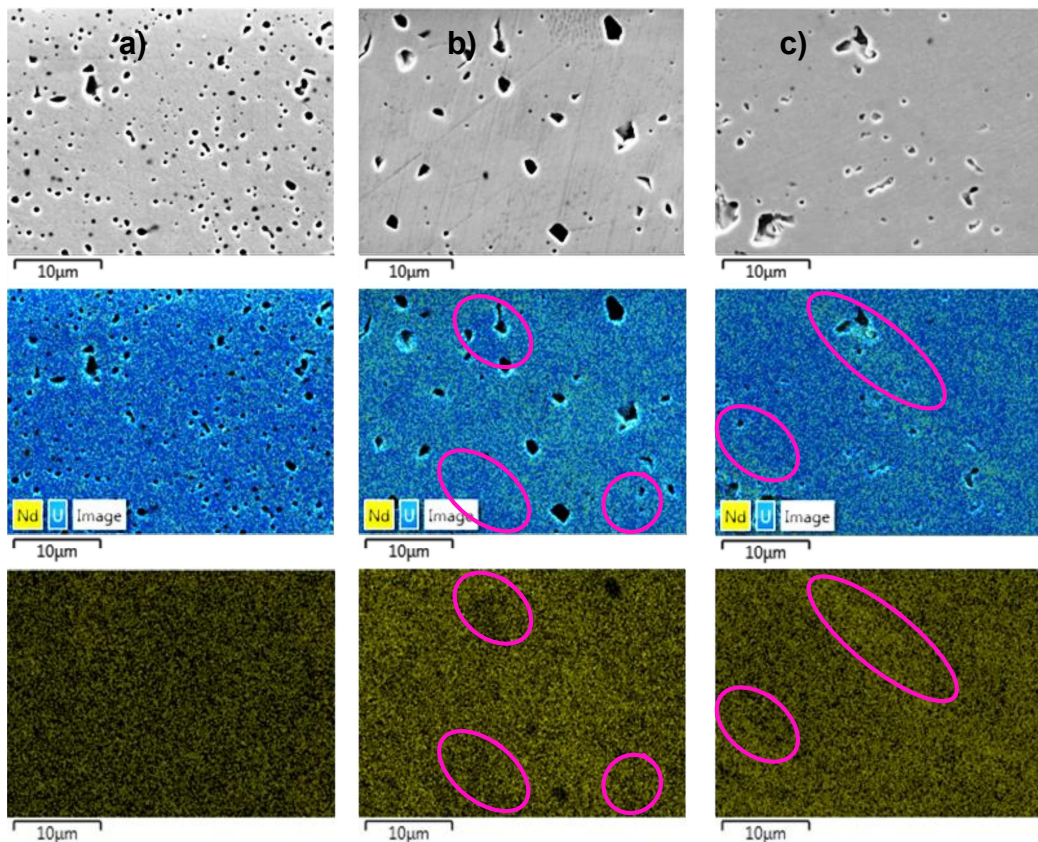


Figure 61 : Cartographie EDS en Nd des échantillons frittés à 1700°C, a) 1,71 wt% , b) 5,14 wt%,
c) 7,80 wt%.

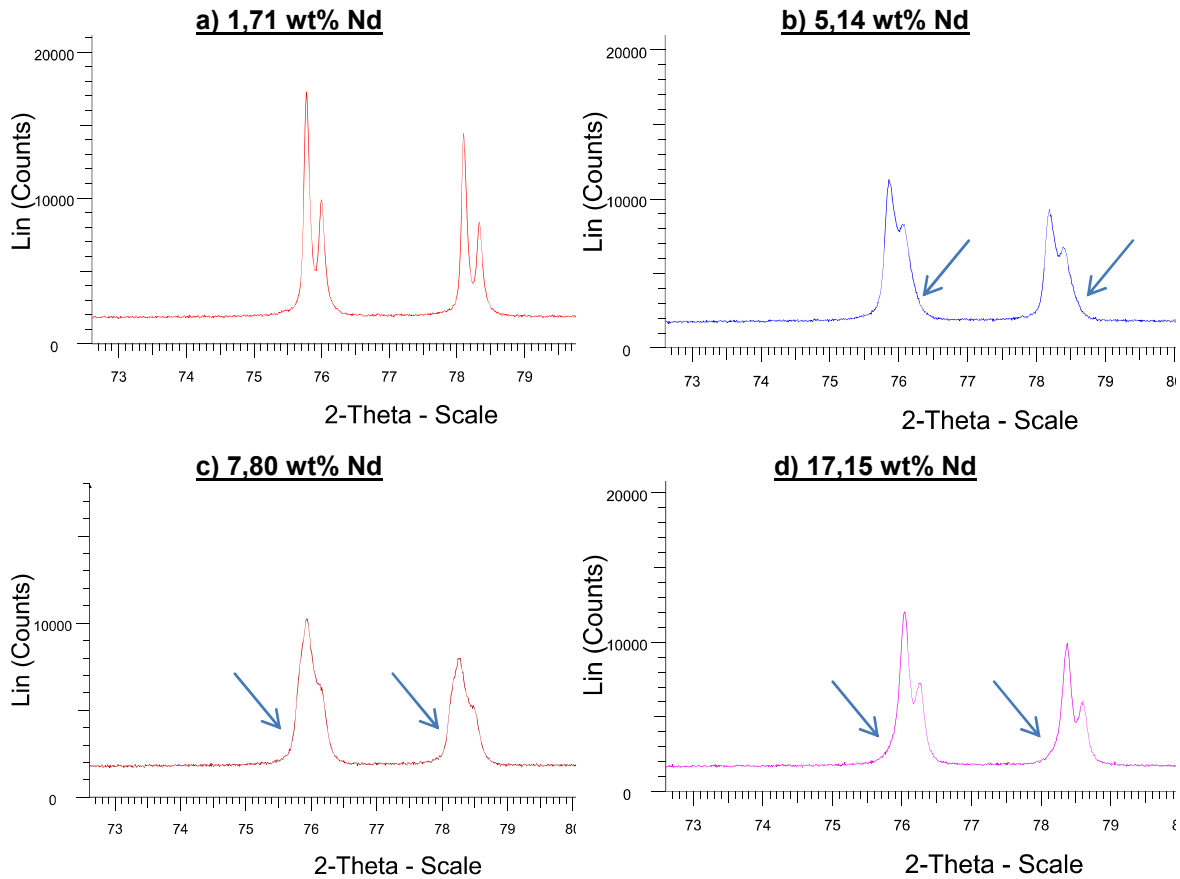


Figure 62 : Détail des diffractogrammes de rayons X des échantillons entre 1,71 et 17,15 wt% en Nd

2.3.3. Interprétation des résultats. Formulation d'hypothèse. Définition du concept de lacune de miscibilité.

Dans les échantillons B, C et D nous avons observé deux phases présentant la même structure cristallographique (CFC) mais différentes compositions (différents paramètres de maille). Cela a déjà été observé et caractérisé pour d'autres systèmes proches comme l' $(U_{1-y}Pu_y)O_2$ [Sari, 1970] ou l' $(U_{1-y}Ce_y)O_2$ [Lorenzelli, 1980] (cf. Chapitre 3). Dans ces cas, l'observation de deux phases CFC est la conséquence d'une lacune de miscibilité dans le système.

En conséquence, nous formulons l'hypothèse que les deux phases observées dans $(U_{1-y}Nd_y)O_2$ pourraient être la conséquence de la formation d'une lacune de miscibilité dans le système ternaire uranium-néodyme-oxygène.

Définition d'une lacune de miscibilité.

Une lacune de miscibilité dans un solide représente un cas de solubilité partielle entre deux (ou plusieurs) composés. Ces composés, au moment du mélange, au lieu de former une solution solide de structure cristalline α , forment deux phases cristallines de même structure cristallographique (α_1 et α_2), mais de compositions différentes [Mercier, 1999].

Ce phénomène peut-être expliqué par l'évolution de l'énergie libre de Gibbs de mélange d'un solide en fonction de la composition d'un système. A pression et température données, la

composition de l'équilibre thermodynamique est donnée par le minimum de l'énergie de Gibbs de mélange, qui peut être définie, pour une solution de type régulière, par [Saunders, 1998] :

$$G_{mix} = G_{mix}^{ideal} + G_{mix}^{xs}$$

$$G_{mix}^{ideal} = RT (x_a \log_e x_b + x_b \log_e x_a)$$

$$G_{mix}^{xs} = x_a x_b \Omega$$

Ω = paramètre d'interaction de solution régulière entre deux éléments ou composés

Dans un système à solubilité complète, l'évolution de G_{mix} en fonction de la concentration est donnée sur la Figure 63 a). On observe un seul minimum. Néanmoins, si la solubilité entre ces deux composés n'est pas totale, le G_{mix} du système peut évoluer vers la courbe de la Figure 63 b). Dans ce cas, la courbe de l'énergie libre de mélange à T et P présente deux minima : tout système ayant une composition globale comprise entre ces deux minima subira une démixtion et évoluera vers la formation de deux phases. Cette région de démixtion est appelée lacune de miscibilité.

La différence entre les courbes de 7 a) et de 7b) est donnée par le paramètre G_{mix}^{xs} :

Si $G_{mix}^{xs} < 0$ ($\Omega < 0$) → Un seul minimum, solubilité complète

Si $G_{mix}^{xs} > 0$ ($\Omega > 0$) et → Possibilité d'avoir deux minima, solubilité partielle

Ainsi, le paramètre clé qui détermine s'il y aura solubilité totale entre deux éléments ou composés est le paramètre Ω ou interaction de solution régulière. Si $\Omega < 0$ l'interaction est de type attractive, si $\Omega > 0$ l'interaction est de type répulsive.

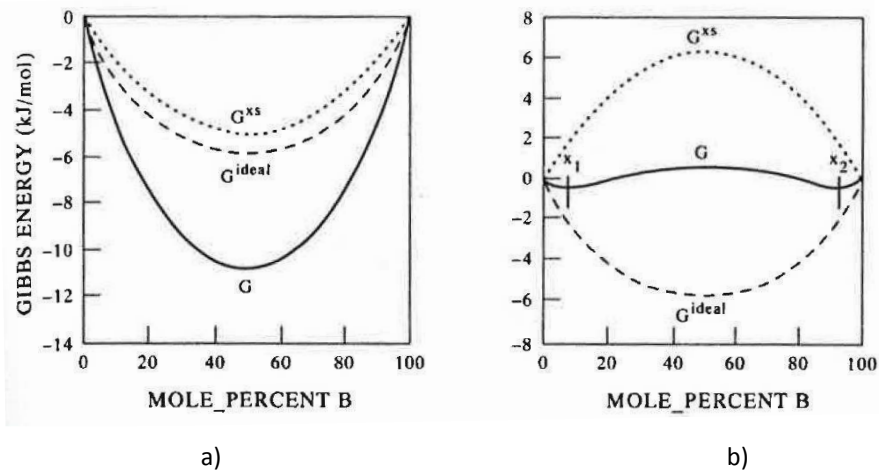


Figure 63 : Evolution de l'énergie libre de Gibbs en fonction de la concentration, à une P et a une T données : a) solution solide et b) lacune de miscibilité [Saunders, 1998]

Puisque la lacune de miscibilité est un cas de solubilité limitée, et étant donné que la solubilité d'un système augmente généralement avec la température, il existe toujours une température au-delà de laquelle la lacune de miscibilité disparaît. Cette température est appelée UCST (upper critical solution temperature), ou bien température de démixtion. Sur la Figure 64 a) on peut observer l'évolution d'une lacune de miscibilité en température, et sur la Figure 64 b) on observe l'évolution de la courbe de Gibbs, avec la disparition des deux minima à la température UCST.

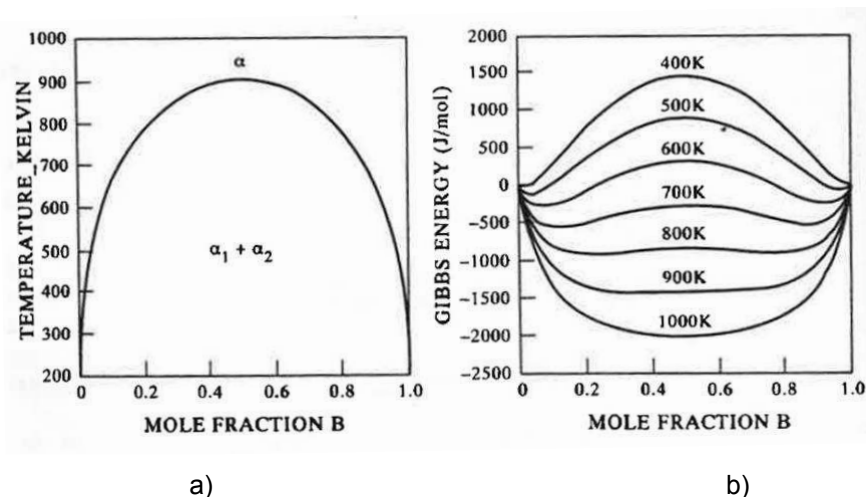


Figure 64 : Evolution de la lacune de miscibilité en fonction de la température [Saunders, 1998]

Sur la Figure 65 nous proposons une représentation de la lacune de miscibilité pour le système U-Nd-O dans le diagramme de phases ternaire, à T ambiante (l'extension de cette lacune de miscibilité ainsi que de la phase fluorine sont données à titre illustratif). Selon ce schéma la lacune apparaîtrait quand la teneur en Nd dépasse un seuil « y » donné, comme cela a été observé par Mathieu Marcet [Marcet, 2010] .

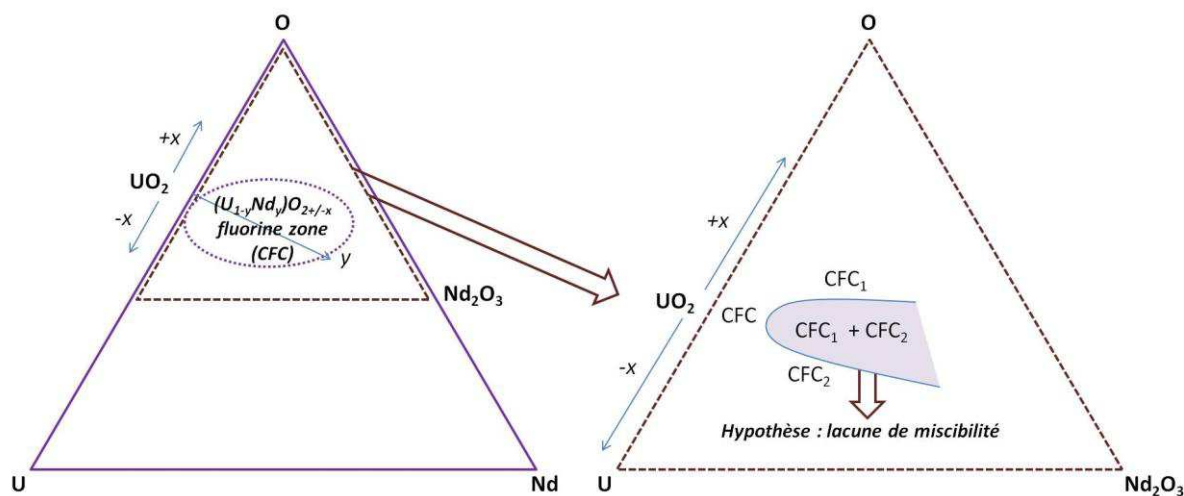


Figure 65 : Hypothèse de présence d'une lacune de miscibilité dans $(U_{1-y}Nd_y)O_2$

La validation expérimentale de cette hypothèse constitue le premier travail réalisé dans cette thèse. Elle est décrite dans le paragraphe suivant.

2.4. CONFIRMATION DE L'EXISTENCE DE LA LACUNE DE MISCIBILITE DANS LE SYSTEME $(U_{1-y}Nd_y)O_2$

Comme il a été présenté dans les paragraphes précédents, ce qui caractérise une lacune de miscibilité est le fait que les deux phases se mélangent complètement à forte température pour former une solution solide. Cela peut être représenté par le schéma d'un système ternaire en

température, montré sur la Figure 66.

En conséquence, une façon de prouver qu'un système biphasé présente une lacune de miscibilité, consiste à suivre l'évolution des phases en température et à vérifier que le schéma de la Figure 66 est respecté : système biphasé à basse température mais solution solide unique à forte température, et ce de façon réversible. Un moyen de vérifier ce comportement est la réalisation d'expériences de diffraction de rayons X en température. Des analyses DRX-HT (diffraction de rayons X à forte température) ont déjà été réalisés avec succès pour caractériser les lacunes de miscibilités existantes dans le U-Pu-O ou dans U-Ce-O [Truphémus, 2012][Vauchy, 2014][Lorenzelli, 1980]. Nous avons choisi la même méthode pour caractériser l' $(U_{1-y}Nd_y)O_2$.

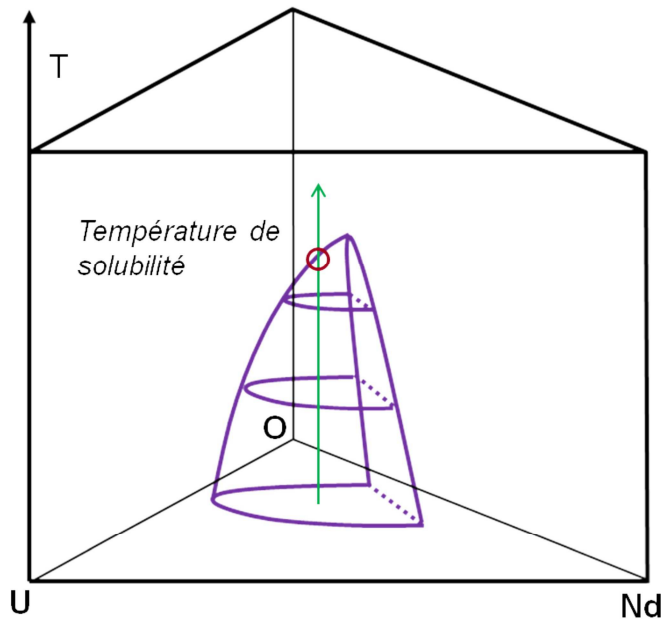


Figure 66 : Evolution attendue pour $(U_{1-y}Nd_y)O_2$ en température si la lacune de miscibilité existe

2.4.1. Procédure et échantillons.

Le principe de l'expérience consiste à réaliser un cycle thermique sur un échantillon, tout en suivant son évolution cristallographique par mesures de DRX in-situ pendant l'échauffement/refroidissement. Ce travail a été réalisé dans l'installation du LEFCA, à Cadarache. Les principes de la diffraction de rayons X ainsi que la description des équipements utilisés dans cette thèse sont décrits dans l'Annexe 1.

Le cycle thermique suivi est montré sur la Figure 67. Nous avons adopté une atmosphère réductrice dans le four ($He-4\%H_2$), qui correspond à celle utilisée lors de caractérisations de lacune de miscibilité dans U-Pu-O.

Le traitement thermique est composé de quatre étapes principales :

- Palier de réduction à 1923 K, pendant 140 minutes.
- Descente jusqu'à la température ambiante, à une vitesse moyenne très lente (0.01 K/s) pour éviter des limitations cinétiques (en fait, cette descente est réalisée par paliers, pour permettre l'acquisition in situ des diffractogrammes)
- Montée, à la même vitesse que la descente, jusqu'à 1973 K, pour évaluer la réversibilité du système.

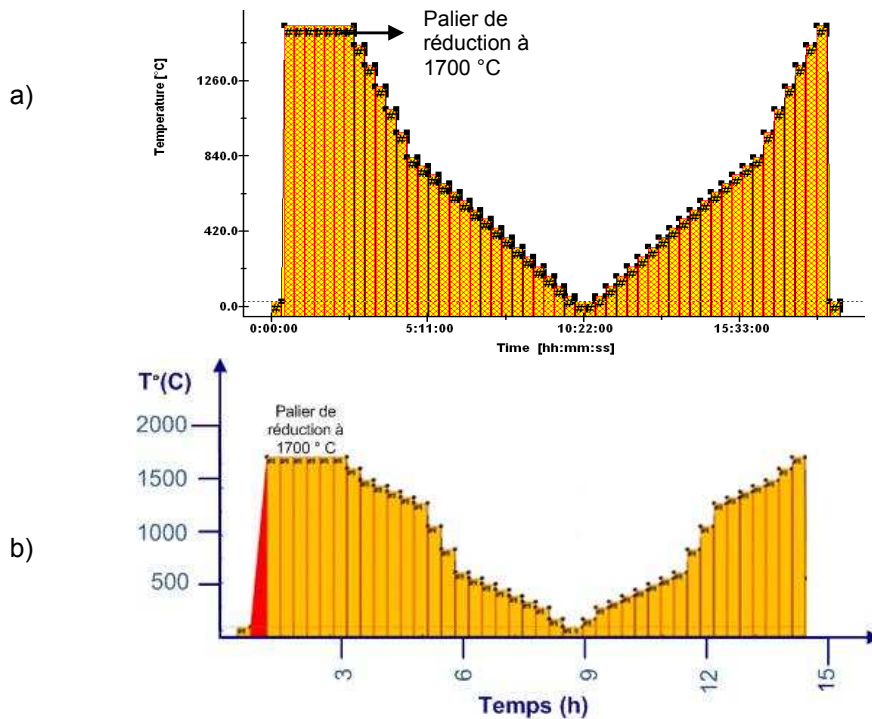


Figure 67 : Historique de température suivi dans les expériences de DRX-HT. a) échantillon D1, b) échantillon D2

Les échantillons utilisés sont montrés sur le Tableau 8. Ils correspondent aux deux échantillons de la Figure 60. Ils sont dopés en Nd à 17,15 wt%, et un des deux a subi une fabrication incomplète (non homogène).

Echantillon	Caractéristiques
D1	$(U_{0,72}Nd_{0,27})O_2$ - frittage à 1400°C
D2	$(U_{0,72}Nd_{0,27})O_2$ - frittage à 1700°C

Tableau 8 : Echantillons caractérisés par DRX-HT

2.4.2. Résultats.

Nous commençons par présenter les résultats obtenus sur l'échantillon fritté à 1400 °C qui était insuffisamment homogène. Nous verrons comment la mesure en est affectée. Puis nous passerons au matériau fritté à 1700°C qui permettra de montrer l'existence de la lacune de miscibilité.

Sur la Figure 68, l'évolution en température de l'échantillon $(U_{0,72}, Nd_{0,27})O_2$ fritté à 1400°C peut être observée. L'évolution des raies de diffraction détectée dans le domaine 54-57° (2θ), correspondant au plan cristallographique (3, 1, 1) est donnée. On observe cette évolution pendant la descente en température sur l'image a) et pendant la montée en température sur l'image b).

Ces résultats montrent qu'effectivement, cet échantillon a suivi une fabrication incomplète (certainement à niveau du frittage qui a été réalisé à plus basse température), et n'est pas exploitable afin d'étudier la présence de la lacune de miscibilité. Ceci a été conclu à partir de trois

observations majeures. Tout d'abord, le domaine biphasé de cet échantillon n'atteint jamais une température de solubilité complète : à 2000 K on observe très clairement la présence de deux phases. Deuxièmement, l'écart entre ces deux phases ne diminue pas en température (ce qui serait le cas pour une lacune de miscibilité d'après le schéma de la Figure 66). On observe, au contraire, un écart qui diminue à basse température. Finalement, le troisième aspect concerne la condition de réversibilité nécessaire pour prouver l'existence de la lacune qui n'est pas respectée ici.

Cela peut être analysé plus clairement dans la carte d'isodensité de la Figure 69 qui montre l'évolution des raies de diffraction en fonction de la température pour le même domaine. Cette évolution n'est pas réversible : on n'observe pas le même chemin pendant la montée que pendant la descente en température. Cette irréversibilité montre que cet échantillon n'est pas pertinent pour l'étude des propriétés thermodynamiques (il n'est pas à l'équilibre). En conséquence, le système présente dès le départ deux phases qui sont issues d'une non homogénéisation pendant la fabrication et une démixtion éventuelle d'une de ces deux phases sera difficile à déterminer dans l'analyse de DRX.

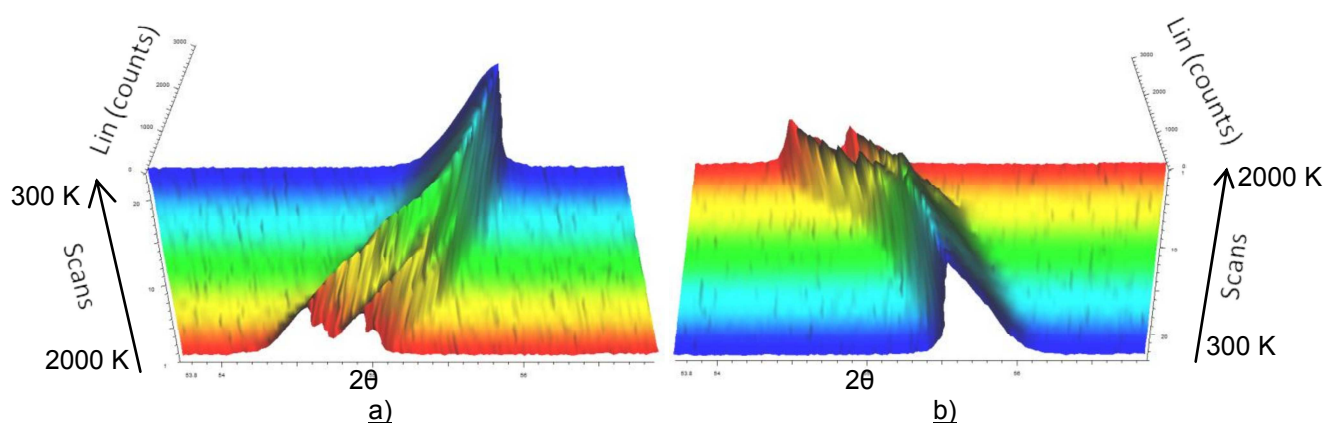


Figure 68 : Résultats de l'évolution des diffractogrammes en température (raie 3,1,1) pour l'échantillon fritté à 1400°C, a) descente b) montée.

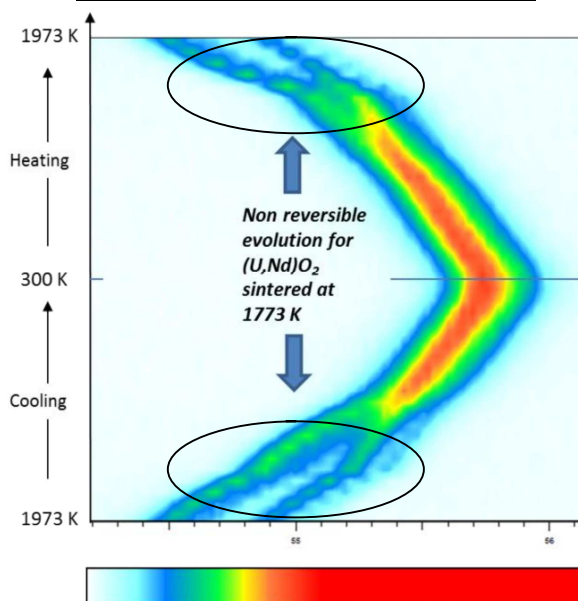


Figure 69 : Carte d'isodensité montrant l'évolution en température pour l'échantillon fritté à 1400°C.

Pour l'échantillon fritté à 1700°C (homogène), le comportement est différent. Pour des températures inférieures à 745 K, on observe une raie dédoublée correspondant à deux phases CFC, comme Mathieu Marcet l'avait mis en évidence. Néanmoins, quand la température atteint les 745 K, il existe une transition de phases, et ces deux phases CFC se transforment en une seule solution solide unique, de type CFC. La Figure 70 montre un détail des raies à basse et à forte température.

Nous avons réalisé un affinement de phases des diffractogrammes, à l'aide du logiciel TOPAS [TOPAS Version 4.2], pour déterminer l'évolution du paramètre de maille de chaque phase. Les résultats de la descente ainsi que de la montée en température sont montrés sur la Figure 72. On observe effectivement une évolution réversible en température : l'évolution des paramètres de maille est la même pendant le refroidissement et l'échauffement. Cette évolution réversible peut aussi être observée sur la carte d'isodensité de la Figure 73.

En conclusion, cette céramique présente une évolution compatible avec le schéma de la Figure 66 et qui de plus est réversible en température. **En conséquence, nous confirmons la validité de notre hypothèse de départ : une lacune de miscibilité existe dans le système $(U_{1-y}Nd_y)O_2$.**

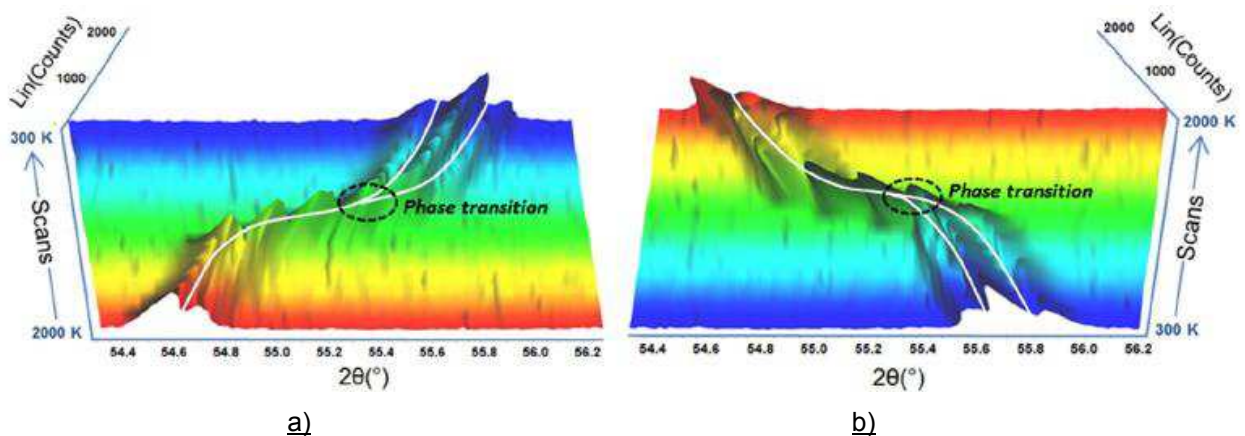


Figure 70 : Résultats de l'évolution des diffractogrammes en température (raie 3,1,1) pour l'échantillon fritté à 1700°C, a) montée, b) descente.

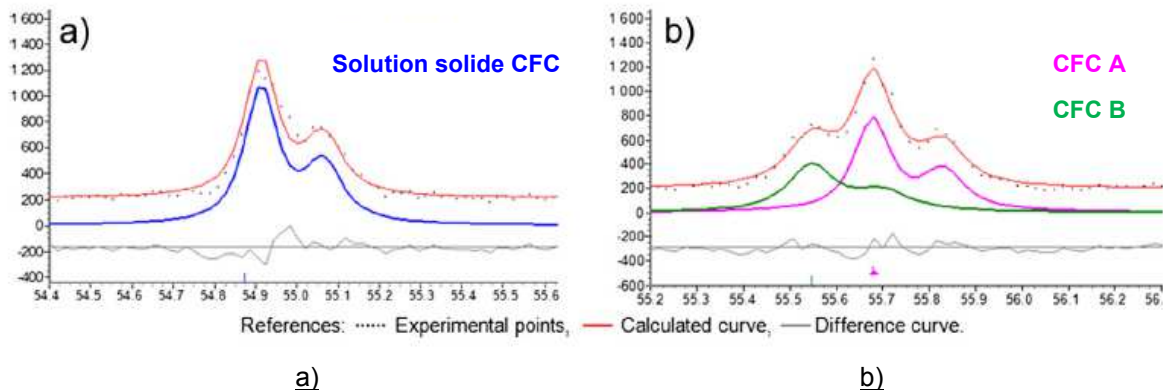


Figure 71 : Détails des diffractogrammes obtenus (raie 3, 1, 1) a) 978°C et b) 200 °C.

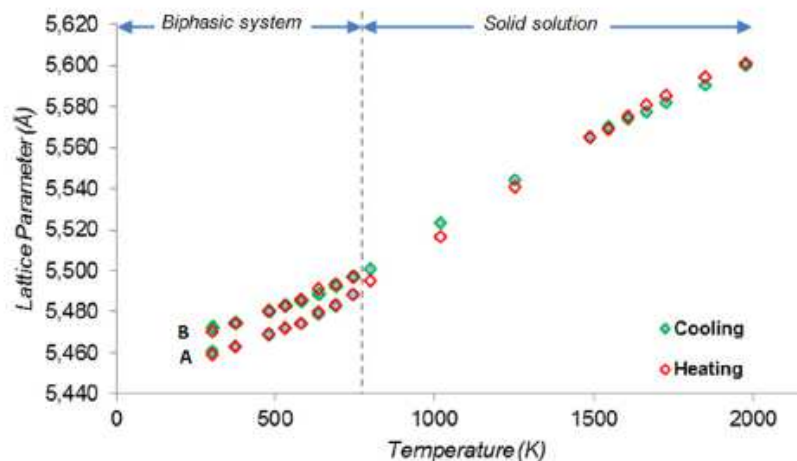


Figure 72 : Evolution des paramètres de maille pendant la descente et la montée en température.

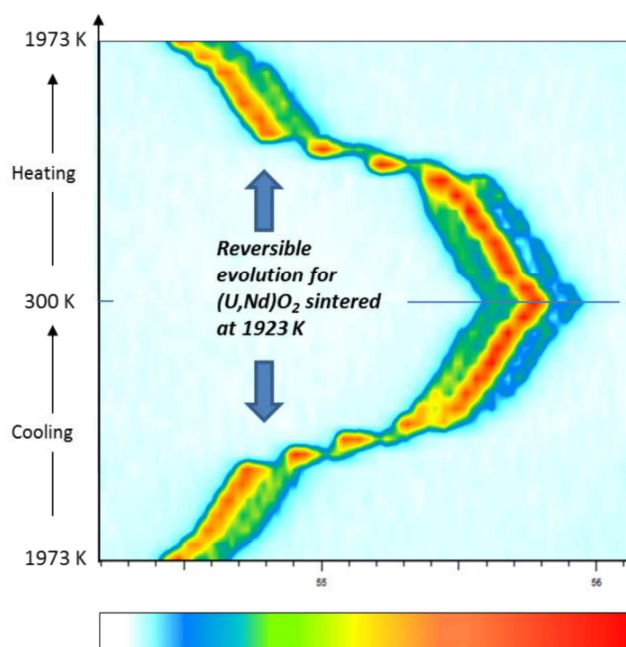


Figure 73 : Carte d'isodensité montrant l'évolution en température pour l'échantillon fritté à 1700°C.

Au-delà de la confirmation de l'hypothèse, les résultats obtenus avec les deux échantillons sont importants car il a été observé dans la littérature que, quand deux phases FCC sont observées dans un combustible oxyde, la plupart du temps elles sont directement attribuées à une mauvaise fabrication, sans tenir compte de l'éventuelle présence de la lacune de miscibilité. Nous avons démontré que cette affirmation n'est pas correcte : pour affirmer qu'un échantillon est biphasé à cause d'une mauvaise fabrication, il faut d'abord réaliser la caractérisation en température et s'assurer de ce que ces deux phases ne sont pas issues d'une lacune de miscibilité.

2.5. CARACTERISATION DE LA LACUNE DE MISCIBILITE

Nous avons décidé de caractériser le système de deux façons différentes. Premièrement, à partir d'une étude cristallographique expérimentale des échantillons $(U_{1-y}Nd_y)O_2$, et deuxièmement, à

partir de la modélisation thermodynamique du système ternaire U-Nd-O.

L'étude cristallographique est destinée à déterminer l'extension des conodes de la lacune de miscibilité, et par conséquent ses limites dans le diagramme de phases. La modélisation thermodynamique permet de compléter ces résultats par la modélisation de tout le diagramme de phases U-Nd-O, en s'appuyant sur l'ensemble des résultats expérimentaux existants dans la littérature pour optimiser et valider ce modèle.

2.5.1. Caractérisation expérimentale.

2.5.1.1. Méthode

La méthode adoptée est constituée de deux étapes principales. La première étape consiste en la réalisation d'analyses de diffractions de rayons X suivi d'un traitement de données complet qui comprend l'analyse de Williamson et Hall et l'analyse Rietveld. On obtient ici la proportion des phases CFC, le paramètre de maille et les teneurs en néodyme et uranium. La deuxième étape consiste en l'utilisation d'un modèle ionique pour déterminer la teneur en oxygène de chaque phase (rapport O/M). Ces deux

étapes nous donnent accès à la composition chimique de chaque phase. Il est alors possible de placer les points dans le diagramme $(U_{1-y}Nd_y)O_2$ et ainsi de tracer les conodes associés. Sur la la méthode adoptée est présentée, de façon schématique.

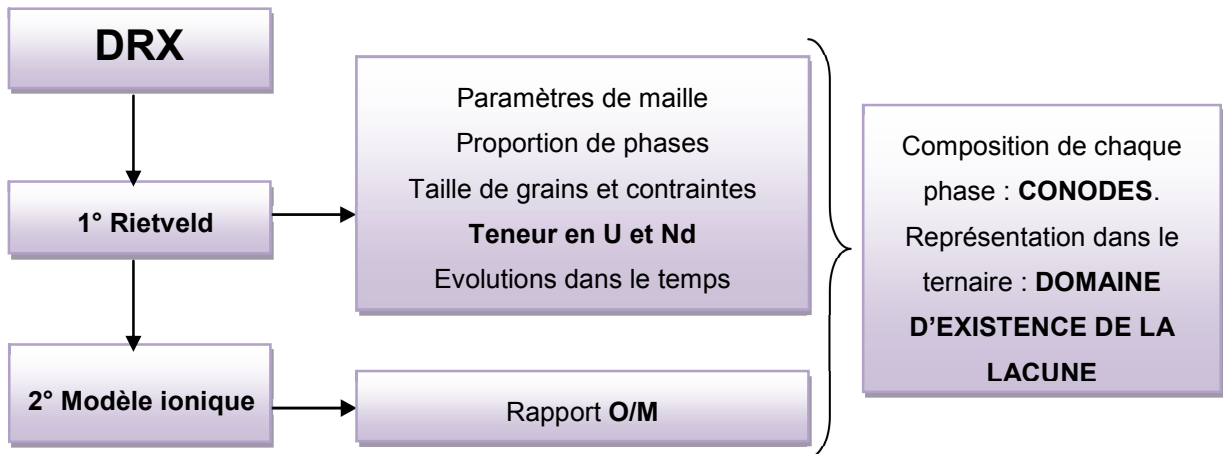


Figure 74 : Méthode expérimentale de détermination des conodes.

1° étape : Etude cristallographique

1. a) Diffraction de rayons X et échantillons.

Nous avons choisi de continuer à réaliser des caractérisations cristallographiques en utilisant comme méthode expérimentale la diffraction de rayons X, cette fois-ci à température ambiante.

Comme conséquence des conclusions issues des expériences de DRX-HT, nous n'avons utilisé que les échantillons fabriqués à 1700°C. Ces échantillons contiennent différents teneurs en Nd, et, en plus, pour chaque teneur en Nd, deux mesures DRX ont été réalisées : juste après la fabrication, et 36 mois environ après la fabrication. Entre ces deux mesures, les échantillons ont été stockés dans des sachets, dans des conditions proches des normales en pression et température. L'objectif de ces deux mesures est d'évaluer s'il peut exister une évolution de la

lacune de miscibilité dans le temps.

Le dernier échantillon analysé correspond à celui ayant subi le traitement thermique de la diffraction de rayons X à haute température.

1. b) La méthode de Williamson et Hall.

La méthode de Williamson et Hall, développée dans les années 50 [Williamson, 1953] constitue un outil simple d'analyse de diffractogrammes, qui permet de discriminer toutes les sources d'élargissement des raies de diffraction. Ceci nous permet de discriminer si une raie est large à cause d'une démixtion, ou à cause d'autres facteurs. En effet, la largeur des raies de diffraction d'un cristal est due principalement à trois facteurs :

- a) Les caractéristiques de l'instrument : donnent aux raies de diffraction une largeur minimale de base, facilement mesurable sur un échantillon bien cristallisé (Annexe 2).
- b) L'influence de la taille des domaines cohérents : la diminution de la taille des grains conduit à une augmentation de cette largeur de base.
- c) L'influence des microcontraintes : l'augmentation du taux de contraintes dans le solide, conduit à une augmentation de la largeur des raies en fonction des indices hkl.

La méthode de Williamson et Hall permet de connaître la contribution individuelle des aspects b) et c) sur le diffractogramme. [Gravereau, 2012]. La méthode est détaillée dans l'Annexe 2. De façon résumée, il peut être dit que l'évolution de l'élargissement des raies de diffraction dû au matériau en fonction de θ peut être caractérisée par :

$$\beta_{\text{matériaux}} \cos \theta = \lambda/L + 4.\varepsilon. \sin \theta$$

$\beta_{\text{matériaux}}$ = largeur intégrale de la raie (hors contribution de l'instrument)

λ = longueur d'onde du faisceau incident

L = taille moyenne de la cristallite

ε = taux de microcontraintes (liées aux microdéformations locales)

A partir de cette expression L et ε peuvent être obtenus assez facilement si on place dans un graphique « $\beta_{\text{matériaux}} \cos \theta$ » vs « $\sin \theta$ »

1. c) La méthode Rietveld.

La méthode Rietveld est appliquée pour obtenir la teneur en Nd et U de chaque phase, leur proportion relative et leur paramètre de maille. La méthode Rietveld [Young, 1995] est une méthode d'analyse de diffractogrammes de poudres pour les rayons X ou les neutrons permettant de reproduire un diffractogramme expérimental à partir d'un modèle cristallographique proposé. Ainsi, il est possible d'obtenir la totalité des variables cristallographiques, comme par exemple la proportion de phases, les paramètres d'agitation thermique, le taux d'occupation de chaque atome, etc. Cette méthode nécessite une procédure d'itération complexe avec plusieurs paramètres en jeu, ce travail est facilité par l'utilisation de logiciels dédiés (Annexe 3).

2° étape : Application du modèle ionique.

Nous avons appliqué un modèle ionique qui permet de lier l'évolution du paramètre de maille du système $(U_{1-y}Nd_y)O_{2-x}$ en fonction du taux de néodyme, avec le rapport y/x du système. Ainsi, ayant obtenu les valeurs de « y » et du paramètre de maille de chaque phase grâce à l'analyse Rietveld,

nous serons en conditions d'obtenir le rapport y/x et donc la stœchiométrie de chacune des phases dans nos échantillons.

2.5.1.2. Première étape : analyse par rayons X et affinement Rietveld.

Les échantillons analysés ainsi que les conditions d'acquisition des diffractogrammes sont montrés dans le Tableau 9. Les diffractogrammes obtenus par diffraction de rayons X à température ambiante sont montrés dans les Figure 75, Figure 76 et Figure 77 , à deux moments différents ($t_0=2010$ et $t_{0+x}=2013$). Les échantillons B (5,14 wt%) et C (7,80 wt%) sont biphasés, et l'échantillon A (1,71 wt%) est monophasé. On observe néanmoins un élargissement très évident des raies dans les échantillons analysés 36 mois après fabrication. Les valeurs des paramètres de maille pour chaque phase sont montrées dans le Tableau 10.

Les résultats de l'analyse de Williamson et Hall sont montrés dans le Tableau 11. Ces résultats montrent qu'il existe une évolution dans le temps de la taille des cristallites et de la microdistorsion, et ce de façon différente pour chacun des échantillons.

Les résultats obtenus par affinement Rietveld sont montrées dans les Tableau 12 et Tableau 13. (tous les détails des affinements sont données dans l'Annexe 4). Premièrement, on observe que, pour un même échantillon analysé deux fois (2010-2013), il existe un changement des proportions entre phases, avec une diminution de la phase B aux envers d'une augmentation de la phase A. Deuxièmement, il pourrait être dit qu' une légère modification dans le temps des teneurs en Nd et en U pour chacune de phases a eu lieu ; mais il n'est pas possible de vérifier cette information car ces modifications sont de l'ordre de l'incertitude issues de cette analyse.

Echantillon	Composition	Référence d'analyse	Conditions d'acquisition
A1	$U_{0.97}Nd_{0.03}O_2$	$t_0=2010$	0,01°/ pas et 1s/pas
A2	$U_{0.97}Nd_{0.03}O_2$	$t_{0+x}=2013$	0,01°/ pas et 1s/pas
B1	$U_{0.91}Nd_{0.09}O_2$	$t_0=2010$	0,01°/ pas et 1s/pas
B2	$U_{0.91}Nd_{0.09}O_2$	$t_{0+x}=2013$	0,01°/ pas et 1s/pas
C1	$U_{0.87}Nd_{0.13}O_2$	$t_0=2010$	0,01°/ pas et 1s/pas
C2	$U_{0.87}Nd_{0.13}O_2$	$t_{0+x}=2013$	0,01°/ pas et 1s/pas
D (après TT LEFCA)	$U_{0.72}Nd_{0.28}O_2$	2012	0,02 °/pas et 0,2 s/pas

Tableau 9 : Liste des échantillons analysés.

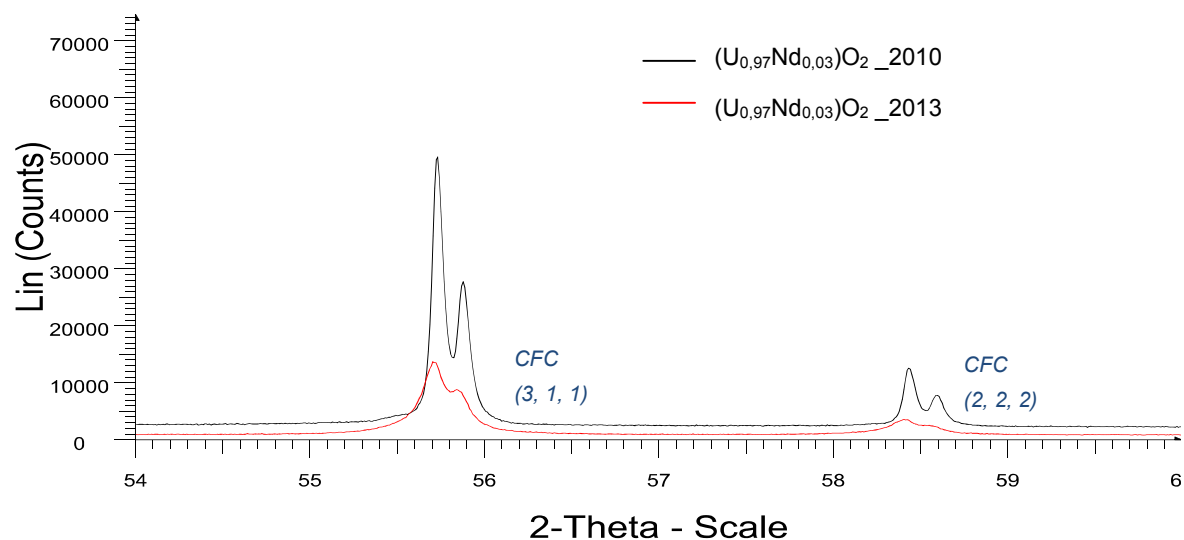


Figure 75 : Echantillon $(U_{0.97}Nd_{0.03})O_2$, en 2010 et en 2013.

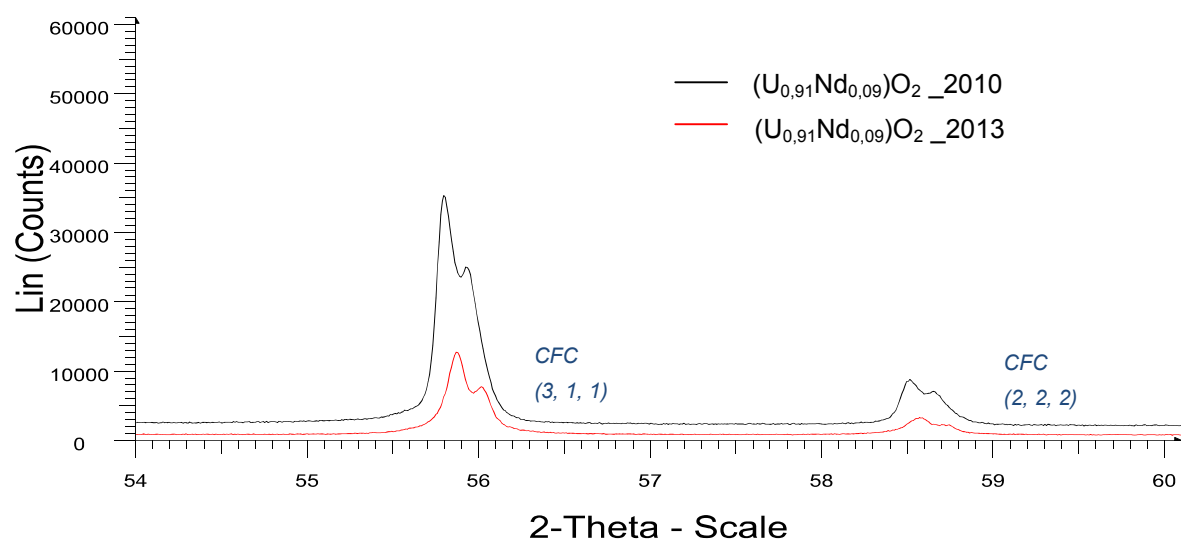


Figure 76 : Echantillon $(U_{0.91}Nd_{0.09})O_2$, en 2010 et en 2013

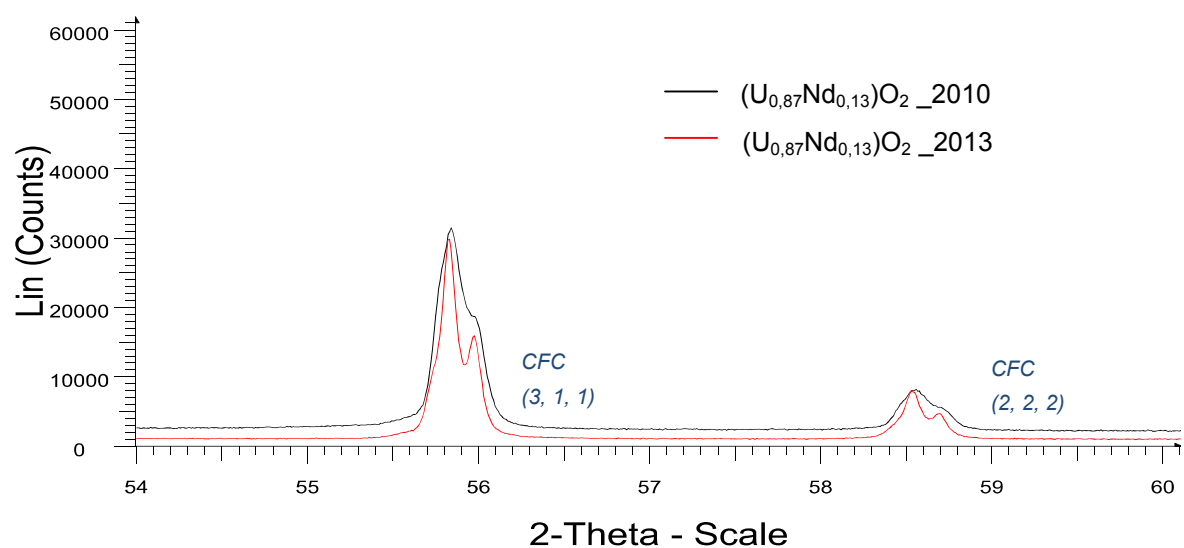


Figure 77: Echantillon $(U_{0.87}Nd_{0.13})O_2$, en 2010 et en 2013

PARAMETRES DE MAILLE		
Echantillon monphasé	Solution solide (CFC)	
A- (U _{0,97} Nd _{0,03})O ₂ (2010)	5,4707 +/- 0,0000	
A- (U _{0,97} Nd _{0,03})O ₂ (2013)	5,4696 +/- 0,0001	
Echantillons biphasés	Phase A (CFC A)	Phase B (CFC B)
B- (U _{0,91} Nd _{0,09})O ₂ (2010)	5,4639 +/- 0,0004	5,4684 +/- 0,0004
B- (U _{0,91} Nd _{0,09})O ₂ (2013)	5,4652 +/- 0,0004	5,4688 +/- 0,0004
C- (U _{0,87} Nd _{0,13})O ₂ (2010)	5,4618 +/- 0,0008	5,4685 +/- 0,0008
C- (U _{0,87} Nd _{0,13})O ₂ (2013)	5,4616 +/- 0,0002	5,4690 +/- 0,0003
D- (U _{0,73} Nd _{0,27})O ₂ (2013-réduit)	5,4591 +/- 0,0007	5,4711 +/- 0,0009

Tableau 10 : Paramètres de maille obtenus pour chaque phase

Taille moyenne de cristallites et taux de microcontraintes		
Echantillon (U _{1-y} Nd _y)O ₂	<L> (nm)	ε (%)
(U _{0,97} Nd _{0,03})O ₂		
2010	785	0,0006
2013	252	0,02
(U _{0,91} Nd _{0,09})O ₂		
Phase A		
2010	712	0,04
2013	259	0,03
Phase B		
2010	944	0,01
2013	1283	0,09
(U _{0,87} Nd _{0,13})O ₂		
Phase A		
2010	2369	0,04
2013	2700	0,03
Phase B		
2010	1949	0,02
2013	349	≈ 0

Tableau 11: Résultats de l'Analyse de Williamson et Hall

Proportion entre phases		
Echantillon	CFC A (wt%)	CFC B (wt%)
A- (U _{0,97} Nd _{0,03})O ₂ (2010)	100_Solution solide	
A- (U _{0,97} Nd _{0,03})O ₂ (2013)	100_Solution solide	
B- (U _{0,97} Nd _{0,03})O ₂ (2010)	64,00 +/- 0,46	36,00 +/- 0,36
B- (U _{0,97} Nd _{0,03})O ₂ (2013)	67,50 +/- 0,34	32,50 +/- 0,34
C- (U _{0,97} Nd _{0,03})O ₂ (2010)	46,00 +/- 0,93	54,00 +/- 0,93
C- (U _{0,97} Nd _{0,03})O ₂ (2013)	87,92 +/- 0,23	12,08 +/- 0,23
D- (U _{0,97} Nd _{0,03})O ₂ (2013-réduit)	79,70 +/- 0,24	20,30 +/- 0,24

Tableau 12 : Proportions massiques des phases dans chaque échantillon obtenues par la méthode Rietveld

Teneur en néodyme et uranium de chaque phase				
Echantillon	CFC A (wt%)		CFC B (wt%)	
	Y _U	Y _{Nd}	Y _U	Y _{Nd}
B- (U_{0,97}Nd_{0,03})O₂ (2010)	0,92 +/- 0,03	0,08 +/- 0,03	0,86 +/- 0,01	0,14 +/- 0,01
B- (U_{0,97}Nd_{0,03})O₂ (2013)	0,94 +/- 0,01	0,06 +/- 0,01	0,85 +/- 0,01	0,15 +/- 0,01
Différence 2010-2013	0,02		0,01	
C- (U_{0,97}Nd_{0,03})O₂ (2010)	0,90 +/- 0,01	0,10 +/- 0,01	0,77 +/- 0,02	0,23 +/- 0,02
C- (U_{0,97}Nd_{0,03})O₂ (2013)	0,89 +/- 0,01	0,11 +/- 0,01	0,78 +/- 0,03	0,21 +/- 0,03
Différence 2010-2013	0,01		0,02	
D- (U_{0,97}Nd_{0,03})O₂ (2013-réduit)	0,77 +/- 0,01	0,23 +/- 0,01	0,61 +/- 0,04	0,39 +/- 0,04

Tableau 13 : Valeurs de y_U et y_{Nd} dans chaque phase.

2.5.1.3. Deuxième étape : application du modèle ionique.

Pour obtenir les valeurs des conodes, il est nécessaire de connaître, pour chacune des phases, la teneur en uranium, néodyme et oxygène. Les deux premiers ont été obtenus par analyse Rietveld. Concernant la teneur en oxygène, elle sera estimée à l'aide du modèle ionique de représentation du paramètre de maille, détaillé par la suite.

Ce modèle est basé sur le fait que lorsqu'un atome de Nd³⁺ s'incorpore au réseau cristallographique par substitution sur un site occupé par l'U⁴⁺, le système doit déclencher un mécanisme de compensation de charges afin que le réseau reste électriquement neutre. Ces changements dans l'état d'oxydation des atomes voisins ont une influence sur le rayon ionique de chaque atome, qui va donc influencer la valeur du paramètre de maille d'une manière qui peut être quantifiée (la procédure en détail est expliquée dans l'Annexe 5).

Le paramètre de maille d'une fluorine est fonction de la fraction d'atomes d'uranium, oxygène et néodyme, ainsi que des états d'oxydation correspondant, a été estimé par Ohmichi avec l'expression montrée dans le Chapitre 1 et que nous rappelons par la suite :

$$a = \frac{4}{\sqrt{3}} (\bar{r}_c + \bar{r}_a) = \frac{4}{\sqrt{3}} \left(\sum_i X_{c_i} r_{c_i} + \sum_i X_{a_i} r_{a_i} \right)$$

a = paramètre de maille

$\bar{r}_c + \bar{r}_a$ = distance anion cation

X_{c_i} = fraction du cation dans le réseau cationique

r_{c_i} = rayon ionique du cation

X_{a_i} = fraction de l'anion dans le réseau anionique

r_{a_i} = rayon ionique de l'anion.

Les valeurs des rayons ioniques estimés par Shannon et présentés dans le Tableau 14.

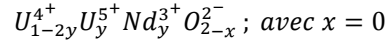
Ions	Rayon ionique (nm)
O²⁻ (CN=4)	0,1368
U⁴⁺ (CN=8)	0,1001
U⁵⁺ (CN=8)	0,088
Nd³⁺ (CN=8)	0,1109

Tableau 14 : Rayons ioniques des atomes présents dans les matériaux modèles.

Trois mécanismes de compensation de charges sont possibles dans le cas de l'(U_{1-y}Nd_y)O₂ et chacun d'eux a une influence différente sur l'évolution du paramètre de maille avec la teneur en Nd :

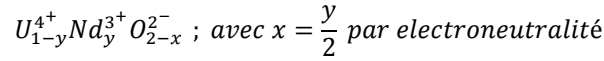
a) Oxydation de l'U⁴⁺

Si pour chaque atome de Nd³⁺ incorporé dans le réseau, un atome d'U⁴⁺ est oxydé en U⁵⁺, le système est compensé sans qu'il ait lieu un changement de la stoechiométrie du système.



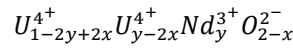
b) Formation de lacunes d'oxygène

Dans ce cas, le manque de charges positives produites par l'incorporation d'un cation Nd³⁺ est compensé par la formation de lacune d'oxygène, donnée par la formation de lacunes d'oxygène.



c) Oxydation de l'U⁴⁺ et formation de lacunes d'oxygène

Dans ce cas, les deux mécanismes de compensation sont menés simultanément :



Si on développe l'équation 1 pour chacun de ces trois cas A, B ou C, on obtient comme résultat l'expression de l'évolution du paramètre de maille en fonction de la teneur en Nd « y », pour différents rapports x/y.

Ces évolutions possibles sont montrées sur la Figure 78. Sur cette figure on peut observer les évolutions possibles en fonction de différents rapports x/y, allant de x=0 (mécanisme A) à x=y/2 (mécanisme B), passant pour des rapports x/y intermédiaires (mécanisme C).

En effet, il peut être observé que l'évolution du paramètre de maille correspond à l'équation une droite donnée par :

$$a = 5,47 + \Omega y$$

Le pente de cette droite, Ω , est fonction directe du rapport x/y du système, comme montré sur la Figure 78. C'est-à-dire que si pour un système ou phase donnée, l'évolution du paramètre de maille avec la teneur en Nd « y » est connue, Ω peut être obtenu à partir de la pente de cette évolution, et en conséquence la valeur de y/x peut être estimée à partir de la Figure 79.

L'évolution du paramètre de maille observée pour chaque phase du système (U_{1-y}Nd_y)O₂ pour nos échantillons en fonction de « y » est montrée sur Figure 80. Les données 2010-2013 ont été traitées de la même façon car on a réalisé l'approximation que le rapport U/Nd de chaque phase ne change pas dans le temps.

Pour chaque phase, nous avons obtenu la valeur Ω de la pente. Avec ces deux valeurs de Ω , le rapport y/x peut être calculé à partir de la relation donnée dans la Figure 79. Ces résultats sont montrés dans le Tableau 15. Dans cette estimation est tenu compte des incertitudes dans la procédure développée, on peut considérer finalement un rapport x/y de 0 pour la phase A et de 0,5 pour la phase B.

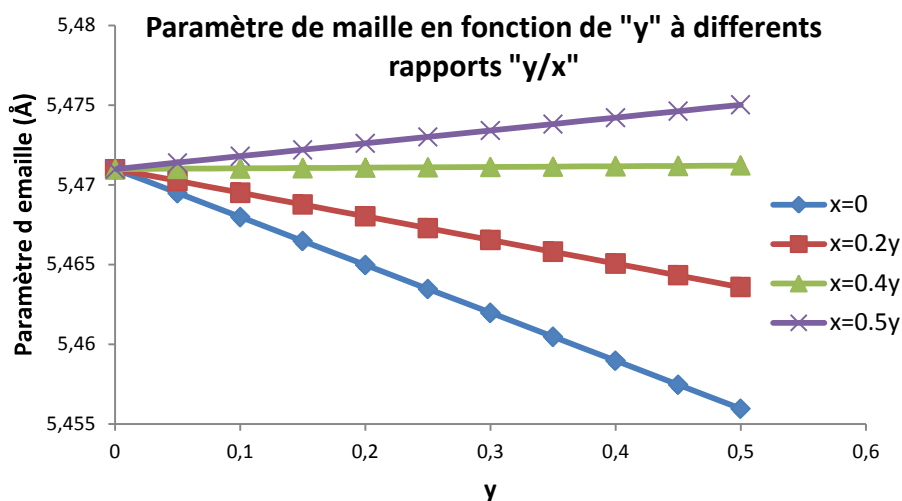


Figure 78 : Evolutions possibles du paramètre de maille en fonction de la teneur en Nd.

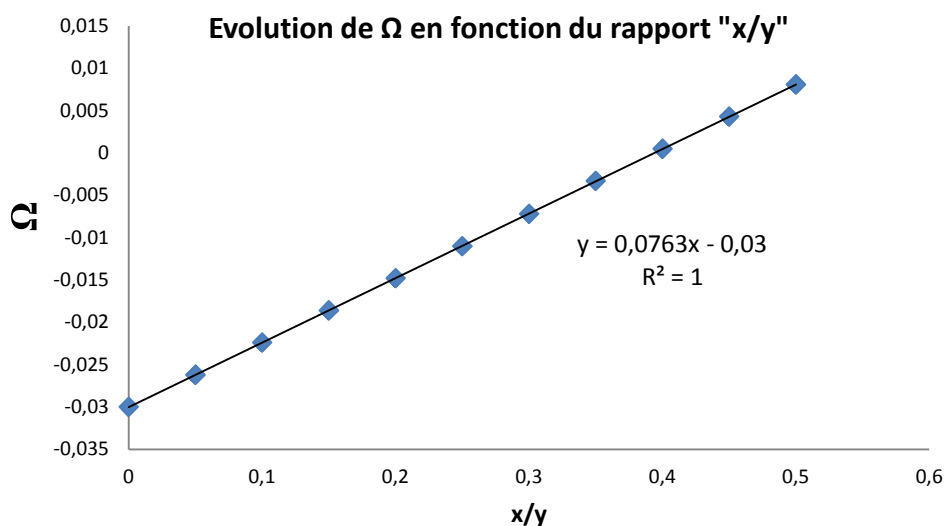


Figure 79 : Evolution de Ω en fonction du rapport x/y

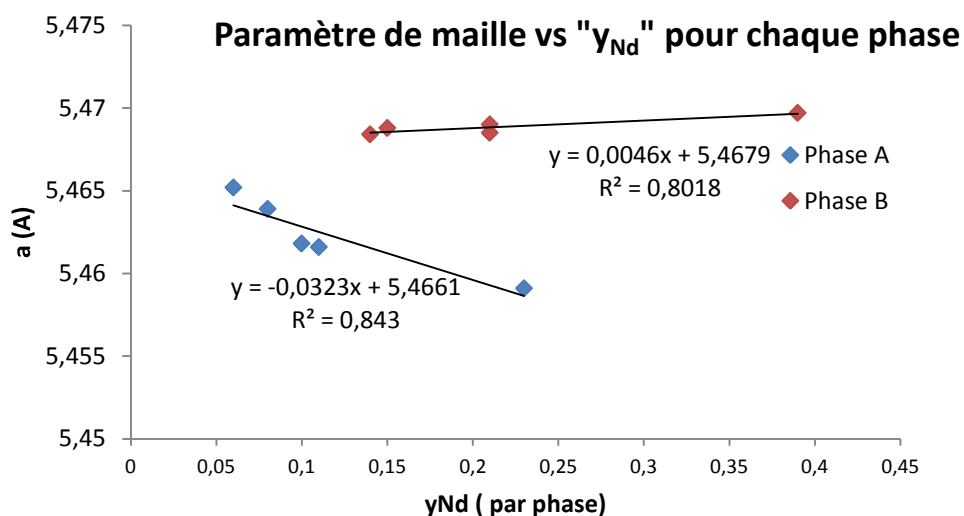


Figure 80 : Evolution du paramètre de maille de chaque phase en fonction de la teneur en Nd

Phase	Pente	Rapport x/y
A	-0,0323	$\approx 0,00 \rightarrow 0$
B	0,0046	$\approx 0,45 \rightarrow 0,5$

Tableau 15 : Rapport y/x obtenu pour chaque phase.

2.5.1.4. Résultats : diagramme de phases ternaire U-Nd-O

Finalement, il est possible de calculer la composition de chaque phase en réalisant les conversions d'unités nécessaires. Les valeurs sont montrées sur le Tableau 16. Pour chaque échantillon, nous prenons une valeur moyenne de Nd, U et O par rapport aux deux mesures 2010 et 2013.

Les résultats sont placés dans le diagramme de phases U-Nd-O de la Figure 81. Les conodes montrent la limite de la lacune de miscibilité. On obtient ainsi une première représentation de cette lacune de miscibilité.

L'ensemble des résultats obtenus est cohérent et permet d'obtenir une bonne estimation de la description de la lacune de miscibilité dans le diagramme ternaire de phases U-Nd-O. Les valeurs obtenues sont un point de départ pour la modélisation thermodynamique complète du diagramme de phases, présentée dans la section suivante.

Composition de chaque phase (fraction atomique)				
Teneur global en Nd	Phase	Nd	U	O
5,14 wt %Nd	CFC A	0,0233	0,3100	0,6667
	CFC B	0,0495	0,2924	0,6581
7,80 wt % Nd	CFC A	0,0333	0,3000	0,6667
	CFC B	0,0725	0,2729	0,6546
17,15 wt% Nd	CFC A	0,0767	0,2567	0,6667
	CFC B	0,1390	0,2175	0,6435

Tableau 16 : Composition de chaque phase en Nd, U et O

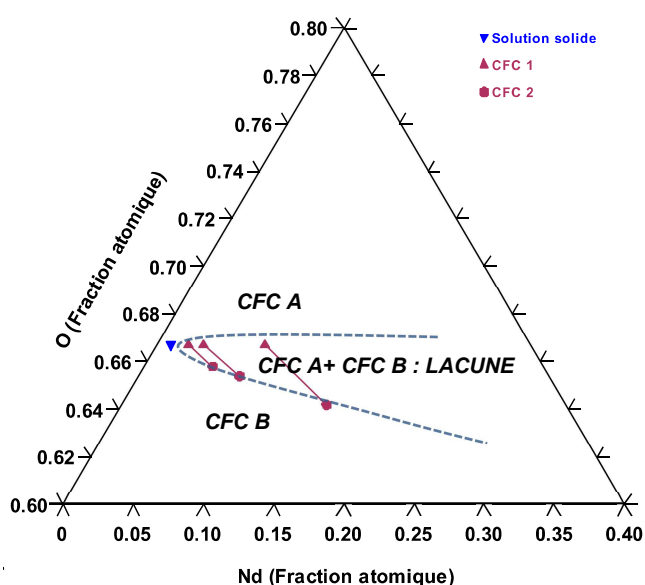


Figure 81 : Résultats obtenus de l'estimation des conodes représentés dans un diagramme de phases ternaire U-Nd-O.

2.5.2. Evolution du système dans le temps.

Les résultats obtenus lors de la caractérisation Rietveld ont montré que la proportion entre les phases change dans le temps, mais pas le rapport U/Nd de chaque phase (ou quasiment pas) ainsi que l'évolution dans les paramètres de maille.

D'après ces trois observations, il peut être interprété que l'évolution du système observé est causé par une modification de la teneur en oxygène, c'est-à-dire, elle est **due à une oxydation de l'échantillon**. En effet, ceci conduit à un déplacement de conode dans le diagramme de phases, avec comme conséquence le changement de la proportion entre phases. Néanmoins, le changement de conodes n'a pas été significatif, puisque les teneurs en Nd et U, ainsi que les paramètres de maille de chaque phase se sont maintenus quasi constants.

La conclusion qui peut être obtenue est que le système cristallin $(U_{1-y}Nd_y)O_2$ est très sensible aux conditions d'oxygène, même à température ambiante.

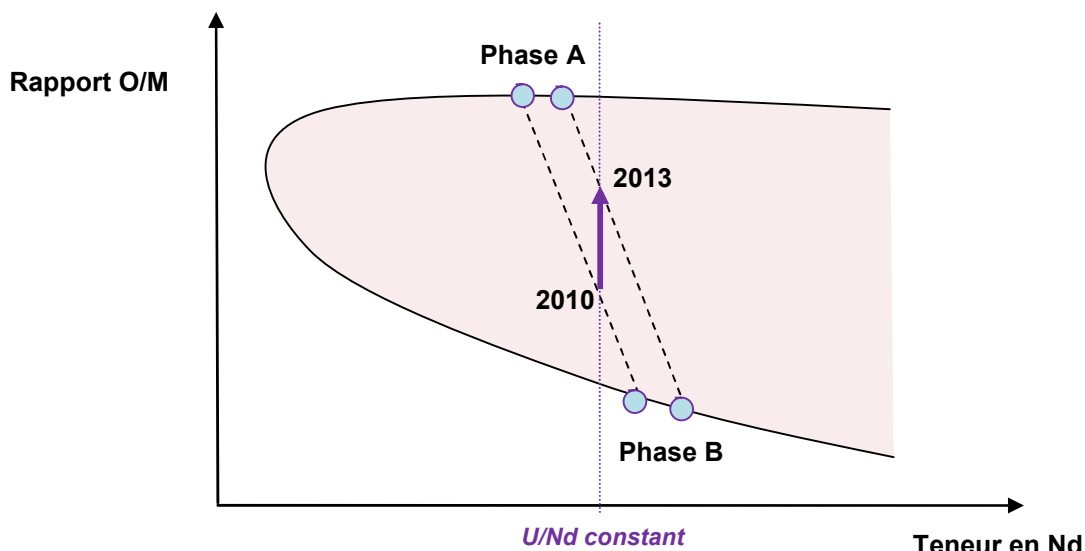


Figure 82 : Evolution probable subie par les matériaux modèles dans le temps : oxydation.

2.5.3. Caractérisation théorique : modélisation thermodynamique par la méthode CALPHAD.

La lacune de miscibilité de $(U_{1-y}Nd_y)O_2$ est difficile à identifier et à analyser en profondeur avec les méthodes expérimentales de caractérisation de cristaux actuelles. Chaque phase contient les mêmes éléments (et dans le même ordre de grandeur) et les paramètres de maille sont très proches entre eux.

En conséquence, nous avons décidé de mettre en place, en parallèle, une approche théorique basée sur la modélisation thermodynamique pour étudier ce système [Saunders, 1998] [Lukas, 2007], déjà utilisée avec succès dans la modélisation de combustibles nucléaires oxydes [Guéneau, 2011].

De cette façon, nous avons pu compléter les résultats obtenus précédemment, en modélisant le diagramme de phases de l'U-Nd-O dans un large domaine de concentration et température.

La méthode CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams) a été développée à la fin des années 50 et a connu son vrai essor à partir des années 70, avec la modernisation des outils de calcul informatique [Saunders, 1998].

L'objectif principal de la méthode CALPHAD est de modéliser un diagramme de phases à partir des propriétés thermodynamiques des composés et des éléments chimiques mis en jeu. La méthode permet de trouver l'équilibre thermodynamique par la modélisation de l'énergie de Gibbs pour chaque phase susceptible d'exister, et la modélisation de l'énergie de Gibbs totale d'un système à des conditions données.

Il est important de préciser que la réussite de cette méthode est associée au développement d'importantes bases de données décrivant les différentes propriétés thermodynamiques pour une large gamme d'éléments purs et de composés, comme c'est le cas de la base SGTE [Dinsdale, 1991]

CALPHAD n'est pas une méthode prédictive. Elle est une méthode semi-empirique qui utilise des données expérimentales pour optimiser un modèle thermodynamique pré-proposé.

On peut parler de trois étapes principales pour la construction du modèle thermodynamique d'un système ternaire :

- a) Détermination des expressions de l'énergie libre de Gibbs.
- b) Recueil critique des données expérimentales existantes sur le système.
- c) Obtention et optimisation des paramètres contenus dans l'expression de Gibbs en fonction de l'accord avec les données expérimentales.

2.5.3.1. Le modèle thermodynamique adopté. Equations.

Pour décrire thermodynamiquement un système, on peut utiliser les «potentiels thermodynamiques». Les potentiels thermodynamiques (U, F, H, G...) sont des fonctions qui ont la particularité d'atteindre une valeur extrême quand le système est en équilibre thermodynamique. En plus, d'autres propriétés thermodynamiques peuvent être déduites à partir de ces potentiels. La modélisation d'une phase commence par la description de G, l'énergie libre de Gibbs. La fonction enthalpie libre ou énergie libre de Gibbs est issue du deuxième principe de la thermodynamique, défini comme :

$$G = U + pV - TS = G(T, p, N_i)$$

U= Energie interne

P= Pression

V= Volume

T= Température

S=Entropie

N_i=Composition

Si G est connue, on peut obtenir les autres propriétés, par exemple (liste non exhaustive) :

Entropie

$$S = -\left(\frac{\partial G_m}{\partial T}\right)_{p_i, N_i}$$

Enthalpie

$$H = G + TS = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, N_i}$$

Potentiel chimique	$\mu_i = -\left(\frac{\partial G}{\partial N_i}\right)_{T, N_{j \neq i}}$
Capacité thermique	$C_p = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_{p, N_i}$
Dilatation thermique	$\alpha = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T}\right)_{N_i}$

Chaque composé et chaque phase d'un système multicomposé peuvent être décrits par une expression de G.

Nous allons par la suite montrer les expressions que nous avons adoptées pour l'U-Nd-O. Ce modèle est fortement inspiré du modèle réalisé par Guéneau pour la simulation des combustibles oxydes [Guéneau, 2011]. En effet, pour modéliser le ternaire U-Nd-O nous avons utilisé le modèle de base développé pour le système U-Pu-O, et incorporé toutes les phases et composés contenant du Nd. Nous ne présenterons ici que le modèle concernant les phases contenant du Nd (toute l'information concernant le binaire U-O se trouve dans [Guéneau, 2011]).

a) Modélisation de composés purs ou stœchiométriques.

Dans le cas de l'utilisation de certaines base de données comme SGTE [Dinsdale, 1991], l'expression de G molaire d'un composé pur ou stœchiométrique est donnée par :

$$G_i^\phi - \sum_i n_i^\phi H_i^{SER} = a + bT + cT \ln(T) + \sum_n d_n T^n$$

$$n = 2, 3, -1$$

n_i^ϕ = nombre d'atomes de chaque élément dans la formule ($n_i^\phi=1$ pour les éléments)

H_i^{SER} = enthalpie de référence, c'est-à-dire dans l'état le plus stable à 298,15 K et 1 bar.

Parmi les composés stœchiométriques, le seul stable est le Nd₂O₃. Les paramètres a, b, c et d_n pour le Nd sont issus de la base de données SGTE pour les éléments purs [Dinsdale, 1991]. Les paramètres a, b, c et d_n pour les différentes formes cristallographiques du Nd₂O₃ (A, H, X) ont été pris dans la revue publiée récemment par Konings [Konings, 2014].

b) Modélisation des phases : le modèle du sous-réseau.

Pour modéliser les phases cristallographiques, le modèle du sous-réseau a été appliqué. Il consiste à décrire un réseau cristallin comme une combinaison de différents sous-réseaux afin de faciliter la description de l'énergie libre de ces phases. Il peut être utilisé pour des solides mais aussi pour des liquides de type ioniques.

Le formalisme le plus général pour décrire une phase à partir du modèle de sous-réseaux est le CEF (*Compound Energy Formalism*), développé initialement par Hillert pour un système de deux sous-réseaux (1970) et ensuite étendu à un nombre arbitraire de sous-réseaux et constituants par Sundmann et Agreen [Saunders, 1998]. Nous allons d'abord illustrer la base de ce raisonnement par un cas très simple [Lukas, 2007] et ensuite nous allons étendre le modèle à chacune des phases considérées dans notre système.

Considérons un système de quatre éléments, formés par deux sous-réseaux contenant deux composés chacun : modèle (A_{ya}B_{yb})₁(C_{yc}D_{yd})₁. Ce modèle est représenté sur la Figure 83 (si on considère d'éléments ioniques la composition des sous-réseaux doit respecter à tout moment la

condition d'electroneutralité).

On définit la fraction de défauts y_i^s comme :

$$y_i^s = \frac{n_i^s}{N^s}$$

n_i^s = nombre d'atomes du composé i dans le sous réseau s

N^s = nombre total d'atomes dans le sous-réseau i

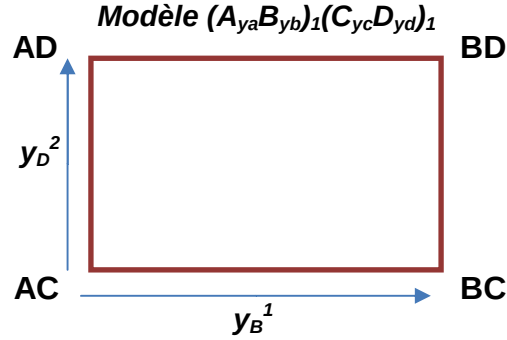


Figure 83: Système contenant les espèces A, B, C et D, décrit par le modèle en sous-réseau

Pour décrire l'énergie de Gibbs d'une phase à partir du modèle des sous-réseaux, on utilise l'expression :

$$G = G^{ref} + G_{mix}^{id} + G_{mix}^{ex}$$

Si on considère toujours l'exemple de la Figure 83 les termes peuvent être écrits comme

$$G^{ref} = y_A y_C G_{(A)(C)}^\circ + y_B y_C G_{(B)(C)}^\circ + y_A y_D G_{(A)(D)}^\circ + y_B y_D G_{(B)(D)}^\circ$$

Le deuxième terme peut être exprimé comme :

$$G_{mix}^{id} = -TS_{mix}^{id} = RT \sum_s N_s \sum_i y_i^s \log_e y_i^s$$

Et finalement le troisième terme introduit les interactions entre les différents membres des sous-réseaux, peut être décrit comme :

$$G_m^{ex} = y_A^1 y_B^1 y_C^2 L_{ABC} + y_A^1 y_B^1 y_D^2 L_{ABD} + y_A^1 y_C^1 y_D^2 L_{ACD} + y_B^1 y_C^1 y_D^2 L_{BCD} + y_A^1 y_B^1 y_C^2 y_D^2 L_{ABCD}$$

Où « L » est un terme d'interaction entre les différents membres des sous-réseaux (il est nécessaire aussi d'inclure les paramètres binaires (L_{AB} , L_{CD} , L_{AD} ...)).

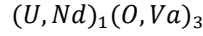
Ces équations représentent l'expression générale de Gibbs pour un système décrit par sous-réseaux. Nous allons par la suite définir une expression spécifique pour chaque phase susceptible d'exister dans les systèmes U-Nd, Nd-O et U-Nd-O, montrées dans le Tableau 17. On considérera toujours dans le premier sous-réseau les cations, ensuite les anions ou lacunes anioniques placé en position normal du réseau dans le deuxième et les anions ou lacunes anioniques placés dans des sites interstitiels dans le troisième.

Liste de phases modelisées
BCC
DCHP
Liquide ionique
CFC

Tableau 17 : Phases modelisées par l'approche CALPHAD

a) Phase BCC

La phase BCC est modelisée pour tenir compte de la solubilité de l'oxygène dans le β -Nd et de la solubilité du γ -O dans le néodyme à l'état liquide.



L'expression entière de l'énergie libre de Gibbs est donnée par :

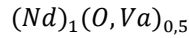
$$\begin{aligned}
G_m^{BCC} - \sum_i x_i H_i^{SER} &= \sum_i y_i y_{Va} {}^\circ G_{(i)(Va)}^{BCC} + RT \sum_i y_i \ln y_i + \sum_{i_1} \sum_{i_2} y_{i_1} y_{i_2} L_{(i_1, i_2)(Va)}^{BCC} \\
&+ \frac{1}{1 + 3y_o} \left(\sum_i y_{Va} {}^\circ G_{(i)(Va)}^{BCC} \right) + \sum_i y_o {}^\circ G_{(i)(O)}^{BCC} + \frac{1}{1 + 3y_o} 3RT \sum_j y_j \ln y_j \\
&+ \frac{1}{1 + 3y_o} \left(\sum_i y_o y_{Va} L_{(i)(O, Va)}^{BCC} \right)
\end{aligned}$$

$i=U$ ou Nd dans les premiers sous-réseaux

$j=O$ ou Va dans le deuxième sous-réseau

b) Phase DHCP.

Cette phase est modelisée pour tenir compte de la solubilité de l'oxygène dans la phase α -Nd. Le réseau est décrit par :

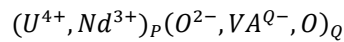


Et l'expression de l'énergie de Gibbs :

$$\begin{aligned}
G_m^{DHCP} - \sum_i x_i H_i^{SER} &= + \frac{1}{1 + 0.5 y_o} y_{Va} {}^\circ G_{(Nd)(Va)}^{DHCP} + y_o {}^\circ G_{(Nd)(O)}^{DHCP} \\
&+ \frac{1}{1 + 0.5 y_o} 0.5 RT \sum_j y_j \ln y_j + \frac{1}{1 + 0.5 y_o} \sum_i y_o y_{Va} L_{(Nd)(O, Va)}^{DHCP}
\end{aligned}$$

c) Phase liquide ionique.

Pour les phases liquides on considère:



P, Q = charges moyennes des sous-réseaux :

$$P = 2y_{O^{2-}} + Qy_{VA^{Q-}}$$

$$Q = 4y_{U^{4+}} + 3y_{Nd^{3+}}$$

y_i = fraction de chaque espèce dans les différents sous-réseaux.

L'expression de l'énergie libre de Gibbs est donnée par :

$$G^{liq} - \sum_i x_i H_i^{SER} = {}^{ref}G^{liq} + {}^{id}G^{liq} + {}^{ex}G^{liq}$$

$${}^{ref}G^{liq} = \sum_C \sum_A y_C y_A {}^\circ G_{(C)(A)}^{liq} + Q y_{Va} \sum_C y_C {}^\circ G_C^{liq} + Q \sum_B y_B {}^\circ G_B^{liq}$$

$${}^{id}G^{liq} = RT \left[P \sum_C y_C \ln y_C + Q \left(\sum_A y_A \ln y_A + y_{Va} \ln y_{Va} + \sum_B y_B \ln y_B \right) \right]$$

$${}^{ex}G^{liq} = \sum_{C_1} \sum_{C_2} \sum_A y_{C_1} y_{C_2} y_A L_{(C_1, C_2)(A)}^{liq} + \sum_{C_1} \sum_{C_2} y_{C_1} y_{C_2} y_{Va}^2 L_{(C_1, C_2)(Va)}^{liq} + \sum_C \sum_{A_1} \sum_{A_2} y_C y_{A_1} y_{A_2} L_{(C)(A_1, A_2)}^{liq} +$$

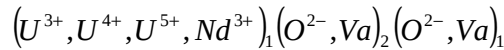
$$\sum_C \sum_A y_C y_A y_{Va} L_{(C)(A, Va)}^{liq} + \sum_C \sum_A \sum_B y_C y_A y_B L_{(C)(A, B)}^{liq} + \sum_C \sum_B y_C y_B y_{Va} L_{(C)(Va, B)}^{liq} + \sum_{B_1} \sum_{B_2} y_{B_1} y_{B_2} L_{(B_1, B_2)}^{liq}$$

A= Anions, B= Espèces neutres, C= Cations

d) Phase fluorine ($U_{1-y}Nd_y$)O₂

C'est la phase la plus importante à modéliser car c'est ici où la lacune de miscibilité se trouve.

Le modèle est décrit par une combinaison de trois réseaux, en utilisant le modèle CEF [Gotcu-Freis, 2011a]:



L'énergie de Gibbs est ainsi décrite par :

$$G_m^{(U, Nd)O_2} = \sum_i \sum_j \sum_k y_i y_j y'_k {}^\circ G_{(i)(j)(k)}^{(U, Nd)O_2} + RT \left(\sum_i y_i \ln y_i + 2 \sum_j y_j \ln y_j + \sum_k y'_k \ln y'_k \right) + {}^{exc}G^{(U, Nd)O_2}$$

i = constituant du premier sous-réseau.

j = constituant du deuxième sous-réseau

k = constituants du troisième sous-réseau (avec le terme y' pour les espèces de ce sous-réseau, afin de les différencier des espèces du deuxième qui sont les mêmes)

Dans le modèle CEF, tous les composés formés par combinaison des éléments de sous réseau et donnant comme résultat un composé neutre électroniquement doivent être considérés, même s'ils n'existent pas dans la réalité : c'est le cas du NdO₂, modélisé par :

$${}^\circ G_{(Nd^{3+})(O^{2-})_2(Va)} = 0.5 {}^\circ G_{Nd_2O_3} + 0.5 {}^\circ G_{\frac{1}{2}O_2} + 1.12467 RT + L$$

$${}^\circ G_{(Nd^{3+})(O^{2-})_2(O^{2-})} = 0.5 {}^\circ G_{Nd_2O_3} + 1.5 {}^\circ G_{\frac{1}{2}O_2} + 1.12467 RT + L$$

$$\begin{aligned} {}^\circ G_{(Nd^{3+})(Va)_2(Va)} &= 0.5 {}^\circ G_{Nd_2O_3} - 1.5 {}^\circ G_{\frac{1}{2}O_2} + 1.12467 RT + L \\ {}^\circ G_{(Nd^{3+})(Va)_2(O^{2-})} &= 0.5 {}^\circ G_{Nd_2O_3} - 0.5 {}^\circ G_{\frac{1}{2}O_2} + 1.12467 RT + L \end{aligned}$$

Par rapport à l'énergie d'excès, nous avons proposé les paramètres d'interaction suivants :

$$\begin{aligned} {}^{exc} G^{(U, Nd)O_2} &= y_{Nd^{3+}} y_{U^{5+}} y_{O^{2-}} y'_{O^{2-}} {}^0 L_{(Nd^{3+}, U^{5+})(O^{2-})_2(O^{2-})} \\ &+ y_{Nd^{3+}} y_{U^{5+}} y_{O^{2-}} y'_{Va} {}^0 L_{(Nd^{3+}, U^{5+})(O^{2-})_2(Va)} \\ &+ y_{Nd^{3+}} y_{U^{4+}} y_{O^{2-}} y'_{Va} {}^0 L_{(Nd^{3+}, U^{4+})(O^{2-})_2(Va)} \\ &+ y_{Nd^{3+}} y_{U^{4+}} y_{O^{2-}} y_{Va} y'_{Va} {}^0 L_{(Nd^{3+}, U^{4+})(O^{2-}, Va)_2(Va)} \\ &+ y_{Nd^{3+}} y_{U^{5+}} y_{O^{2-}} y'_{O^{2-}} y'_{Va} {}^0 L_{(Nd^{3+}, U^{5+})(O^{2-})_2(O^{2-}, Va)} \\ &+ y_{Nd^{3+}} y_{U^{4+}} y_{O^{2-}} y'_{O^{2-}} y'_{Va} {}^0 L_{(Nd^{3+}, U^{4+})(O^{2-})_2(O^{2-}, Va)} \end{aligned}$$

2.5.3.2. Résultats : diagrammes de phases binaires U-Nd et Nd-O.

a) Système U-Nd.

Pour modéliser ce système, nous avons considérés tous les composés du Tableau 18. Il n'existe pas de composés intermédiaire entre le Nd et l'U.

Elément ou composé	Range de température	Group de l'espace
α-U	273 K- 940 K	Orthorhombic A20 (<i>Cmcm</i>) [Massalski, 1990]
β-U	940 K- 1048 K	Tetragonal (<i>P4₂/mnm</i>) [Massalski, 1990, ICDD Database PDF, 2004]
γ-U	1048 K – 1414 K	Cubic BCC (<i>Im-3m</i>) [Massalski, 1990]
α-Nd	298- 1126K	Hexagonal DHCP(<i>P6₃/mmc</i>) [Massalski, 1990, Database PDF, 2004]
β-Nd	1126 K-1294 K	Cubic BCC (<i>Im-3m</i>) [Massalski, 1990]

Tableau 18 : Formes cristallographiques de l'uranium et du néodyme en température.

Il y a peu de données expérimentales dans la littérature sur le diagramme de phases uranium-néodyme (ainsi que pour la plupart des lanthanides-uranium). Les seules données correspondent à l'étude de Haefling [Haefling, 1959] pour la solubilité de différentes terres rares dans l' uranium à haute température. La méthode consistait à mélanger, en égales proportions, de l'uranium et du néodyme dans un creuset, dans une atmosphère d'He, et ensuite chauffer le système à différentes températures. Cette étude a pour conclusion que la solubilité de l'uranium dans le néodyme, ainsi que celle du néodyme dans l'uranium, sont très faibles. Les résultats sont montrés dans le Tableau 19. Sur l'image de la Figure 84 on observe que, en effet, la plupart des lanthanides sont très peu miscibles dans l'uranium et vice-versa.

Données de solubilité uranium-néodyme							
Solubilité de l'uranium dans le néodyme à l'état liquide							
Température	1050°C	1100°C	1150°C	1175°C	1200°C	1225°C	1250°C
U dissous (wt %)	1,30 (γ-U)	0,99 (γ-U)	1,68 (U liq.)	1,55 (U liq.)	1,99 (U liq.)	1,65 (U liq.)	1,76 (U liq.)
Solubilité du néodyme dans l'uranium à l'état liquide							
Température	1150°C	1175°C	1200°C	1225°C	1250°C		
Nd dissous (wt %)	0,14 (Nd liq)	0,16 (Nd liq)	0,18 (Nd liq)	0,12 (Nd liq)	0,19 (Nd liq)		

Tableau 19 : Solubilité du Nd dans l'U et de l'U dans le Nd

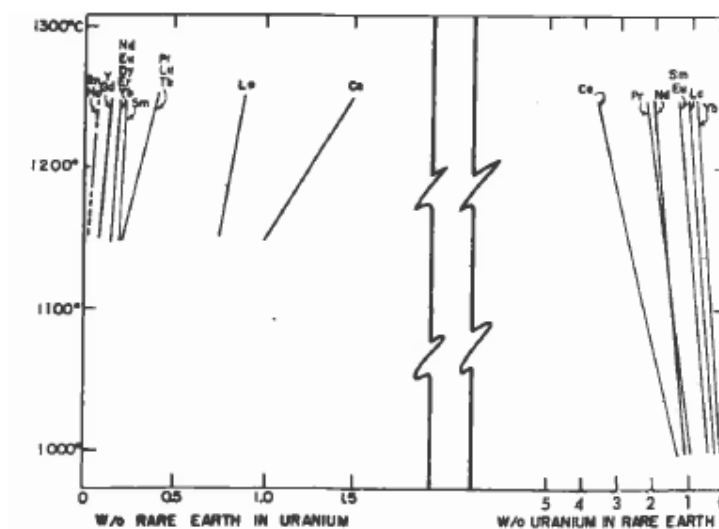


Figure 84 : Données de solubilité uranium-lanthanides [Haefling, 1959]

Le diagramme de phases obtenu est montré sur la Figure 85. Les paramètres thermodynamiques obtenus de cette modélisation sont dans le Tableau 19. Pour tenir compte de la très basse solubilité de l'U dans le Nd et du Nd dans l'U, des valeurs « L » d'interaction positives ont été introduites manuellement (sans réaliser de l'optimisation par PARROT) dans le modèle afin d'augmenter l'énergie libre d'excès de mélange. En plus, la lacune de miscibilité existant dans le liquide n'est pas symétrique, nous avons donc introduit le terme L_1 en accord avec l'équation de Redlich-Kister, pour tenir compte de cette asymétrie [Lukas, 2007]. A partir du diagramme binaire obtenu, on peut conclure que le néodyme et l'uranium sont immiscibles entre eux dans tous les domaines de température.

Paramètres optimisés.	
Liquid $(Nd^{+3}, U^{+4})_P(O^{2-}, Va, O)_Q$	$L_{(Nd^{3+}, U^{4+})(Va)}^0 = 60000$ $L_{(Nd^{3+}, U^{4+})(Va)}^1 = -10000$
BCC_A2 γ-U $(Nd, U)_1(O, Va)_3$	$G_{(Nd)_1(O)_3}^{BCC} - H_{Nd}^{SER} - 3H_O^{SER} = G_{Nd}^{BCC} + 3 G_O^{SER}$ $L_{(Nd, U)(Va)}^0 = 70000$

Tableau 20 : Paramètres d'interaction optimisés pour calcul du système binaire U-Nd

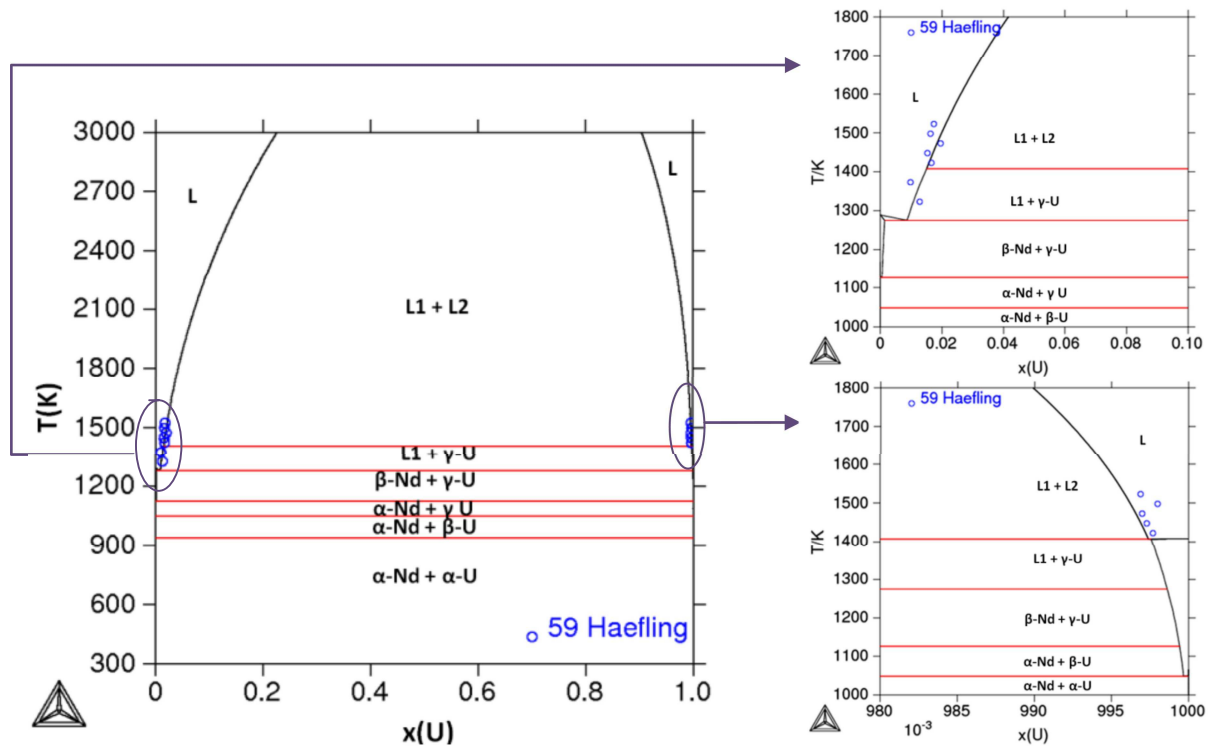


Figure 85 : Diagramme de phase binaire uranium-néodyme (ce travail).

b) Système Nd-O.

Le cas du système binaire néodyme-oxygène est un peu plus complexe car il existe la formation du composé stœchiométrique Nd_2O_3 , qui présente des modifications cristallographiques en température. Le Tableau 21 montre ses caractéristiques. Ce composé est stœchiométrique, il n'existe pas de solubilité de l'O dans Nd_2O_3 apparemment.

Elément or composé	Gamme de température	Groupe de l'espace
$\alpha\text{-Nd}$	298-1126K	Hexagonal DHCP ($P6_3/mmc$) [Massalski, 1990, ICDD Database PDF, 2004]
$\beta\text{-Nd}$	1126 K-1294 K	Cubique BCC ($Im-3m$) [Massalski, 1990,]
$\text{Nd}_2\text{O}_3\text{_A}$	298-2379 K	Hexagonal ($P-3m1$) [Konings, 2014, ICDD Database PDF, 2004]
$\text{Nd}_2\text{O}_3\text{_H}$	2379 K-2477 K	Hexagonal ($P6_3/mmc$) [Konings, 2014]
$\text{Nd}_2\text{O}_3\text{_X}$	2379 K-2577 K	Cubique ($Im-3m$) [Konings, 2014]

Tableau 21 : Formes cristallographiques du néodyme et de l'oxyde de néodyme en température.

Sano [Sano, 1999] a mesuré la solubilité de l'oxygène dans les différentes formes cristallographiques du néodyme, à températures élevées. Pour réaliser ces mesures, il a utilisé des méthodes d'électrotransport à l'état solide et d'équilibre métal-oxyde (couples de diffusion). Il a déterminé que dans le domaine de température étudié (1000 K- 1800 K) l'O peut être très légèrement soluble dans le $\alpha\text{-Nd}$ et dans le $\beta\text{-Nd}$, ainsi que dans le Nd à l'état liquide.

Le diagramme de phases obtenu est montré sur la Figure 86, et les paramètres résultats de l'optimisation par PARROT sont présentés dans le Tableau 22.

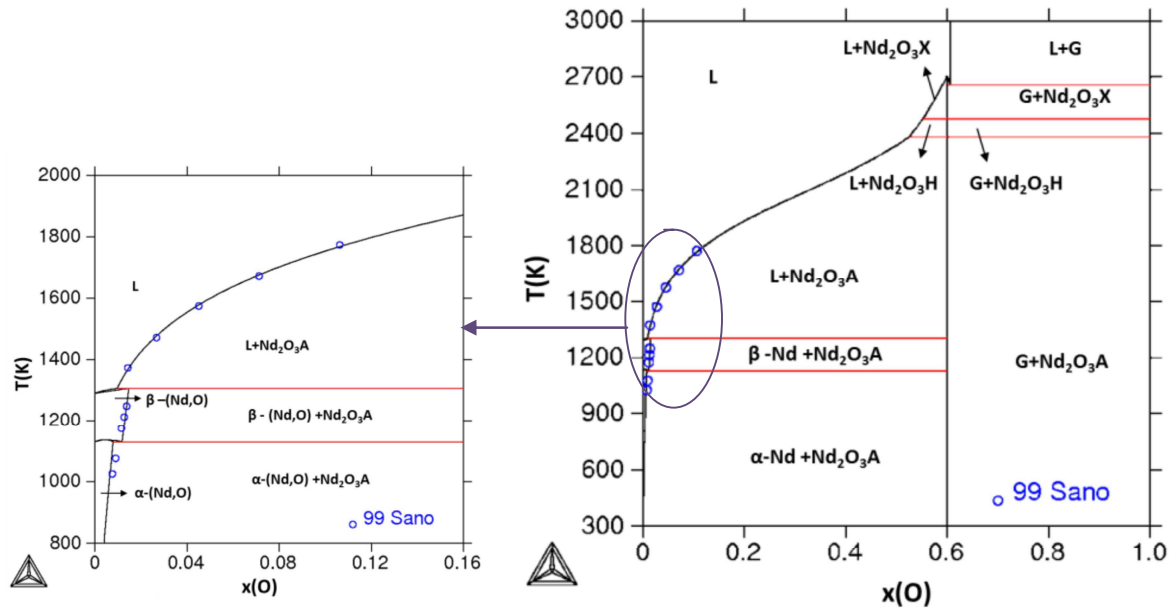


Figure 86 : Diagramme binaire de phases calculé pour Nd-O (ce travail).

Paramètres thermodynamique optimisés (J/mol)	
Liquid $(Nd^{+3}, U^{+4})_P(O^{2-}, Va, O)_Q$	$G_{(Nd^{3+})_2(O^{2-})_3}^{liq} - 2H_{Nd}^{SER} - 3H_O^{SER} = -1788019.5 + 1271.06665 T - 205 T \ln T$ $L_{(Nd^{3+})(O^{2-}, Va)}^0 = 120767 - 38.9 T$
BCC_A2 $\beta-(Nd, O)$ $(Nd, U)_1(O, Va)_3$	$G_{(Nd)_1(O)_3}^{BCC} - H_{Nd}^{SER} - 3H_O^{SER} = G_{Nd}^{BCC} + 3 G_O^{SER}$ $L_{(Nd)(O, Va)}^0 = -1751674.40 - 360.7 T$
DHCP $\alpha-(Nd, O)$ $(Nd)_1(O, Va)_{0.5}$	$G_{(Nd)_{0.5}O_{0.5}}^{DHCP} - H_{Nd}^{SER} - 0.5 H_O^{SER} = G_{Nd}^{SER} + 0.5 G_O^{SER}$ $L_{(Nd)(O, Va)}^{DHCP} = -287362.7 - 45.2 T$
Nd₂O₃ A, H, X $(Nd^{3+})_2(O^{2-})_3$ [Konings, 2014]	$G^{Nd_2O_3_A} - 2H_{Nd}^{SER} - 3H_O^{SER} = {}^\circ G(Nd_2O_3_A) =$ $= -1847287.16 + 641.108819 T - 117.1079 T \ln T$ $- 0.14068275 T^2 + 629225 T^{-1}$ $G^{Nd_2O_3_H} - 2H_{Nd}^{SER} - 3H_O^{SER} = -1853698.95 + 1177.141637 T - 190 T \ln T$ $G^{Nd_2O_3_X} - 2H_{Nd}^{SER} - 3H_O^{SER} = -1843698.95 + 1173.104497 T - 190 T \ln T$

Tableau 22 : Paramètres d'interaction optimisés pour calcul du diagramme binaire Nd-O.

2.5.3.3. Résultats : diagramme de phases ternaire U-Nd-O.

Pour la modélisation du système ternaire, nous utilisons tous les paramètres optimisés dans le calcul des binaires, et ajoutons les nouvelles phases du ternaire.

Nous nous sommes spécifiquement concentrés sur notre phase d'intérêt : la fluorine $(U_{1-y}, Nd_y)O_{2+y-x}$.

Sélection critique de données expérimentales à réaliser.

Le Tableau 23 montre les données expérimentales existantes à ce jour (et à notre connaissance) sur la phase fluorine. Nous avons sélectionné un groupe de données parmi cette liste pour l'optimisation du modèle.

Tout d'abord, en ce qui concerne les données thermodynamiques, nous avons pris en compte les mesures d'incrément enthalpique réalisées par Venkata pour des teneurs en Nd allant de $y=0,2$ à

y=0,8.

Ensuite, concernant les données de potentiel d'oxygène en fonction du rapport O/M du système, nous avons trouvé trois séries de mesures dans la littérature, mais qui ne sont pas complètement compatibles entre elles. Pour rappel, le potentiel d'oxygène est égal à :

$$\Delta G_{O_2} = \Delta G_{O_2}^{\circ} + RT \ln \overline{p_{O_2}}$$

Premièrement, les valeurs mesurées par Tetenbaum à très haute température, sont beaucoup plus basses que celles d'Une et Wadier à températures plus faibles, ce qui n'est pas cohérent puisque le potentiel augmente avec la température.

Ensuite, les données de Wadier à 1123K pour des échantillons avec un rapport O/M inférieur à deux n'ont pas pu être reproduites par notre modèle, notamment pour les hautes teneurs en Nd. Ceci peut être attribué à l'éventuelle présence de nouvelles phases pour ces teneurs en Nd, comme cela a été le cas pour le système similaire U-Gd-O, étudié par Dario Pieck [Pieck, 2013].

Finalement, concernant le diagramme de phases, nous nous sommes appuyés principalement sur nos mesures expérimentales de DRX et DRX-HT présentées au début de ce chapitre. Nous avons utilisé les conodes de la lacune de miscibilité à température ambiante, données dans le paragraphe 2.5.1.3, et la température de transition de phases obtenu par DRX-HT, sur le paragraphe 2.4.

Littérature : information disponible sur le système ternaire U-Nd-O				
Capacité thermique, incréments enthalpiques				
Auteur	Température	y _{Nd}	Méthode	Utilisé ?
[Venkata , 2014]	298 K- 800 K	0,2-0,8	DSC Drop calorimetry	Oui
Potentiel d'oxygène				
Auteur	Température	y _{Nd}	Méthode	Utilisé ?
[Tetenbaum, 1974]	2200 K- 2300 K	0,1-0,2	Techniques de transpiration	Non
[Une, 1983]	1123 K -1773 K	0,14- 0,27	Thermogravimétrie	Oui
[Wadier, 1973]	1123 K	0,1-0,5	Thermogravimétrie F.E.M.	Non
Diagramme de phases				
Auteur	Température	y _{Nd}	Méthode	Utilisé ?
CE TRAVAIL (DRX)	Room temperature	0,01-0,28	DRX	Oui
CE TRAVAIL (DRX-HT)	700 K	0,28	XRD- HT	Oui
[Venkata, 2014]	Room temperature	0,2-0,8	DRX	Non
[Wadier, 1973]	1123 K	0-0,4	DRX	Non
[Boroujerdi, 1971]	1523 K	0-0,9	DRX	Non
[Lambertson, 1954]	1973 K- 2773 K	0,2-1	DRX	Oui

Tableau 23 : Données expérimentales utilisés pour la modélisation et optimisation de la phase fluorine.

Certains auteurs mentionnent l'existence d'une solution solide totale à température ambiante. Du

fait de la contradiction entre ces données et les nôtres, nous ne pouvons pas inclure ces données pour le modèle. Néanmoins, à plus forte température, les diagrammes de phases de la littérature qui rapportent une solution solide, sont compatibles avec nos résultats, et sont ainsi inclus dans le modèle. Tel est le cas des mesures de Keller and Boroujerdi à 1523 K [Diehl, 1971][Boroujerdi, 1971].

Nous avons également utilisé le pseudo-diagramme de phase $\text{UO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ proposé par Lambertson et Mueller pour évaluer la limite entre la phase CFC et le liquide.

Résultats :

Les potentiels d'oxygène calculés sont montrés sur la Figure 87 pour les systèmes $(\text{U}_{0,86}\text{Nd}_{0,14})\text{O}_2$ et $(\text{U}_{0,73}\text{Nd}_{0,27})\text{O}_2$. Les points d'Une sont montrés pour comparaison, ainsi que ceux de Wadier dans ce domaine de concentration.

Le modèle présente un bon accord avec les données de Une. Par rapport aux données de Wadier, il y a un bon accord pour les points de rapport O/M supérieur à 2, mais pour $\text{O/M} < 2$ l'accord est moins satisfaisant, surtout quand la teneur en Nd s'accroît (non montré ici). Le désaccord trouvé avec Wadier à forte teneur en Nd ($y=0,4, 0,5\dots$) pourrait être attribué, d'une part, à la présence éventuelle de nouvelles phases que nous n'avons pas considéré (nous nous sommes appuyés sur l'étude de Keller and Boroujerdi [Keller, 1972], qui montre que la solution solide peut aller jusqu'à 65% en Nd). D'autre part, ces différences peuvent être attribuées au fait de que l'uranium $6+$ n'est pas incorporé au modèle, état d'oxydation qui devrait commencer à avoir une présence significative dans le système à ces teneurs. Mc Murray avait rapporté le même problème pour calculer le potentiel d'oxygène du système $(\text{U}_{1-y}\text{Gd}_y)\text{O}_2$ par la méthode CALPHAD à des fortes teneurs en Gd, et propose également que le problème peut être dû à cette absence d' U^{6+} dans le modèle.

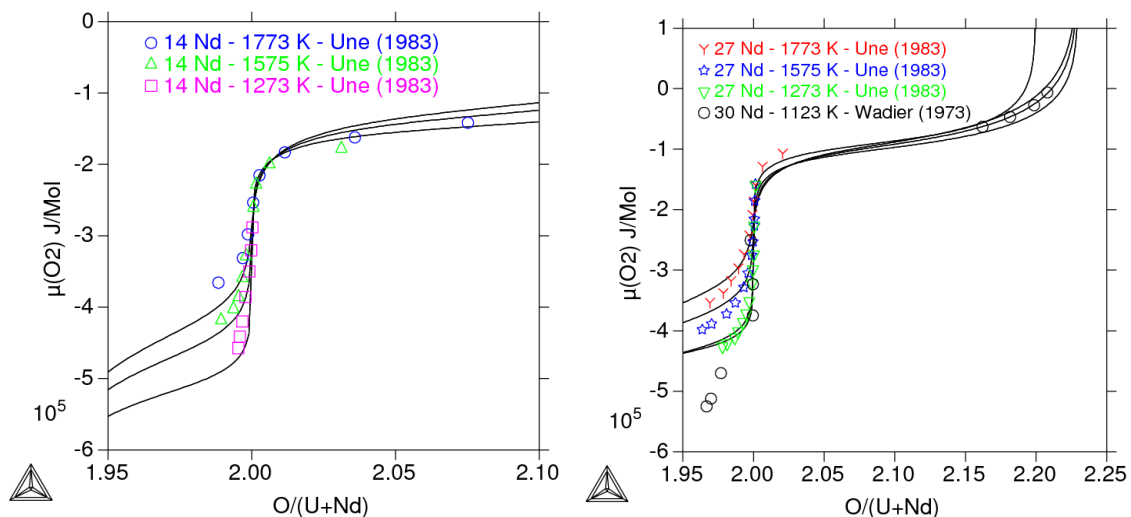


Figure 87 : Potentiel d'oxygène du système vs O/M à différentes températures pour
a) $(\text{U}_{0,86}\text{Nd}_{0,14})\text{O}_2$ et b) $(\text{U}_{0,73}\text{Nd}_{0,27})\text{O}_2$

Concernant le diagramme de phases, sur la Figure 88 les diagrammes de phases calculés à 300 K,

800 K et 1500 K sont présentés.

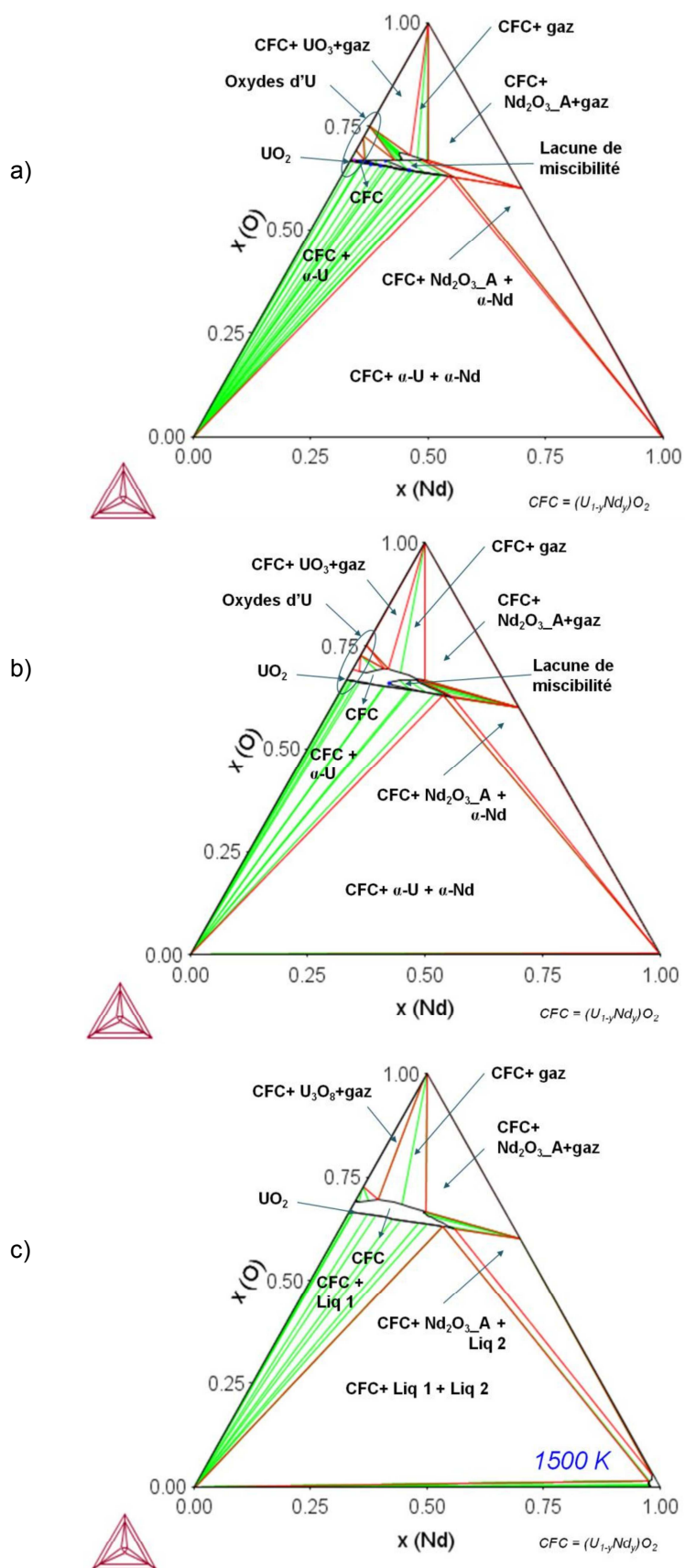


Figure 88 : Diagrammes de phases U-Nd-O, a) 300 K, b) 800K, c) 1500K (ce travail).

Pour mieux observer la zone correspondant à la phase fluorine $(U_{1-y}Nd_y)O_2$ et donc l'apparition de la lacune de miscibilité, un détail des isothermes précédents est donné sur la Figure 88, pour $0 < x_{Nd} < 0.4$ et $0.6 < x_O < 0.75$. Sur a), nous observons une section isotherme calculée à 300 K. On observe très clairement la présence d'une lacune de miscibilité pour une teneur en $x(Nd)$ supérieure à 0,04, et pour un rapport O/M égal ou inférieur à deux. Cette lacune s'éteint jusqu'à la précipitation du Nd_2O_3 , mais nous n'avons pas incorporé de données expérimentales dans cette zone pour vérifier cette limite. Les points expérimentaux que nous avons obtenus, sont montrés : Il existe un bon accord entre ces points et le modèle. Sur b), on observe un détail pour l'isotherme à 800 K : la zone correspondant à la solution solide s'étend et la lacune de miscibilité rétrécit. Le point expérimental obtenu à cette température avec les analyses DRX-HT est indiqué, là aussi un bon accord est obtenu. De la même façon, nous avons calculé une section isoplète (rapport U/Nd fixé à 2,595 ; variation en température et en teneur en oxygène), montré sur la Figure 88 c). Dans ce graphique nous plaçons la température de transition de phase issue des expériences de DRX-HT (paragraphe 2.4). Nous avons obtenu un très bon accord avec la température UTCS de disparition de la lacune.

Pour les diagrammes de phases à températures plus élevées (1123 K et 1700 K), la lacune de miscibilité diminue sa taille et le domaine de la fluorine s'étend jusqu'à des rapports O/M assez supérieurs à 2. Tel est le cas des résultats de Wadier, qui sont assez bien reproduits par notre modèle.

Les résultats numériques de la modélisation de la phase fluorine sont montrés dans le Tableau 24.

Paramètres thermodynamiques optimisés (J/mol)	
$(U,Nd)O_{2\pm x}$ (C1) $(U^{+3}, U^{+4}, U^{+5}, Nd^{+3})(O^{2-}, Va)_2(O^{2-}, Va)$	$G_{(Nd^{3+})(O^{2-})_2(O^{2-})}^{C1} - H_{Nd}^{SER} - 3 H_O^{SER}$ $= +.5 \text{ } ^\circ G(Nd2O3_A) + 1.5 \text{ } ^\circ G_O^{SER} + 20000 + 1.12467 R T$ $G_{(Nd^{3+})(Va)_2(O^{2-})}^{C1} - H_{Nd}^{SER} - H_O^{SER}$ $= +.5 \text{ } ^\circ G(Nd2O3_A) - 0.5 \text{ } ^\circ G_O^{SER} + 20000 + 1.12467 R T$ $G_{(Nd^{3+})(O^{2-})_2(Va)}^{C1} - H_{Nd}^{SER} - 2 H_O^{SER}$ $= +.5 \text{ } ^\circ G(Nd2O3_A) + 0.5 \text{ } ^\circ G_O^{SER} + 20000 + 1.12467 R T$ $G_{(Nd^{3+})(Va)_2(Va)}^{C1} - H_{Nd}^{SER}$ $= +.5 \text{ } ^\circ G(Nd2O3_A) - 1.5 \text{ } ^\circ G_O^{SER} + 20000 + 1.12467 R T$ $L_{(Nd^{3+}, U^{5+})(O^{2-})_2(O^{2-})}^0 = -744337 - 265.5266 T$ $L_{(Nd^{3+}, U^{5+})(O^{2-})_2(Va)}^0 = -391852$ $L_{(Nd^{3+}, U^{4+})(O^{2-})_2(Va)}^0 = -500000 + 43 T$ $L_{(Nd^{3+}, U^{5+})(O^{2-})_2(O^{2-}, Va)}^0 = 451921$ $L_{(Nd^{3+}, U^{4+})(O^{2-}, Va)_2(Va)}^0 = 137803$ $L_{(Nd^{3+}, U^{4+})(O^{2-})_2(O^{2-}, Va)}^0 = -479906$

Tableau 24 : Paramètres d'interaction optimisés pour la modélisation du système ternaire U-Nd-O.

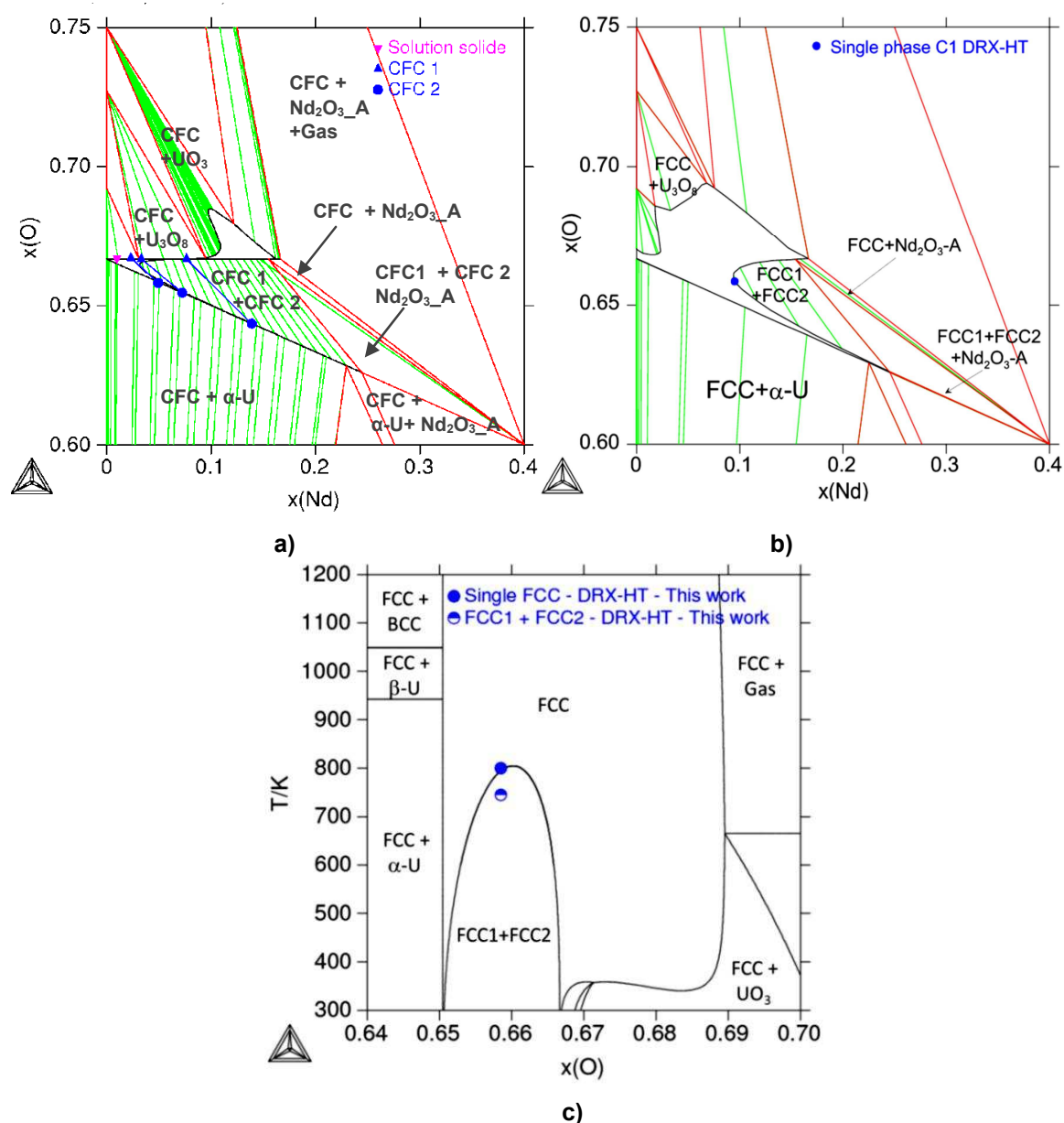


Figure 89 : Détails de la lacune de miscibilité, a) à 300 K, $0,6 < x(O) < 0,75$ et $0 < x(Nd) < 0,4$ b) à 800 K, $0,6 < x(O) < 0,75$ et $0 < x(Nd) < 0,4$ c) Evolution en température pour un rapport U/Nd fixe et égal à 2,59 (ce travail).

2.6. EXPERIENCES COMPLEMENTAIRES : INFLUENCE DES CONDITIONS DE FABRICATION DANS L'APPARITION DE LA LACUNE.

Le double approche adoptée dans ce travail nous a permis d'obtenir une description cohérente de la lacune de miscibilité existante dans l' $(U_{1-y}Nd_y)O_2$. Le diagramme de phases calculé est en bon accord avec nos mesures expérimentales.

Afin d'accroître la base de données existant sur le système U-Nd-O, nous avons réalisé des nouvelles expériences sur le four de traitement thermique DURANCE. Les résultats obtenus peuvent s'expliquer à partir des conclusions obtenues lors de la modélisation thermodynamique.

2.6.1. Traitements thermiques sur le four DURANCE.

L'objectif de ces expériences était de reproduire l'expérience effectuée dans l'équipement de DRX-HT, avec des échantillons contenant différentes teneurs en Nd.

Les traitements thermiques réalisés sont présentés sur la Figure 90. Ils simulent l'historique de température de la Figure 67, mais pas de façon échelonnée. Ces traitements ont été réalisés au laboratoire LBF, à Cadarache, dans le four DURANCE. Malheureusement, il n'est pas possible de réaliser des mesures de diffraction de rayons X en température dans cette installation, nous avons donc réalisé des analyses DRX intermédiaires, à température ambiante, à trois moments du cycle en température :

- Avant le début du traitement (ceci correspond aux analyses de la section 2.3.2)
- A la fin de la descente lente
- Après le refroidissement rapide qui suit la deuxième montée en température.

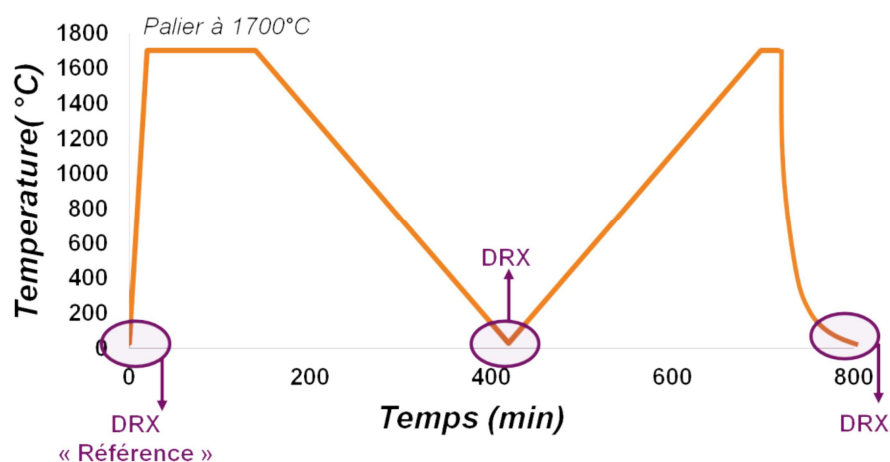


Figure 90 : Historique de température suivi dans le four DURANCE.

Echantillons	$(U_{0,97}Nd_{0,03})O_2$	$(U_{0,81}Nd_{0,09})O_2$	$(U_{0,72}Nd_{0,28})O_2$
Atmosphères de traitement	Ar et Ar+ 4% H_2	Ar et Ar+ 4% H_2	Ar

Tableau 25 : Echantillons traités dans le four DURANCE.

Les résultats obtenus sont montrés sur la Figure 91. Un extrait du diffractogramme obtenu est montré dans chacun des cas pour la (3,1,1).

Concernant les traitements réalisés sous atmosphère neutre, les diffractogrammes obtenus après la descente lente et après le refroidissement rapide montrent une solution solide unique CFC.

Ces résultats sont cohérents avec les conclusions obtenues lors de la modélisation thermodynamique, qui propose l'apparition de la lacune de miscibilité quand le rapport O/M du système est légèrement inférieur à deux. On observe aussi un possible recuit des défauts qui se traduit par une diminution des largeurs des raies de diffraction après la descente lente. Cependant,

pour les échantillons ayant été refroidis de façon rapide, les largeurs des raies ne diminuent pas. Ceci montre comment le solide est sensible à la cinétique de refroidissement, mais aussi probablement au potentiel d'oxygène du système (qui n'est pas le même à 1700°C qu'à 30°C)

Concernant les traitements thermiques réalisés sous une atmosphère plus réductrice, les résultats obtenus sont en moins bon accord avec le diagramme de phases obtenu. En effet, il semble que les échantillons, après le traitement, sont restés monophasés au lieu de subir la démixtion. En plus on n'observe pas un élargissement des raies sur les échantillons ayant été refroidis rapidement.

L'explication de ce phénomène peut être trouvée par une analyse du potentiel d'oxygène des matériaux $(U_{1-y}Nd_y)O_2$ que nous avons calculé par la méthode CALPHAD et présenté sur la Figure 87. Nous avons conclu que la lacune de miscibilité apparaît si le rapport O/M du solide est inférieur à 2. Si on regarde maintenant les courbes de potentiel d'oxygène de la Figure 87, le potentiel d'oxygène du système doit non seulement être très bas (inférieur à -200 KJ/mol), mais aussi varier très peu car dans la zone de démixtion la courbe du potentiel d'oxygène s'aplatit. C'est-à-dire qu'il s'agit d'un paramètre très important auquel la démixtion est très sensible et dans les expériences réalisées on était probablement en dehors de la gamme de potentiel d'oxygène pertinente.

Dans les traitements thermiques réalisés, le seul paramètre contrôlé (à ce jour) est l'atmosphère du gaz du traitement thermique. Néanmoins, il y a des facteurs aléatoires qui jouent également un rôle important, comme les impuretés, les filtres des lignes, les composants du four, et qui ne sont pas totalement équivalents dans les différentes expériences que nous avons réalisées (DURANCE, DRX-HT...)

En conséquence, ceci explique pourquoi la lacune de miscibilité n'est pas toujours détectée dans les échantillons dopés en Nd et explique également les contradictions trouvées dans la littérature où le système $(U_{1-y}Nd_y)O_2$ se présente toujours en tant que solution solide unique. A partir de ce raisonnement, nous pouvons affirmer que connaître le potentiel d'oxygène du système pendant la fabrication ou lors d'une modification de la température est la première étape pour contrôler l'apparition de la lacune.

Ce phénomène va devoir en conséquence être pris en considération lors des caractérisations d'échantillons irradiés dans le four MERARG, qui possède les mêmes caractéristiques que le four DURANCE.

2.1. CONCLUSION.

Nous avons prouvé l'existence d'une lacune de miscibilité dans le diagramme de phases ternaire U-Nd-O. Nous l'avons ensuite caractérisée en détail au moyen de deux approches. Les résultats obtenus expérimentalement et à partir du modèle réalisé sont compatibles. Les résultats montrent que la lacune de miscibilité apparaît quand la teneur en Nd est supérieure à 4% massique, le rapport O/M inférieur à 2, et la température inférieure à 800K.

Ces conditions ne sont pas éloignées des conditions du HBS en réacteur. Le chapitre suivant est ainsi dédié à formuler une hypothèse de description du HBS, qui tient compte du phénomène de lacune de miscibilité dans l' $(U_{1-y}Nd_y)O_2$ que nous avons découvert.

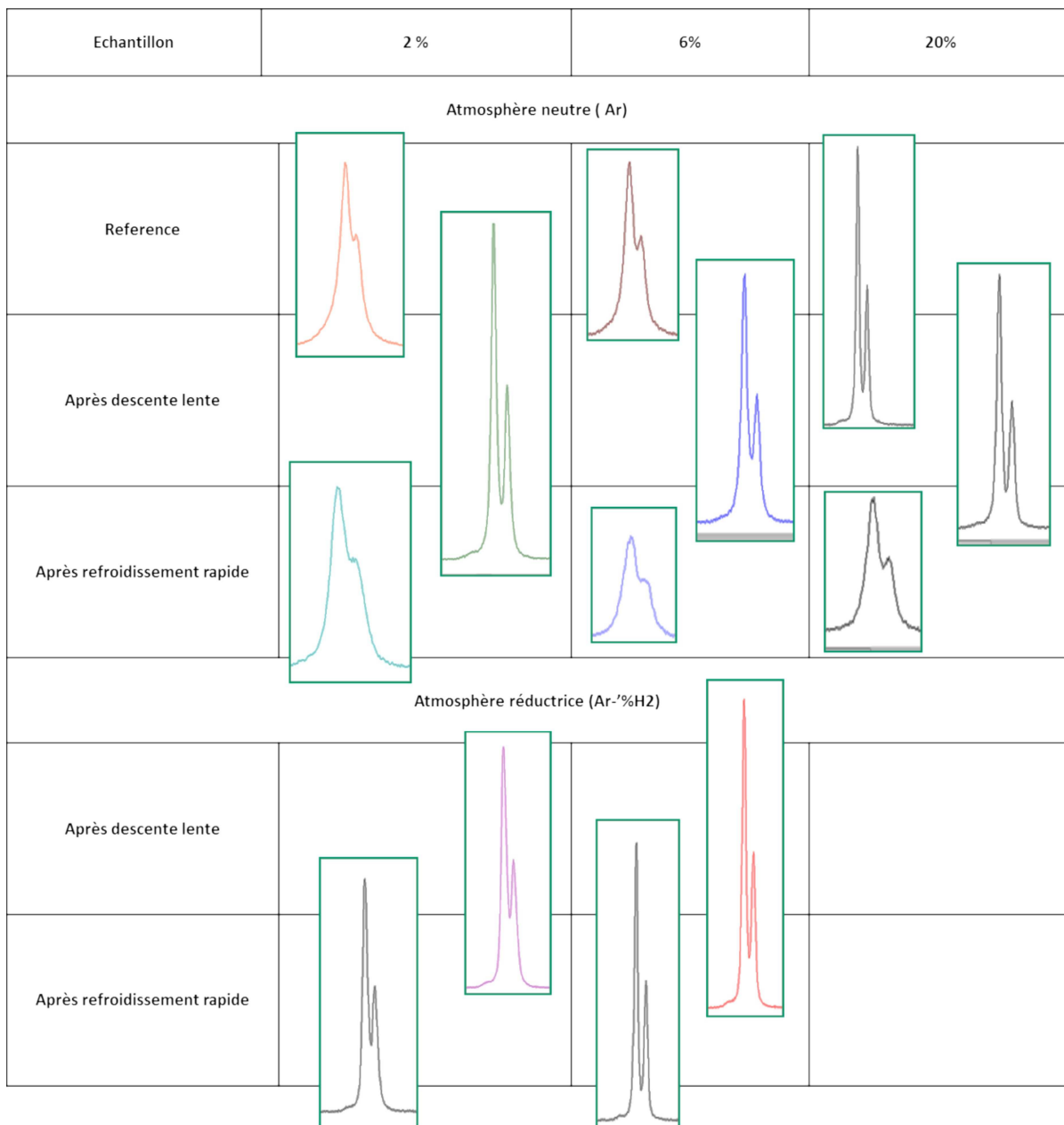


Figure 91 : Résultats obtenus lors des caractérisations DRX des échantillons ayant subi un traitement thermique sur le four DURANCE (20 : 54-57).

Chapitre Trois : TRANSPOSITION AUX SYSTEMES IRRADIES



3. TRANSPOSITION AUX SYSTEMES IRRADIES.....	105
3.1. Introduction	105
3.2. Analyse des diagramme de phases des systèmes U-L-O (L=Pu, Nd, Ce, Eu, La, Gd, Pr)	105
3.2.1. $(U_{1-y}Pu_y)O_{2\pm x}$	106
3.2.2. Les lanthanides.	108
3.2.3. $(U_{1-y}La_y)O_{2\pm x}$	108
3.2.4. $(U_{1-y}Ce_y)O_{2\pm x}$	110
3.2.5. $(U_{1-y}Pr_y)O_{2\pm x}$	112
3.2.6. $(U_{1-y}Eu_y)O_{2\pm x}$	113
3.2.7. $(U_{1-y}Gd_y)O_{2\pm x}$	114
3.2.8. Résumé et interprétation.	114
3.3. Thermodynamique d'un système avec plusieurs lanthanides et Pu.	115
3.3.1. Prédiction qualitative de la solubilité d'un système multicomposé (U,L, L'..)O ₂	115
3.3.2. Cohérence avec des résultats expérimentaux. Systèmes (U _{1-y} Pu _y)O ₂ dopés en Np, Am et/ou Nd.	116
3.3.3. Démarche CALPHAD vers un combustible irradié : (U,Pu,Nd)O ₂	118
3.4. Lien avec le combustible irradié : comment interpréter la structure cristallographique du combustible irradié en tant qu'un diagramme de phases ?.....	122
3.5. Hypothèse de description du combustible irradié.....	123
3.6. Conclusions et Plan de confrontation expérimentale de l'hypothèse formulée.....	124

3. TRANSPOSITION AUX SYSTEMES IRRADIES

3.1. INTRODUCTION

Dans le chapitre précédent nous avons mis en évidence l'existence d'une lacune de miscibilité dans le dioxyde d'uranium dopé en néodyme. Nous l'avons caractérisée en détail. Il a été déterminé que la lacune apparaît pour une teneur en néodyme très basse : de l'ordre de 5% massique, et pour un rapport O/M égal ou inférieur à 2. Ces conditions d'apparition étant proches de celles du combustible irradié à fort taux de combustion, nos résultats poussent à aller plus loin dans l'étude du phénomène d'apparition de lacunes de miscibilité dans l' UO_2 irradié.

Comme dit précédemment, nous avons décidé de suivre une démarche de travail par étapes successives et de complexité croissante, dans le but de réaliser la transposition des matériaux modèles $(\text{U}_{1-y}\text{Nd}_y)\text{O}_2$ aux matériaux irradiés $(\text{U},\text{Nd},\text{Pu},\text{Ce},\text{Nd},\text{Eu})\text{O}_2$. Ce chapitre représente une étape clé dans cette transposition.

Dans le cadre de cette démarche, ce troisième chapitre est divisé en trois parties. Tout d'abord, la réalisation d'une comparaison bibliographique des diagrammes de phases de tous les systèmes ternaires U-L-O (L=Ce, Pu, Eu..), pour examiner lesquels d'entre eux sont également susceptibles de former une lacune de miscibilité dans l' UO_2 . Quelques systèmes plus complexes comme le $(\text{U},\text{Pu},\text{Am}..)\text{O}_2$ sont aussi examinés.

La deuxième partie consiste à compléter les résultats de la littérature en réalisant un calcul de solubilité du système quaternaire $(\text{U},\text{Pu},\text{Nd})\text{O}_2$ par la méthode CALPHAD. Nous pouvons supposer qu'une lacune de miscibilité est susceptible d'exister dans ce quaternaire du fait de son existence dans les ternaires U-Nd-O et U-Pu-O.

Finalement, une hypothèse de description du comportement du combustible irradié basée sur l'existence d'une lacune de miscibilité sera présentée. Pour cela, le combustible irradié est décrit comme un pseudo-diagramme de phases. Cette hypothèse constitue le point de départ du dernier chapitre de la thèse, qui est entièrement dédié à l'étude expérimentale des combustibles irradiés.

3.2. ANALYSE DES DIAGRAMME DE PHASES DES SYSTEMES U-L-O (L=Pu, Nd, Ce, Eu, La, Gd, Pr)

Nous présentons ici les diagrammes de phases U-L-O existants dans la littérature. Dans ce contexte, « L » correspond aux produits de fission lanthanides mais aussi à des actinides comme le Pu, qui apparaît en quantité non négligeable (cf. Tableau 28). De la même façon, nous allons montrer des données expérimentales de solubilité dans des systèmes multicomposés (U-Pu-O) dopés en autres actinides ou lanthanides.

Pour chaque diagramme analysé, nous allons nous concentrer sur un rapport O/M du système égal à deux ou un rapport O/M du système inférieur à deux, afin de comparer avec les résultats obtenus dans le chapitre précédent.

3.2.1. $(U_{1-y}Pu_y)O_{2\pm x}$

Pour le système stœchiométrique $(U_{1-y}Pu_y)O_2$, les auteurs s'accordent sur le fait que le système existe comme une solution solide unique de structure cristallographique CFC, jusqu'à une concentration très élevée en Pu [Truphémus, 2013][Guéneau, 2011][Sari, 1970][Agarwal, 2009].

Le domaine sous-stœchiométrique, par contre, présente une lacune de miscibilité. La concentration exacte d'origine de cette lacune est toujours le sujet de discussions. Markin and Street [Markin, 1967a][Markin, 1967b] ont proposé une valeur de y_{Pu} légèrement supérieure à 0,3. Ensuite, Sari a proposé une concentration de transition entre 0,15 et 0,2 basée sur des analyses DRX et de microscopie optique [Sari, 1970]. Ces résultats ont été confirmés et affinés par la suite ; Kato [Kato, 2009] par exemple, propose une valeur de y entre 0,17 et 0,3. Les résultats plus récents sur ce sujet ont été obtenus par Truphemus [Truphémus, 2013]. Ils démontrent que le domaine biphasé apparaît pour une valeur de y entre 0,15 et 0,25. La première représentation du diagramme de phases U-Pu-O a été réalisée par Sari et al. et est montrée sur la Figure 92 [Sari, 1970]. A des teneurs en Pu plus fortes, une des deux phases CFC de la lacune disparaît pour se transformer en une phase BCC. Nonobstant, cela est au-delà de notre gamme de concentration d'intérêt.

Sari a aussi mesuré les paramètres de maille en fonction de la concentration en Pu, mesures qui ont été ensuite confirmées par différents auteurs. Comme on peut le voir sur la Figure 93 [Sari, 1970], le paramètre de maille le plus petit correspond à la phase contenant la teneur la plus grande en Pu, et vice-versa.

La modélisation thermodynamique de ce ternaire, réalisée par la méthode CALPHAD, a permis de déterminer, en fonction de l'ensemble des données disponibles, les limites de la zone d'apparition de la lacune et son évolution en température. La limite de solubilité du Pu dans l'UO₂ est maintenant définie, selon les calculs CALPHAD, pour une valeur d'y_{Pu} proche de 0,20 (Figure 94). En température, la lacune existe jusqu'à une valeur de l'ordre de 900 K [Guéneau, 2011][Agarwal, 2009], comme montré sur la Figure 95 [Guéneau, 2011] [Agarwal, 2009] [Besmann, 1985].

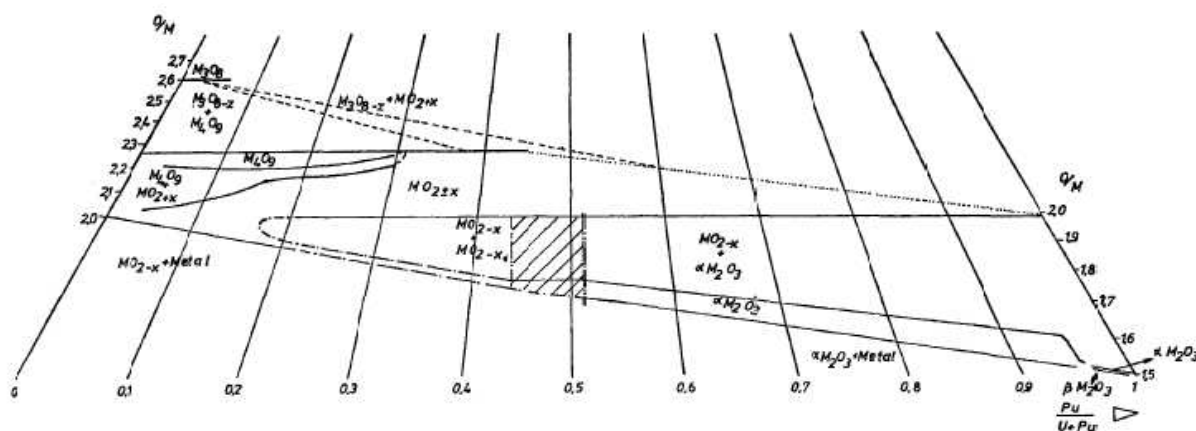


Figure 92 : Représentation partielle du diagramme de phases U-Pu-O [Sari, 1970],

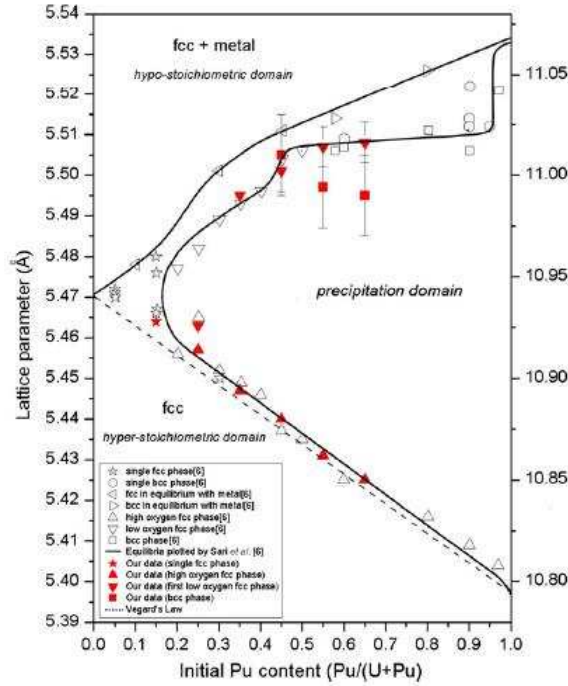


Figure 93 : Evolution des paramètres de maille dans U-Pu-O en fonction de la quantité du Pu [Sari, 1970]

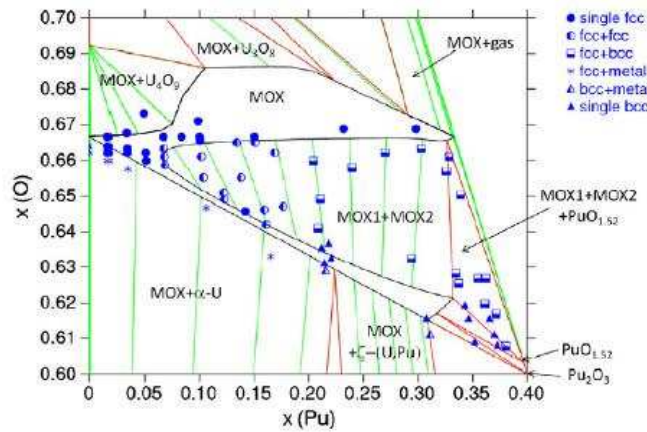


Figure 94 : Modélisation de la lacune de miscibilité dans le système U-Pu-O à température ambiante [Guéneau, 2011]

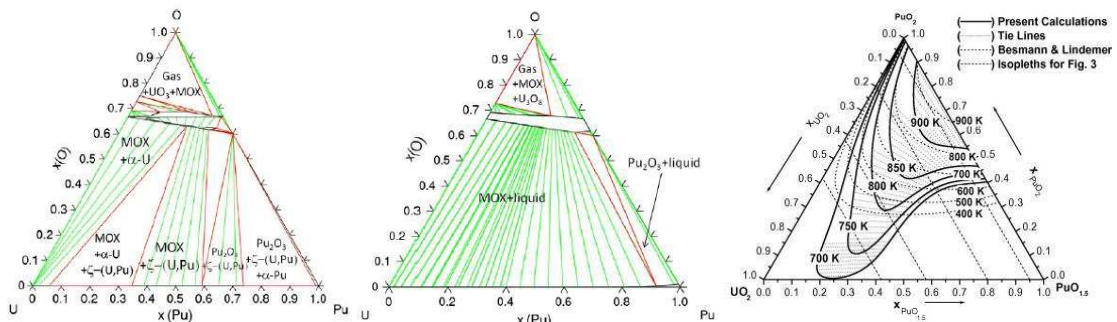


Figure 95 : Evolution de la lacune de miscibilité dans l'U-Pu-O en fonction de la température a) 423 K, b) 1400 K, c) Evolution par isothermes [Guéneau, 2011]

3.2.2. Les lanthanides.

Pour les systèmes UO_2 dopés en lanthanides, la description du diagramme phases historiquement considérée correspond à l'image de la Figure 96. Sur cette figure on observe le diagramme pour l'U-Pr-O mais ce même comportement a été considéré pour tous les autres Lanthanides (La, Nd, Dy...)[De Alleluia, 1981]. L'une des informations la plus significative qui peut être tirée de cette figure est la présence d'une solution solide unique, avec une structure fluorite (F), pour un large domaine.

Néanmoins, il s'agit de données expérimentales recueillies à forte température, supérieure à 1000°C . Étant donné que la solubilité augmente avec la température, nous ne pouvons pas affirmer qu'à des températures inférieures le domaine de solution solide serait identique. D'où la nécessité de faire une recherche exhaustive de données de solubilité dans la littérature, pour pouvoir en tirer des conclusions pour des températures plus faibles.

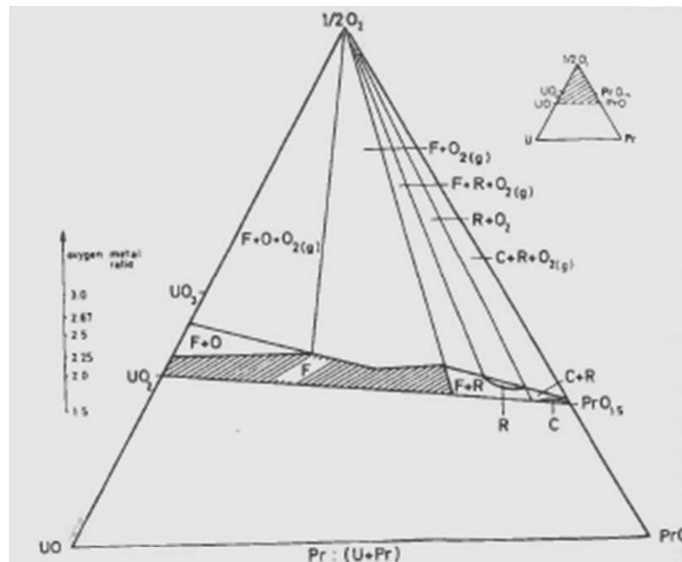


Figure 96: Diagramme de phases du système U-Pr-O à 1250°C , représentative du comportement de l'ensemble des lanthanides [De Alleluia, 1981].

3.2.3. $(\text{U}_{1-y}\text{La}_y)\text{O}_{2\pm x}$

Pour des combustibles $(\text{U}_{1-y}\text{La}_y)\text{O}_{2\pm x}$, à température élevée, le domaine de solubilité du La dans l' UO_2 est considéré comme très large (Figure 97) [Herrero, 1990][Stadlbauer, 1974][Diehl, 1971][Venkata Krishnan, 2010].

A température ambiante, les quelques études réalisées semblent également montrer que la gamme de solubilité reste également large. Venkata [Venkata Krishnan, 2010] a réalisé une étude où des échantillons dopés en La ont été préparés dans une gamme très large de concentrations en La et sous une atmosphère fortement réductrice contenant 5% en H_2 . Les résultats montrent que le système existe en tant que solution solide pour une concentration très élevée en La. Il n'y a pas de domaines biphasés, comme on peut voir sur la Figure 98 [Venkata Krishnan, 2010], en cohérence avec la modélisation Calphad réalisée pour ce système [Shin, 2013]

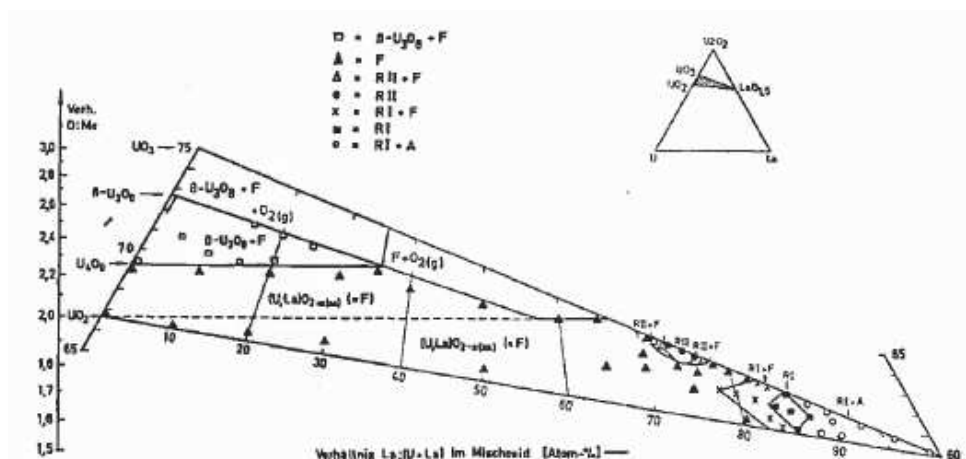


Figure 97 : Diagramme de phases du système $\text{UO}_2\text{-UO}_3\text{-La}_2\text{O}_3$, à 1250 °C [Diehl, 1971].

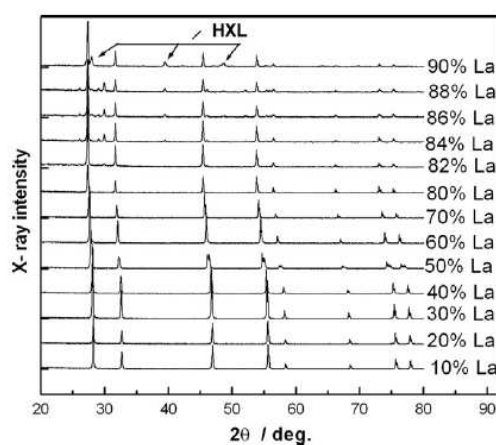


Figure 98 : Diffractogrammes de rayons X obtenus pour des solutions solides $(\text{U}_{1-y}\text{La}_y)\text{O}_{2+x}$ à différentes teneurs en La [Venkata Krishnan, 2010]

Il est intéressant de préciser que l' UO_2 dopé en La a une particularité : il est le seul système parmi les ternaires étudiés dont le paramètre de maille de la solution solide $(\text{U}_{1-y}\text{La}_y)\text{O}_2$ augmente avec la teneur en lanthanide (cf. Figure 99) [Venkata Krishnan, 2010]. Pour tous les autres systèmes $(\text{U}_{1-y}\text{L}_y)\text{O}_2$ le paramètre diminue avec la teneur en dopant [West, 1991], comme montré sur la Figure 52 du chapitre 1.

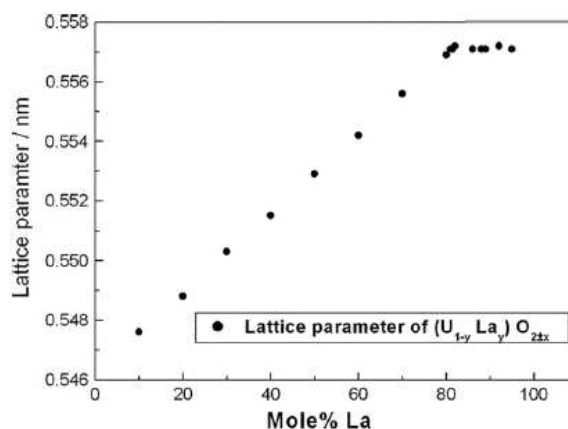


Figure 99: Evolution du paramètre de maille de $(\text{U}_{1-y}\text{La}_y)\text{O}_{2+x}$ [Venkata Krishnan, 2010].

3.2.4. $(U_{1-y}Ce_y)O_{2\pm x}$

Le Cérium est l'un des lanthanides qui peut être présent à l'état d'oxydation 3^+ mais également 4^+ . Comme pour le Pu, la dissolution du Ce dans l' UO_2 entraîne des transitions entre le Ce^{3+} et le Ce^{4+} . Le composé stœchiométrique $(U_{1-y}Ce_y)O_2$ se présente en tant que système monophasé pour une gamme très large de concentration (y entre 0 et 0,8). Cette solution suit la loi de Vegard [Venkata Krishnan, 2011].

Quand le système est réduit à $(U_{1-y}Ce_y)O_{2-x}$, on observe la même chose que pour le Pu : la solution solide CFC disparaît à une valeur de y assez faible (de l'ordre de 0,2 - 0,3) pour donner lieu à une lacune de miscibilité. Ceci a été rapporté par plusieurs auteurs [Norris, 1983][Markin, 1970][Lorenzelli, 1980].

Parfois, l'existence de ce domaine biphasé a été détectée non pas par analyse du diagramme de phases, mais par des irrégularités observées dans l'évolution du paramètre de maille en fonction de la quantité d'oxygène, de Ce, ou de la température. On peut noter par exemple l'étude de Norris [Norris, 1983]. Dans cette étude il détermine les valeurs de paramètre de maille pendant le refroidissement de l'échantillon, via la mesure du potentiel d'oxygène (et donc du rapport O/M). Norris précise toutefois que cette méthode est assez précise, mais ne fonctionne correctement que s'il n'existe pas de changements structuraux pendant le refroidissement. Ainsi, les résultats obtenus pour deux échantillons (y=0,148 et y=0,282), suggèrent qu'une évolution structurale en température a lieu pour l'échantillon le plus fortement dopé : l'évolution dans le premier cas est linéaire, mais pas dans le deuxième.

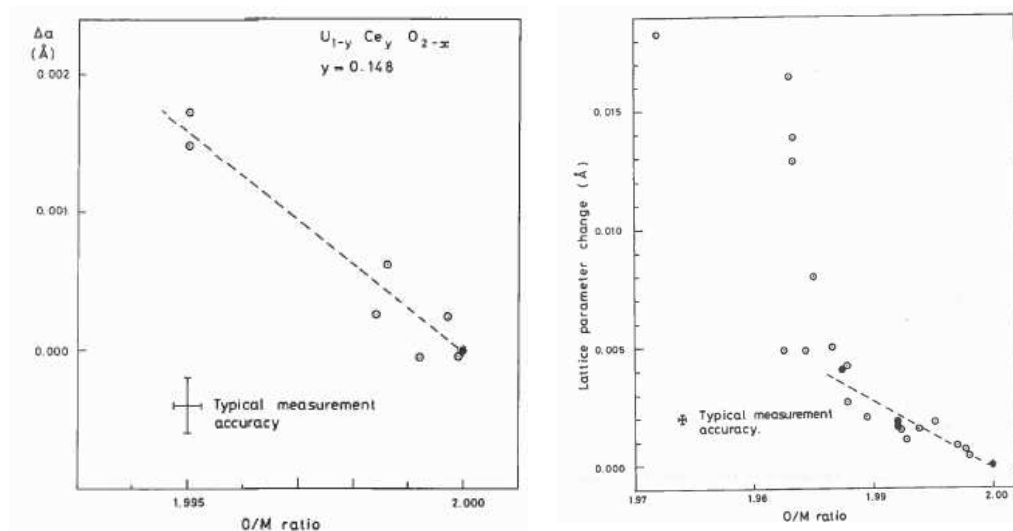


Figure 100 : Variation du paramètre de maille en fonction du rapport O/M pour a) y=0.148, b) y=0.282 [Norris, 1983]

De la même façon, Yamada et al [Yamada, 1998] a également détecté des anomalies dans des mesures de paramètres de maille réalisées en fonction de la concentration en Ce et de la température. On voit sur la Figure 101 que pour un échantillon dopé à 5% en Ce l'évolution linéaire en température peut être considérée comme comparable à celle de l' UO_2 , mais pour l'échantillon dopé à 15 %, il semble exister deux domaines : avant et après 800 K. Cela pourrait être

comparable à une transition biphasé- monphasé en température.

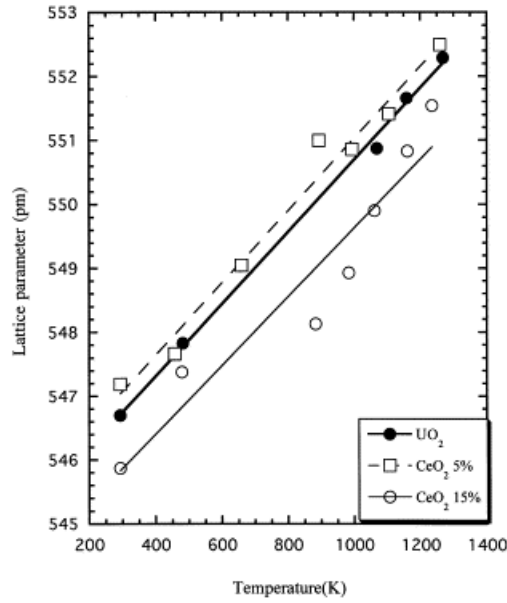


Figure 101 : Variation du paramètre de maille du système $(U_{1-y}Ce_y)O_2$ en fonction de la température, à différentes teneurs en Ce [Norris, 1983]

Des mesures DRX-HT, réalisées dans les années 80, ont finalement confirmé la présence de la lacune de miscibilité [Lorenzelli, 1980]. Lorenzelli a réalisé une étude détaillée du système U-Ce-O jusqu'à une température de 1000°C. Les résultats les plus significatifs de son travail sont montrés sur la Figure 102 a) et b). Le seuil d'apparition de la lacune de miscibilité a été défini par Lorenzelli comme étant inférieur à 20 % mol en Ce.

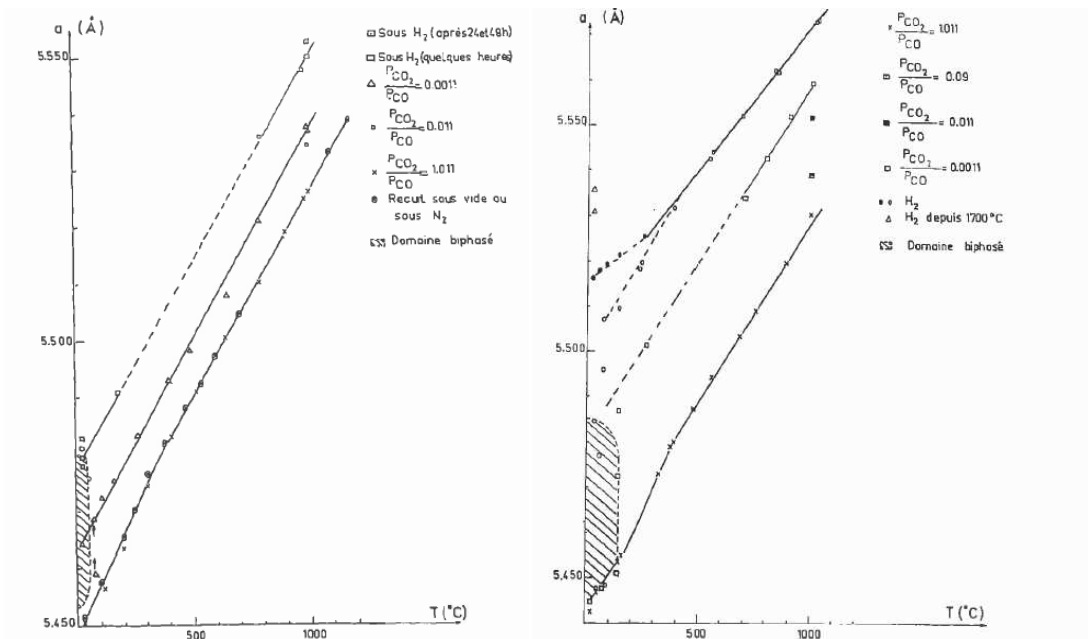


Figure 102 : Variation du paramètre de maille en fonction de la température pour a) $(U_{0.7}Ce_{0.3})O_{2-x}$ et b) $(U_{0.6}Ce_{0.4})O_{2-x}$ pour diverses atmosphères [Lorenzelli, 1980].

D'autres représentations possibles de la lacune sont données sur la Figure 103, présentées dans une revue de Norris [Norris, 1983].

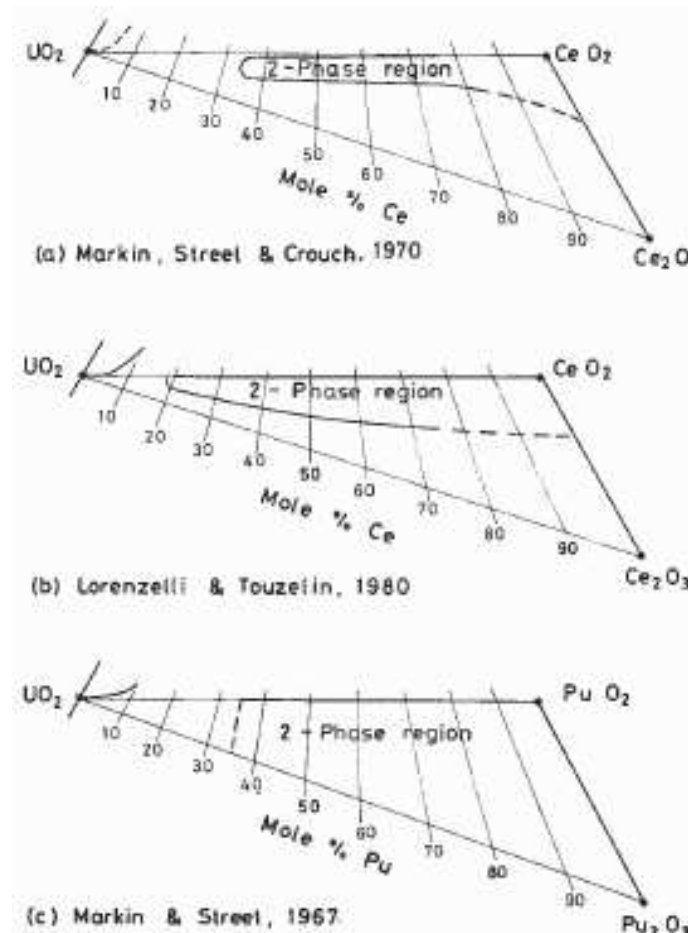


Figure 103 : Région du diagramme de phase du système U-Ce-O montrant les limites possibles du domaine biphasé [Norris, 1983]

3.2.5. $(U_{1-y}Pr_y)O_{2\pm x}$

Le Praséodyme est l'autre composé de la gamme des lanthanides qui peut être présent avec un degré d'oxydation 3+ ou 4+.

Il est soluble dans l' UO_2 quand le rapport O/M est égal à 2.

Pour des conditions sous-stœchiométriques, il n'existe pas une grande quantité de données bibliographiques. Néanmoins, la recherche bibliographique réalisée a permis de recueillir quelques mesures intéressantes. Yamashita, par exemple, a mis en évidence, à l'aide des mesures de paramètre de maille, que si le système a un rapport O/M inférieur à 2, un domaine biphasé peut apparaître dans le solide [Yamashita, 1985]. Ceci est représenté par la ligne en pointillé « 3 » sur la Figure 104. Malheureusement, Yamashita avait très peu d'échantillons ayant un rapport O/M inférieur à 2. Cependant, par analogie avec U-Ce-O ou U-Pu-O, il est fort probable que ce domaine biphasé s'étende jusqu'à des concentrations basses en Pr.

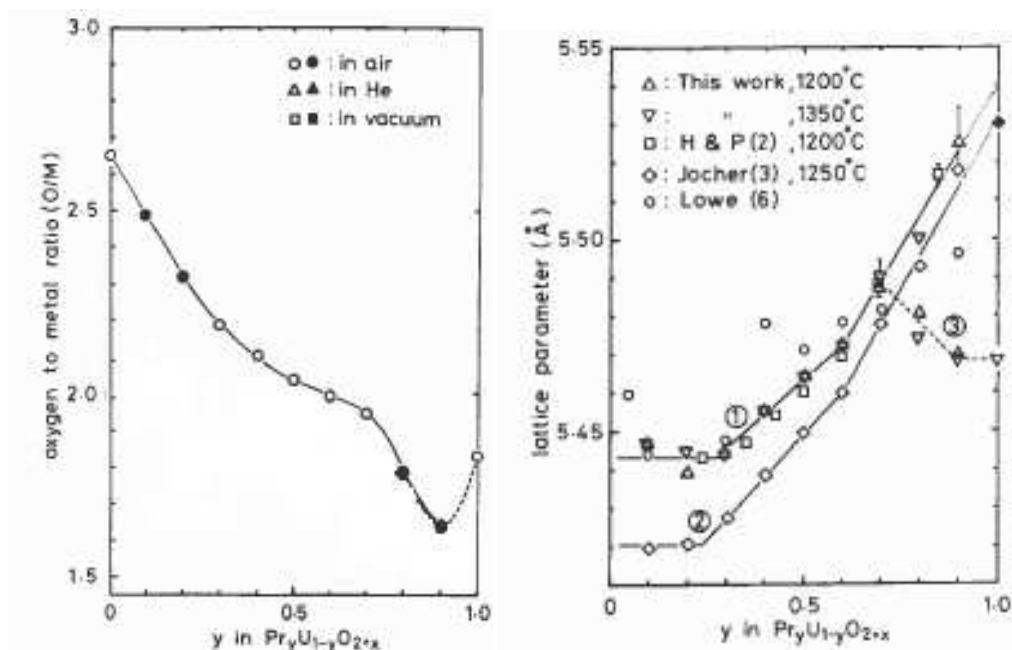


Figure 104: Variation du paramètre de maille en fonction de y et du rapport O/M [Yamashita, 1985]

3.2.6. $(U_{1-y}Eu_y)O_{2\pm x}$

Comme pour tous les cas analysés, le système $(U_{1-y}Eu_y)O_2$, en conditions stœchiométriques, se présente comme étant monphasé [Ohmichi, 1981].

Pour un composé $(U_{1-y}Eu_y)O_{2-x}$, Fujino et al [Fujino, 1990] a détecté, pour une valeur de y entre 0,1 et 0,2, une coexistence de deux phases CFC [Fujino, 1990]. Ensuite, pour une concentration en Eu supérieure, le système redevient monphasé. Ohmichi a observé le même effet pour une valeur de y entre 0,09 et 0,15 [Ohmichi, 1981].

Ceci semble donner des indices de la présence d'une lacune de miscibilité, même si celle-ci n'a pas été caractérisée en détail.

Comparaison avec le $(U_{1-y}Ca_y)O_2$.

Bien que l'Europium soit situé entre le néodyme et le gadolinium dans la série des lanthanides, contrairement à ces derniers, il peut se trouver aux états d'oxydation 3+ et 2+. Ce point rend intéressant une comparaison avec les systèmes $U-L^{3+/2+}-O$, notamment avec le Calcium.

Pour le cas du Ca^{2+} , le système réduit $(U_{1-y}Ca_y)O_{2-x}$ a été étudié en détail et il existe effectivement une région de basses températures pour laquelle deux phases CFC coexistent (solution solide $(U,Ca)O_{2-x}$ plus UO_{2-x} pouvant contenir une petite quantité de Ca selon la température), et ensuite, pour une concentration en Ca plus élevée, le système redevient une solution solide (cf. Figure 105) [Pialoux, 1998].

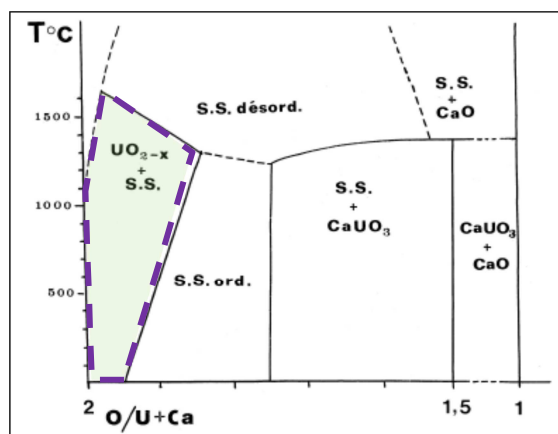


Figure 105: Diagramme de phases du pseudo binaire UO_2 -CaO [Pialoux, 1998].

3.2.7. $(U_{1-y}Gd_y)O_{2\pm x}$

Le Gadolinium en tant que produit de fission est présent dans le combustible à un faible pourcentage, mais il est incorporé à certains combustibles pendant la fabrication, pour le contrôle de la réactivité (poison) [Durazzo, 2013].

Le système stœchiométrique $(U_{1-y}Gd_y)O_2$ est considéré comme une solution unique solide, jusqu'à une valeur de $y=0,5$ [Durazzo, 2010], qui suit la loi de Vegard.

Pour des échantillons très légèrement sous-stœchiométriques, Ohmichi [Ohmichi, 1981] a détecté un domaine biphasé pour une fraction comprise entre 9 et 15 % molaire en Gd, comme pour le cas de l'Eu et du Nd. D'autres auteurs ont effectivement trouvé un domaine biphasé dans des échantillons préparés à partir d' UO_2 et de Gd_2O_3 sous des atmosphères réductrices (à basse teneur en Gd). Pourtant cela a été interprété comme une conséquence d'une limitation cinétique de diffusion du Gd [Pagano Jr., 2008][Durazzo, s. d.] : une phase a été attribuée à l' UO_2 (non dopé en Gd), et l'autre à l' $(U_{1-y}Gd_y)O_2$. Le même effet a été attribué à un dédoublement du pic de diffraction qui a été détecté pour un échantillon de $y=0.08$ [Cardinaels, 2012]. Néanmoins, l'ensemble des données présentées dans ce chapitre conduit à penser que ce domaine biphasé observé dans ces céramiques pourrait être une problématique de thermodynamique et d'équilibre de phases, plutôt qu'uniquement une limitation cinétique de diffusion du Gd.

Plus récemment, Pieck a également détecté, par MEB et EDX, une zone hétérogène en Gd dans un échantillon $(U_{0,804}Gd_{0,196})O_2$ [Pieck, 2013]. Cette hétérogénéité se produit de manière locale autour d'une porosité, avec des amas d'une taille inférieure au micron. En tout cas les résultats EDX montrent qu'il n'y a pas de zone ne contenant pas du Gd, il s'agit donc de deux phases contenant cet élément, contrairement aux propositions de Pagano et Durazzo.

Par ailleurs Mac Murray [McMurray, 2013] a récemment calculé le ternaire U-Gd-O et l'a optimisé en utilisant des données expérimentales de solubilité et de potentiel d'oxygène, et a trouvé une lacune de miscibilité dans la zone de la fluorine.

3.2.8. Résumé et interprétation.

Le Tableau 26 regroupe les principaux résultats exposés dans ce chapitre, le point le plus marquant déduit de cette analyse est que, dans tous les cas, des indices (plus ou moins forts) montrent l'existence d'un domaine biphasé CFC à basse teneur en L^{3+} . La seule exception est le cas du lanthane (qui présente une particularité dans son rayon ionique) où l'on observe un domaine très large de miscibilité et aucun indice de domaine biphasé.

De plus, des calculs récents réalisés par Middleburgh à l'échelle atomique suggèrent qu'effectivement la solubilité de ces éléments dans le dioxyde d'uranium est beaucoup plus favorisée si ce dernier est plus enrichi en oxygène. Il calcule l'énergie de dissolution de différentes L^{3+} dans l' UO_2 et dans l' UO_{2+x} : elles sont beaucoup plus élevées dans le premier cas que dans le deuxième [Middleburgh, 2012].

Système	Etats d'oxydation	O/M = 2	O/M < 2	Commentaires
$(U_{1-y}Pu_y)O_2$	3+/4+	Soluble	Lacune à partir de $x(Pu) > 0,07$ Limite en T > 900 K	Système très étudié.
$(U_{1-y}Nd_y)O_2$	3+	Soluble	Lacune à partir de 6% Nd Limite en T : 500-700 °C (à 20 %Nd)	
$(U_{1-y}La_y)O_2$	3+	Soluble	Soluble même à T ambiante.	Ne suit pas Loi de Vegard.
$(U_{1-y}Ce_y)O_2$	3+/4+	Soluble	Lacune à partir de 30% Ce Limite en T inconnue	
$(U_{1-y}Pr_y)O_2$	3+	Soluble	Indices de lacune observés pour $y=0.6$ Limite en T inconnue	
$(U_{1-y}Eu_y)O_2$	3+/2+	Soluble	Lacune observée entre 0,1 et 0,2 % Limite en T inconnue	Observation similaire pour Ca^{2+}
$(U_{1-y}Gd_y)O_2$	3+	Soluble	Domaine biphasé observé dans certains cas, attribué à problèmes de diffusion de Gd^{3+} . Limite en T inconnue	Lacune apparaît dans modélisation CALPHAD.

Tableau 26 : Résumé des données bibliographiques présentées dans ce chapitre.

3.3. THERMODYNAMIQUE D'UN SYSTEME AVEC PLUSIEURS LANTHANIDES ET PU.

3.3.1. Prédiction qualitative de la solubilité d'un système multicomposé (U,L, L'..)O₂

Nous avons montré que l'existence d'une lacune de miscibilité semble être un phénomène commun dans les systèmes ternaires UO₂ dopés en lanthanides ou Pu. Tel que nous l'avons décrit dans le chapitre deux, du point de vu thermodynamique, une lacune de miscibilité est issue d'une énergie d'excès de mélange positive, qui est conséquence de la présence de paramètres d'interaction de répulsion entre les éléments ou espèces d'un système donné :

$$G_m = G_m^{ref} + G_m^{id} + G_m^{ex}$$

$$Si G_{mix}^{xs} > 0 (L > 0) \rightarrow Possibilité d'avoir deux minima, solubilité partielle L$$

$$= paramètre d'interaction entre deux elements$$

Si nous avons un système binaire (A, B), l'expression de l'énergie libre de Gibbs est donnée par [Saunders, 1998] :

$$G_{mix}^{xs} = x_a x_b L_{ab}$$

$$G_{mix}^{xs} > 0 \text{ si } (L_{ab} > 0)$$

Si L_{ab} est positif, le système aura une solubilité limitée.

Si nous ajoutons maintenant un troisième composé C pour former le système (A,B,C), l'expression de G_{mix}^{xs} devient [Muggianu, 1975] :

$$G_{mix}^{xs} = x_a x_b L_{ab} + x_b x_c L_{bc} + x_a x_c L_{ac} + x_a x_b x_c L_{abc}$$

On peut observer que dans l'expression de G_{mix}^{xs} pour un système ternaire les paramètres d'interaction binaires concernés sont inclus. Si un ou plus paramètres L_{ij} correspondant aux binaire sont positifs par la présence d'une lacune de miscibilité dans ces binaires, l'énergie libre d'excès de mélange pourra être probablement positive, par continuité, et donc le système ternaire aura également une lacune de miscibilité. Dit autrement, un système ternaire a de fortes chances de présenter une solubilité partielle si un des systèmes binaires le composant possèdent déjà une lacune de miscibilité.

De la même façon, si on considère le système quaternaire A, B, C, D, et si les paramètres d'interaction des binaires et/ou ternaires correspondants sont positifs, il y aura plus de possibilités que la solubilité entre ces quatre composés ne soit pas complète. L'expression générale pour des systèmes multi composés est [Lukas, 2007] :

$$G_{mix}^{xs} = \sum_{i=1}^{n-3} \sum_{j=i+1}^{n-2} x_i x_j L_{ij} + \sum_{i=1}^{n-3} \sum_{j=i+1}^{n-2} \sum_{k=j+1}^{n-1} x_i x_j x_k L_{ijk} + \sum_{i=1}^{n-3} \sum_{j=i+1}^{n-2} \sum_{k=j+1}^{n-1} \sum_{l=k+1}^n x_i x_j x_k x_l L_{ijkl}$$

La conclusion qui peut être tirée de ce raisonnement est que si nous rassemblons deux systèmes ternaires présentant chacun une lacune de miscibilité dans la phase CFC, par exemple ceux présentés dans les paragraphes précédents, il est fortement probable que le quaternaire formé (U, L, L')O₂ contiendra aussi une lacune de miscibilité. Dans le paragraphe suivant nous montrons quelques résultats expérimentaux qui renforcent ce raisonnement.

3.3.2. Cohérence avec des résultats expérimentaux. Systèmes (U_{1-y}Pu_y)O₂ dopés en Np, Am et/ou Nd.

Peu d'études structurales existent à ce jour concernant des systèmes UO₂ contenant plus d'un dopant. Néanmoins on trouve l'analyse de Komeno [Komeno, 2010] qui apporte des informations très pertinentes. Dans cette étude l'objectif était d'évaluer les effets de l'ajout d'actinides mineurs et de lanthanides dans l'(U_{1-y}Pu_y)O_{2-x} sur la lacune de miscibilité.

Les échantillons analysés sont : (U_{0,68}Pu_{0,3}Am_{0,02})O_{1,943}, (U_{0,68}Pu_{0,3}Np_{0,02})O_{1,943}, (U_{0,628}Pu_{0,3}Np_{0,018}Am_{0,018})O_{1,92}, (U_{0,613}Pu_{0,3}Np_{0,018}Am_{0,018}, Nd_{0,02})O_{1,92} et (U_{0,613}Pu_{0,2}Sm_{0,02})O_{1,954}. Les caractérisations ont été réalisées par DRX et par DTA (Differential Thermal Analyses).

L'étude se concentrait sur l'analyse de l'évolution de la température de démixtion de la phase fluorine sur chaque échantillon. Le résumé des principaux résultats se trouve sur la Figure 106. On observe que

- L'ajout d'Am et Np au MOX, amène à une diminution de la température de disparition de la lacune. Cette diminution est plus marquée dans le cas de l'Am que dans le cas du Np.
- Par contre si l'échantillon est dopé en Nd à 2% , la température de transition (ou UCTS comme mentionné dans 2.4) augmente de 59 K par rapport au même système sans Nd [Komeno, 2010]. Dit autrement, l'ajout de Nd « grandit » la lacune. Ceci peut être mieux observé sur le graphique de la Figure 107.

Ces données expérimentales sont parfaitement cohérentes avec le raisonnement qualitatif présenté dans la section précédente, car ça montre l'ajout d'un nouvel élément dans un système ternaire contenant une lacune de miscibilité, ne fait pas disparaître la lacune de miscibilité, car les paramètres d'interaction du ternaire précédent continuent à avoir une influence sur l'énergie de mélange du système.

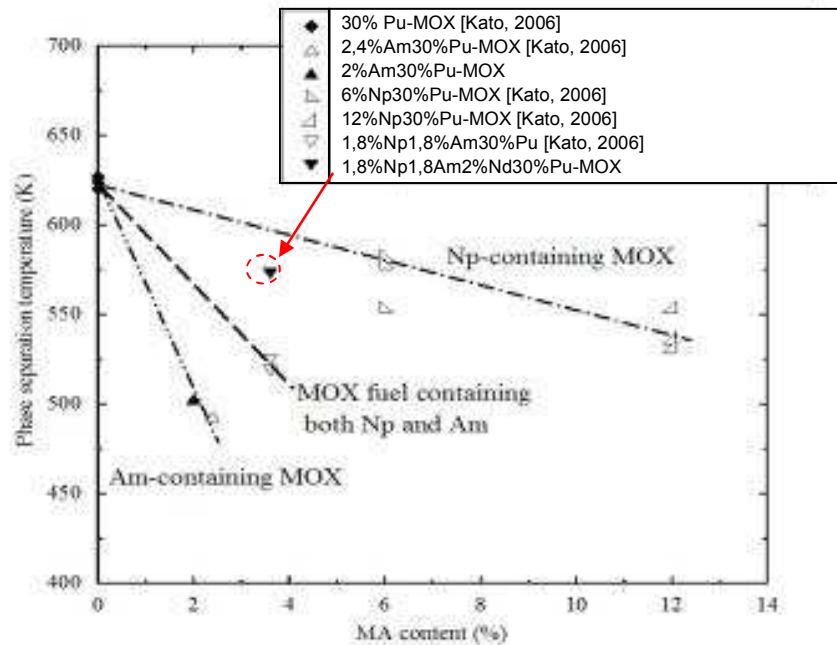


Figure 106 : Température de disparition de la lacune pour différents systèmes MOX dopés [Komeno, 2010].

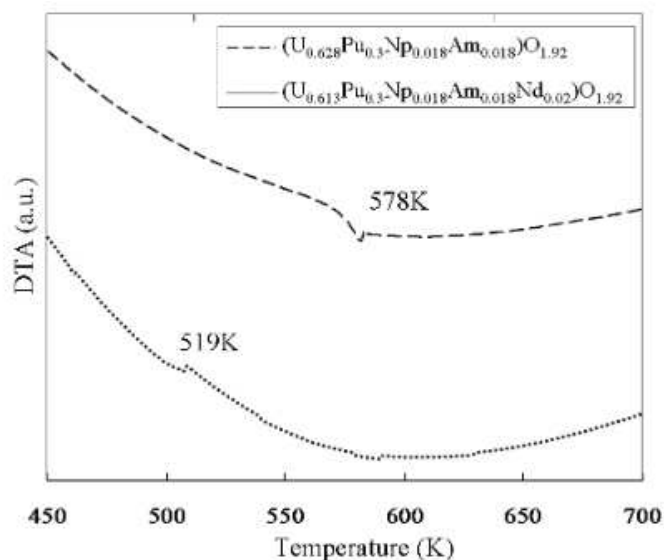


Figure 107 : Courbes DTA réalisés pour les échantillons $(U_{0.628}Pu_{0.3}Np_{0.018}Am_{0.018})O_{1.92}$ et $(U_{0.613}Pu_{0.3}Np_{0.018}Am_{0.018}Nd_{0.02})O_{1.92}$.

Système	Etats d'oxydation	O/M = 2	O/M < 2
(U,Pu,Sm)O ₂	Sm=3+	Soluble	Lacune observé à partir de 30% Pu. Limite en T inconnue
(U,Pu,Am)O ₂	Am =3+	Diminution de la température de démixtion de la lacune par rapport à (U _{1-y} Pu _y)O ₂	
(U,Pu,Np)O ₂	Np=3+/4+	Diminution de la température de démixtion de la lacune par rapport à (U _{1-y} Pu _y)O ₂ moins évident que dans le cas du (U,Pu,Am)O ₂	
(U,Pu,Am,Np)O ₂	Am = 3+ Np = 3+/4+	Diminution de la température de démixtion de la lacune par rapport à (U _{1-y} Pu _y)O ₂	
(U,Pu,Nd,Am,Np)O ₂	Am = 3+ Np = 3+/4+ Nd=3+	Augmentation de la température de démixtion de 59 K par rapport à (U,Pu,Am,Np)O ₂	

Tableau 27 : Evolution de la lacune de miscibilité dans le MOX en fonction des éléments ajoutés

3.3.3. Démarche CALPHAD vers un combustible irradié : (U,Pu,Nd)O₂

Nous avons montré théoriquement que l'apparition d'une lacune de miscibilité est très probable dans de l'UO₂ dopé avec plusieurs lanthanides ou actinides. Nous avons ensuite vérifié sur un petit nombre de résultats expérimentaux que cette lacune existe bien dans des composés UO₂ dopés en lanthanides et actinides. Nous allons maintenant voir quelle démarche il serait nécessaire de mettre en place pour parvenir à modéliser ces systèmes complexes au moyen de la méthode Calphad. Pour cela nous allons présenter un exemple de la démarche à suivre pour calculer un système UO₂ contenant deux dopants : ce qui nous rapproche un peu plus du combustible irradié. Nous nous intéressons ainsi au quaternaire (U,Nd,Pu)O₂.

Comme nous allons le voir plus loin, nous manquons d'informations expérimentales sur ce système pour arriver à une version quantitative et fiable de cette modélisation. Aussi nous serons amenés à faire des hypothèses sur certaines valeurs numériques de coefficient d'interaction : **ces valeurs n'ont qu'un caractère indicatif et ne sont là que pour illustrer la démarche suivie.**

a) Procédure

Le modèle du système U-Nd-O présenté dans le chapitre précédent, couplé au modèle déjà existant pour le système U-Pu-O, peut servir de base de départ pour la modélisation du système quaternaire U-Pu-Nd-O. Les expressions de Gibbs utilisées sont les mêmes que celles présentées dans chapitre précédent et dans [Guéneau, 2011].

Idéalement, la modélisation de ce quaternaire doit suivre la même procédure que celle suivie pour les matériaux modèles : la sélection des données expérimentales de tous les binaires, ternaires et quaternaires concernés, et ensuite la détermination et l'optimisation des paramètres des équations de Gibbs décrivant chaque phase, en cherchant à avoir le meilleur accord possible avec les

informations expérimentales.

Dans la littérature nous trouvons le diagramme de phases binaire Nd-Pu [Kurata, 2012] [Ellinger, 1969] mais malheureusement, il n'y a pas de données expérimentales concernant l'oxyde ternaire Nd-Pu-O ou le quaternaire U-Pu-Nd-O ; ce qui rend impossible l'optimisation par la méthode PARROT de la phase $(U,Pu,Nd)O_2$.

b) Le binaire Nd-Pu

Sur la Figure 108 on observe des diagrammes binaires Nd-Pu proposés dans la littérature [Kurata, 2012] [Ellinger, 1969]. Il existe un large domaine d'immiscibilité entre ces deux éléments, quelle que ce soit la température.

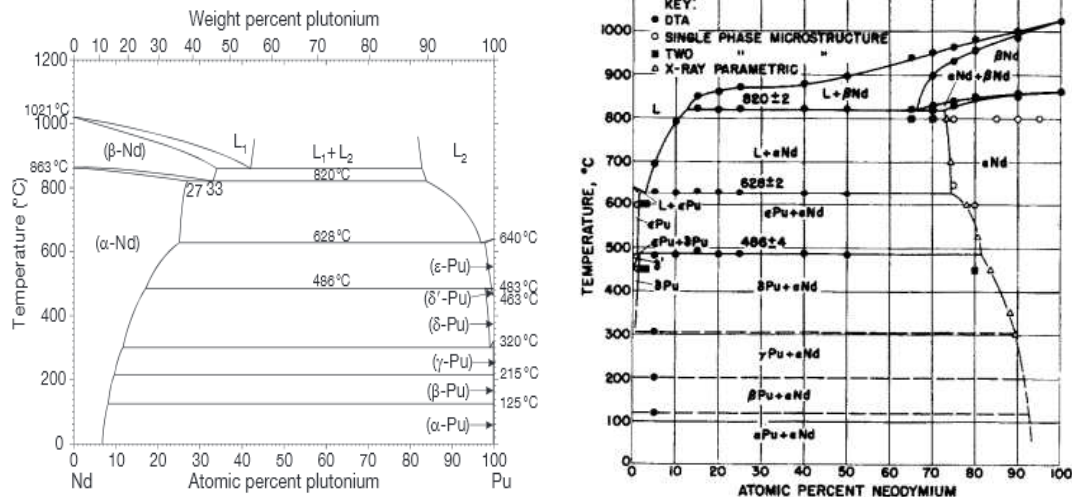


Figure 108 : Diagrammes de phases Nd-Pu proposés dans la littérature [Kurata, 2012] [Ellinger, 1969].

c) Le ternaire Nd-Pu-O

Nous avons réalisé un premier calcul de ce ternaire sans ajouter aucun paramètre d'interaction entre le Nd et Pu pour la phase fluorine oxyde. Les résultats pour le diagramme ternaire calculé sont montrés sur Figure 109. On observe qu'il n'y pas formation de la phase $(Nd,Pu)O_{2+/-x}$ mais un large domaine d'immiscibilité entre Nd_2O_3 et PuO_2 . Ce résultat n'est pas en cohérence avec les données expérimentales car dans du combustible PuO_2 irradié, on n'a pas observé de démixtion de l'oxyde de néodyme. De plus cette phase fluorine mixte a été observée pour des systèmes similaires comme $(Pu,Am)O_2$ [Gotcu-Freis, 2011b] ou $(Pu,Sr)O_2$ [Komeno, 2010].

En conséquence, nous avons réalisé un deuxième calcul, en ajoutant tout simplement deux paramètres d'interaction négative entre Nd^{3+} , Pu^{4+} , U^{4+} . L'ajout de ces paramètres permet au système de converger et de trouver l'équilibre thermodynamique de la phase fluorine à différentes concentrations et température. Sur la Figure 110 on observe le ternaire Nd-Pu-O calculé à 400 K. Les résultats montrent effectivement la présence d'une phase fluorine, qui présente en plus une lacune de miscibilité.

Bien évidemment, l'absence d'information expérimentale nous empêche de réaliser une optimisation PARROT de ce système et donc de la valeur numérique des paramètres d'interaction ajoutés. Ces résultats peuvent seulement être considérés comme un point de départ dans la modélisation du quaternaire U-Pu-Nd-O.

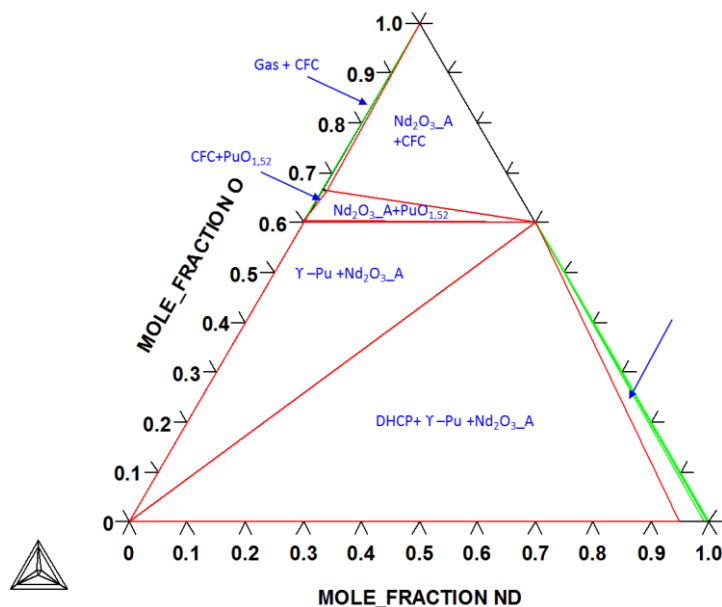


Figure 109 : Modèle obtenu pour Nd-Pu-O sans paramètres d'interaction entre Nd et Pu pour la phase fluorine oxyde (ce travail)

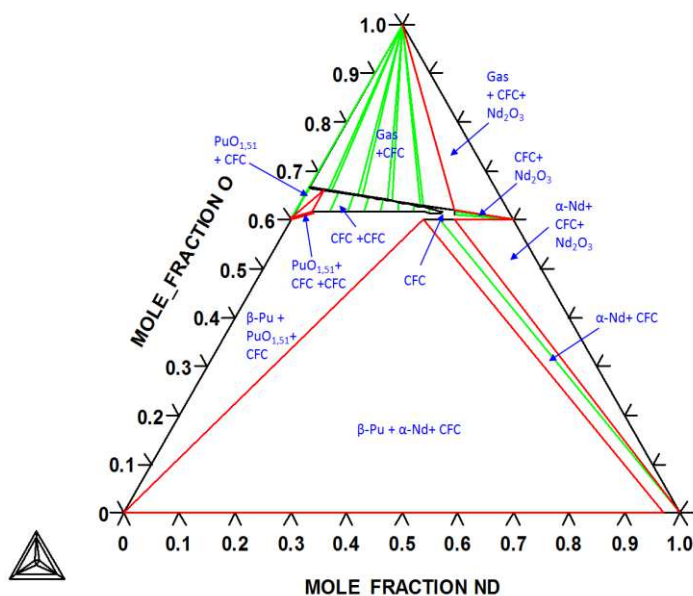


Figure 110 : Diagramme de phases Nd-Pu-O à 400 K obtenu avec l'ajout de quelques paramètres d'interaction (ce travail)

d) Le quaternaire (U,Nd,Pu)O₂

Pour réaliser le calcul de solubilité dans le système quaternaire, nous avons fixé un rapport entre le Nd et Pu de 0,7 pour que ce quaternaire soit comparable à celui des combustibles irradiés à fort

taux de combustion.

Nous avons ensuite calculé les équilibres thermodynamiques à différents rapports O/M, Nd+Pu, et différentes températures. Les résultats sont représentés de façon qualitative sur les graphiques de la Figure 111 et Figure 112 (puisque le modèle n'est pas optimisé et ne repose pas sur des données expérimentales).

On observe, comme attendu sur la base du raisonnement explicité au début de cette section, qu'un domaine biphasé apparaît quand les teneurs en Nd et Pu commencent à être élevées. Ce domaine biphasé disparaît à forte température. Tout en suivant la logique exposé dans les équations de la section 3.3.1, nous observons comment ce quaternaire, composé par des éléments qui forment entre eux une lacune de miscibilité dans le binaire ou ternaire, présente effectivement une solubilité partielle.

En conclusion, on a montré comment il était possible avec la méthode Calphad de vérifier sur un quaternaire l'existence d'une lacune de miscibilité. Ce calcul devra être poursuivi avec un nombre encore plus grands de constituants pour arriver à décrire le combustible irradié.

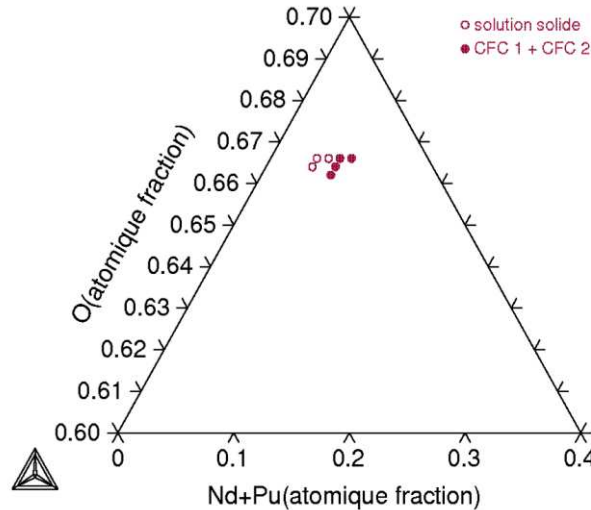


Figure 111 : Calculs de solubilité de la phase FCC à 400 K (ce travail)

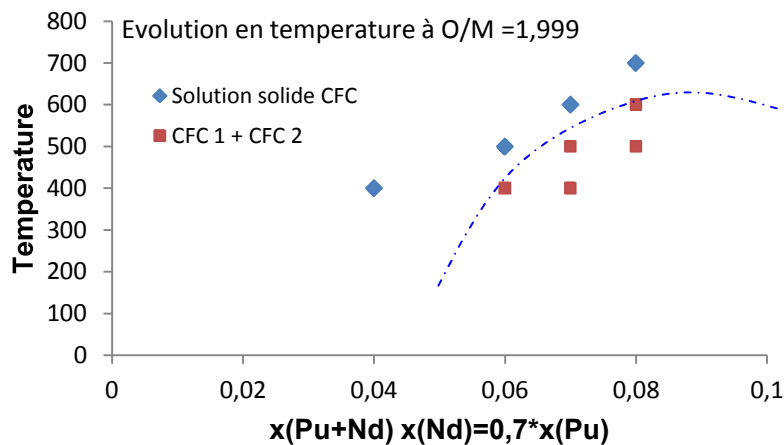


Figure 112 : Calculs de solubilité de la phase FCC à rapport O/M fixe et variation en température (ce travail).

3.4. LIEN AVEC LE COMBUSTIBLE IRRADIE : COMMENT INTERPRETER LA STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE DU COMBUSTIBLE IRRADIE EN TANT QU'UN DIAGRAMME DE PHASES ?

Dans les paragraphes précédents, nous avons montré que l'introduction de PFs de type lanthanides à l' UO_2 , ou bien des actinides, peut conduire à la formation d'une lacune de miscibilité dans la céramique. Nous avons également démontré, par des calculs thermodynamiques, que si un système UO_2 contient deux PF formant une lacune avec de l' UO_2 , ce système contiendra probablement aussi une lacune de miscibilité.

L'hypothèse de description de la structure HBS présentée dans ce chapitre et représentant la base de travail de la dernière partie de cette thèse repose en grand partie sur l'existence de cette lacune de miscibilité dans les systèmes UO_2 dopés, d'une façon qui semble systématique.

Cependant, si on essaye de regarder le système irradié dans le prisme des aspects physicochimiques/diagramme de phases, la situation devient très complexe car la structure à haut taux de combustion est un système multicomposés, la représentation de ces phases sur un 2D/3D est impossible.

Mais nous pouvons trouver une solution à cela en construisant un pseudo-diagramme de phases. En effet, puisque les éléments analysés précédemment possèdent plusieurs caractéristiques similaires (ou au moins, du même ordre de grandeur), et les mêmes états d'oxydation (généralement 3+) nous pouvons les réunir dans un même groupe qu'on appellera les L^{3+} . Ainsi, on peut représenter le comportement du HBS dans un seul graphique, montré sur la Figure 113. Les flèches indiquent l'évolution du système en fonction du taux de combustion (elle est à titre indicatif car on ne peut pas affirmer avec précision aujourd'hui l'évolution exacte du rapport O/M). Ce diagramme est la base de l'hypothèse de description du RIM formulée dans le paragraphe suivant.

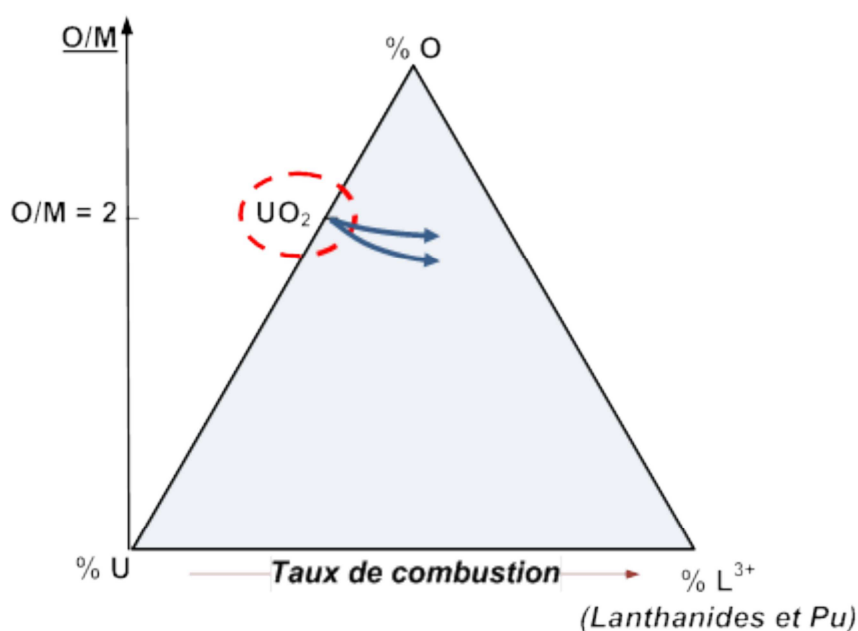


Figure 113 : Représentation du combustible irradié comme un pseudo diagramme de phases.

3.5. HYPOTHESE DE DESCRIPTION DU COMBUSTIBLE IRRADIE.

Pour connaître où le combustible irradié à fort taux de combustion est placé dans le pseudo diagramme de phases, nous avons fait des calculs de concentration de PF au moyen du code de calcul CESAR [Vidal, 2012]. Le Tableau 28 montre les résultats obtenus pour les lanthanides et actinides, et la Figure 114 illustre l'évolution en fonction du taux de combustion.

Burn up (GWj/t)	60	80	100
Concentration total actinides (sauf U) (% wt)	1,26	1,45	1,61
Pu	1,12	1,23	1,31
Concentration total lanthanides (% wt)	1,54	2,02	2,49
Nd	0,59	0,79	0,97
Ce	0,40	0,51	0,63
La	0,19	0,25	0,30
Eu	0,02	0,03	0,03
Pr	0,17	0,22	0,27
Sm	0,11	0,14	0,17
Gd	0,03	0,06	0,10
Pm	0,02	0,02	0,02
TOTAL ACT+LAN (%)	2,82	3,50	4,14

Tableau 28 : Formation d'actinides et actinides pendant l'irradiation pour un combustible UO_2 .

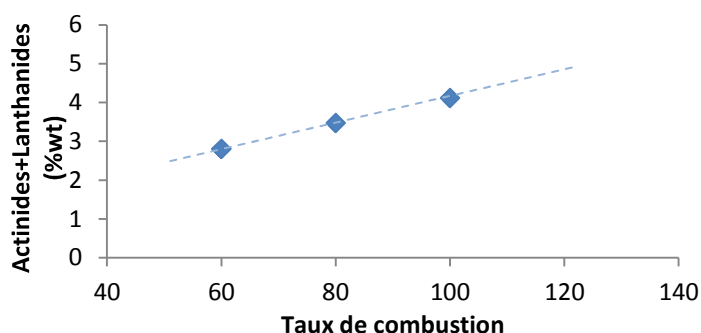


Figure 114 : Evolution de la teneur en actinides+lanthanides en fonction du taux de combustion.

Lorsque le taux de combustion dépasse environ 100 Gwj/t local, la teneur en L^{3+} commence à être significative, supérieur à 5 % massique. Cette quantité est du même ordre de grandeur que celle de l'apparition de la lacune de miscibilité pour certains éléments, comme montré sur le Tableau 26.

Ce fait nous amène à formuler l'hypothèse qu'il existe une lacune de miscibilité dans le système $(\text{U}, \text{L}^{3+})\text{O}_2$ représentatif du combustible à fort taux de combustion, et ce pour des teneurs faibles ($< 6 \text{ wt } \%$) en L^{3+} .

De plus, dans le pseudo ternaire $(U, L^{3+})O_2$ représentatif du combustible irradié, l'évolution des paramètres de maille pour chacune des phases de la lacune de miscibilité aurait la même évolution que pour le système U-Nd-O et pour les autres systèmes étudiés ici : une phase A de O/M proche de deux, de paramètre de maille inférieur, et une phase B de O/M inférieur à deux, de paramètre de maille supérieur.

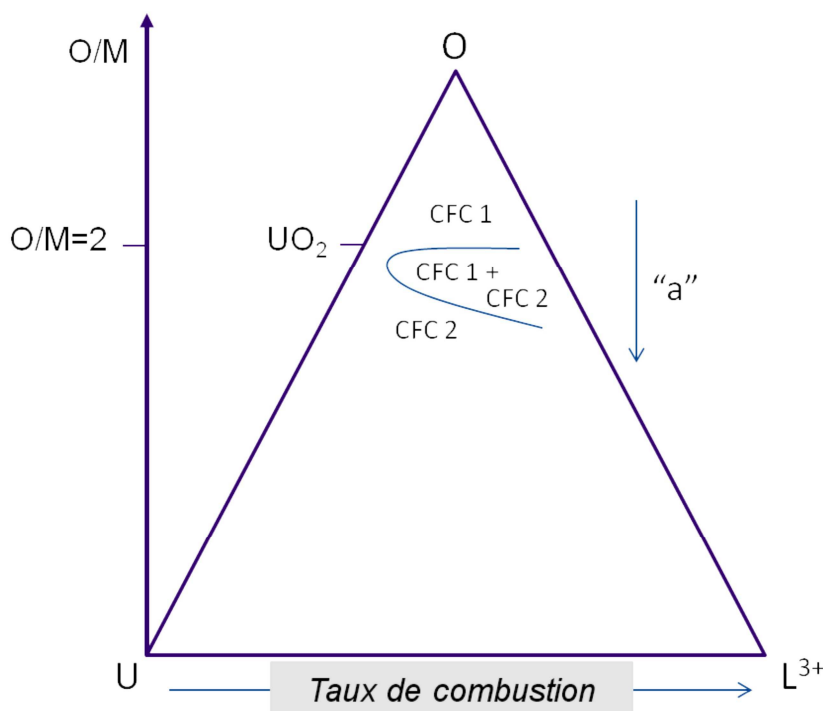


Figure 115 : Hypothèse de description des structures irradiées.

3.6. CONCLUSIONS ET PLAN DE CONFRONTATION EXPERIMENTALE DE L'HYPOTHESE FORMULEE

Nous avons démontré que la lacune de miscibilité semble d'être un phénomène assez commun dans les systèmes UO_2 dopés en un ou plusieurs composés. Ceci nous a conduit à formuler l'hypothèse qu'une lacune de miscibilité pourrait aussi exister dans le pseudo diagramme de phases simulant le combustible irradié à fort taux de combustion.

L'étude qui suit (chapitre suivant) confronte cette hypothèse, à l'aide d'analyses de diffraction de rayons X de combustibles irradiés à fort taux de combustion, ayant subi ou non un traitement thermique. Si la présence de la lacune de miscibilité est confirmée, nous essayerons de trouver quel est le lien entre la lacune de miscibilité dans ce pseudo-binaire, et l'apparition des structures à haut taux de combustion. En effet, la présence de cette lacune pourrait donner des pistes supplémentaires pour mieux expliquer la restructuration.

Chapitre Quatre : ETUDE DES MATERIAUX IRRADIES



4. ETUDE DES MATERIAUX IRRADIES.....	127
4.1. Procédure et matériaux adoptés.	127
4.1.1. Les échantillons sélectionnés.....	127
4.1.2. Le traitement thermique de type APRP : le four MERARG.....	129
4.1.3. La diffraction des rayons X.....	130
4.2. Résultats.....	132
4.3. Interprétation des résultats.	133
4.3.1. Analyse de la largeur des pics.	133
4.3.2. Analyse des paramètres de maille et positionnement dans la littérature.....	133
4.3.3. Analyse du potentiel d'oxygène du système.....	134
4.3.4. Ecart entre les paramètres de maille.	137
4.4. Information expérimentale complémentaire.	138
4.4.1. Résultats DRX post-irradiation : thèse de Mathieu Marcet.	139
4.4.2. Présence de pics complémentaires.	141
4.5. Conclusions.	143

4. ETUDE DES MATERIAUX IRRADIES

Dans le chapitre précédent, l'analyse par étapes successives des matériaux UO_2 dopés nous a conduit à la formulation de l'hypothèse qu'une lacune de miscibilité pourrait exister dans le pseudo diagramme de phases représentatif du combustible fortement irradié.

Nous allons donc maintenant conforter cette hypothèse aux résultats expérimentaux en testant la présence de la lacune de miscibilité dans des combustibles irradiés à fort taux de combustion.

La procédure consiste à analyser la structure cristallographique par diffraction de rayons X de différents échantillons après leur irradiation. Le choix des combustibles analysés a été fait de façon à pouvoir tester l'influence de trois paramètres fondamentaux : le taux de combustion (teneur en PF), l'évolution en température et le potentiel d'oxygène du système pendant l'irradiation. La variation de ces paramètres permet de nous positionner dans différentes régions du pseudo diagramme de phases U-PF-O.

L'objectif est d'évaluer le paramètre de maille de la phase CFC irradiée, et de vérifier si son évolution est comparable à celle des systèmes présentant une lacune de miscibilité, rappelée sur la Figure 116. Elle peut être définie par trois domaines principaux : une zone monophasée de paramètres de mailles élevés (où le rapport O/M est plutôt faible), une zone monophasée de paramètres de maille plus faibles (où le rapport O/M est plutôt élevé), et la zone de démixtion (phase 1 et 2 avec deux paramètres de maille différents).

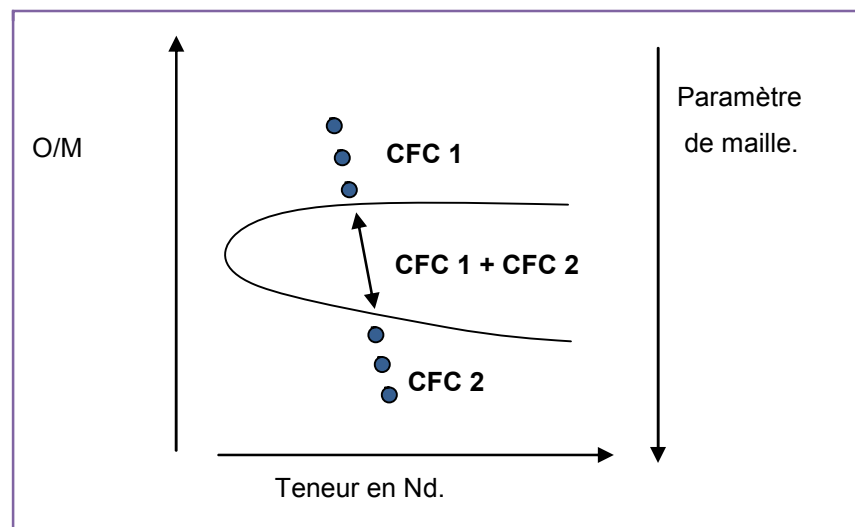


Figure 116 : Evolution des paramètres de maille attendue dans un système présentant une lacune de miscibilité.

4.1. PROCEDURE ET MATERIAUX ADOPTES.

4.1.1. Les échantillons sélectionnés.

Le choix des échantillons a été basé sur les critères suivants :

Différents taux de combustion :

Les différents taux de combustion de chaque échantillon permettent d'évaluer l'évolution du système en fonction de la quantité de produits de fission présents.

Différentes conditions d'irradiation :

Les échantillons irradiés en REP ont été irradiés 7 cycles dans des conditions standards, dans les réacteurs commerciaux de Flamanville du parc EDF français. Par contre, les échantillons NFIR ont été irradiés dans des conditions particulières qui ont pour objectif d'avoir un échantillon homogène. Ces échantillons ont été irradiés dans le cadre du programme international Nuclear Fuel Industrial Research. Les irradiations ont été conduites dans le Halden Boiling Water Reactor (HBWR), entre 2001 et 2005. Les conditions d'irradiation sont montrées sur la Figure 117. Le combustible est sous forme de disques et est irradié entre deux disques de molybdène. La différence maximale de température entre deux positions dans l'échantillon est de 150 K [Noirot, 2014]. Cette différence est beaucoup plus faible que dans le cas des échantillons irradiés en REP (cf. chapitre 1).

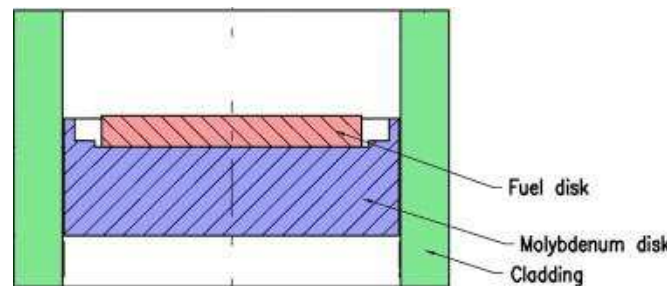


Figure 117: Conditions d'irradiation des échantillons NFIR.

Réalisation de traitements thermiques : Certains de ces échantillons ont été traités thermiquement. Ils ont subi un traitement thermique dit de type APRP (Figure 118). Cette procédure peut permettre de :

- a) Recuire les défauts et donc faciliter la lecture des diffractogrammes.
- b) Attendre l'équilibre thermodynamique si ce n'était pas le cas.
- c) Vérifier la présence de transformations cristallines en température.
- d) Jouer avec les atmosphères de traitement thermique (cf. ci-après).

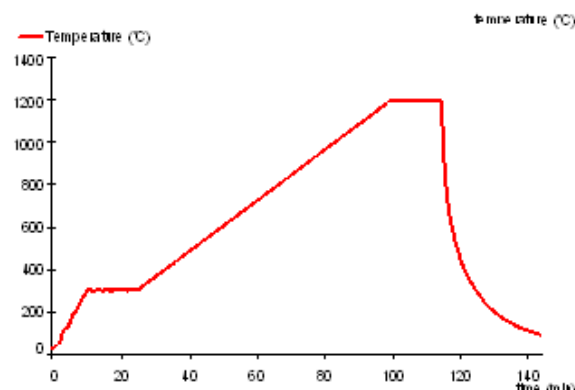


Figure 118 : Historique de température de type LOCA subi par les échantillons.

L'atmosphère du traitement thermique :

La plupart des traitements thermiques ont été réalisés avec une atmosphère riche d'argon qui est celle utilisée couramment pour des simulations d'accidents de type APRP au sein du LECA-STAR. Néanmoins, dans le cadre de ces expériences, une modification de l'installation a été réalisée pour pouvoir incorporer à l'installation une atmosphère contenant de l'Ar plus 2% en H₂. L'objectif de cette incorporation est d'utiliser une atmosphère de traitement plus réductrice, car nous avons conclu que pour les matériaux modèles la lacune apparaissait quand le rapport O/M est inférieur à 2.

La liste des caractéristiques de chaque échantillon est donnée dans le Tableau 29

Echantillons RIM						
Nom	A	B	C	D	E	F
Irradiation	NFIR (disques entre cales de Mo)				REP	
Burn-up (GWj/t)	75	103	103	103	120	120
Trait. Thermique (15 min à 1200°C)	Oui Ar	Non	Oui Ar	Oui Ar-H ₂	Non	Oui Ar
Détail de l'échantillon (avant TT)						
	Disque	Disque	Disque	Fragments de Disque	Pastille plus gaine	

Tableau 29 : Echantillons sélectionnées.

4.1.2. Le traitement thermique de type APRP : le four MERARG.

Les expériences de traitement thermique ont été réalisées sur les installations du LECA-STAR, à Cadarache. Le dispositif utilisé dans ces expériences est le four de traitement thermique MERARG II. Il est placé dans une cellule blindée équipée pour manipuler et analyser la matière nucléaire, comme on peut le voir sur la Figure 119 a).

Le four MERARG [Pontillon, 2009] est un four à induction dédié à la réalisation de transitoires de température sur des pastilles de combustible irradié, qui possède les mêmes caractéristiques que le four DURANCE Plus de détails sont donnés dans l'Annexe 6). Il est équipé de dispositifs d'analyse de spectrométrie gamma et de chromatographie en phase gazeuse. Pendant le traitement thermique, les échantillons (sous la forme de pastilles, fragments, poudre, etc) sont placés dans un creuset en tungstène qui est situé au milieu de la spire d'induction, comme montré sur les détails de la Figure 119 b). Plus de détails sur le traitement thermique subi pour chaque échantillon sont données dans le Tableau 30.

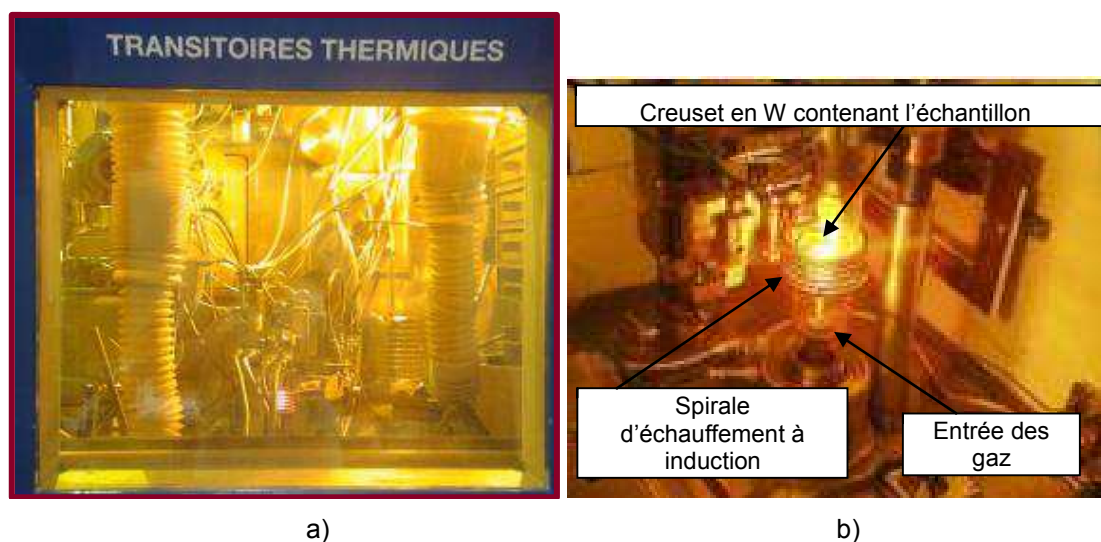


Figure 119 : a) Four de traitement thermique MERARG placé dans la cellule blindée n° 7 du LECA-STAR, Cadarache b) Détail du four.

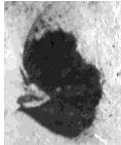
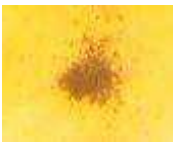
Caractéristiques des échantillons traités thermiquement				
Nom	A	C	D	F
Irradiation	NFIR (disques entre cales de Mo)		D13	
Burn-up (GWj/t)	75	103	103	120
Atmosphère	Ar	Ar+ 2% H ₂	Ar	Ar
Masse	Grand fragment m= 0,48 g	Fragments m=0,11 g	Fragments m= 0,25 g	Pastille +gaine m= 6,1 g
Image Après traitement				

Tableau 30 : Caractéristiques des échantillons utilisés pour les traitements thermiques.

4.1.3. La diffraction des rayons X.

L'installation de microdiffraction de rayons X est implantée en zone de microanalyse au laboratoire LECA-STAR. Celle-ci permet de réaliser des mesures avec une taille de surface d'analyse allant jusqu'à une valeur minimum de 100 μm de largeur. Le porte échantillon permet un positionnement de la zone d'analyse à 4 axes (x,y,z, Ψ). Les résultats obtenus par ces analyses sont exploités à l'aide des logiciels TOPAS et EVALuation [TOPAS Version 4.2.][« DIFFRAC PLUS Evaluation 17,0,0,2 »].

Préparation de l'échantillon.

Avant d'être transférés dans l'installation de diffraction des rayons X, les échantillons subissent une préparation spéciale. Ils sont donc placés dans un porte échantillon, ensuite couverts par une résine epoxi (dans la plupart des cas) qui permet de maintenir l'échantillon dans le porte échantillon pendant le transport. Sur le porte échantillon on place également un pion en Silicium qui permet de réaliser l'étalonnage du système.

L'enrobage en Araldite a été choisi car il ne génère pas de raie de diffraction du fait de son caractère non cristallin (des essais préalables ont été réalisés avec des enrobages en Sn-Bi et Ag, mais la présence de pics parasites rendait difficile la lecture du diffractogramme).

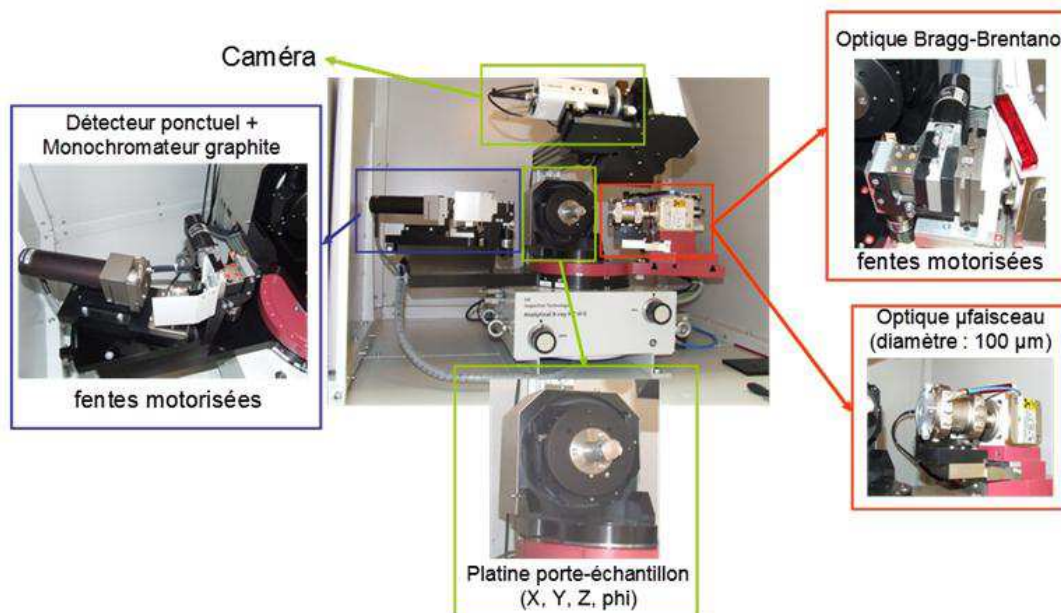


Figure 120 : Installation de diffraction des rayons X, zone de microanalyse LECA-STAR.

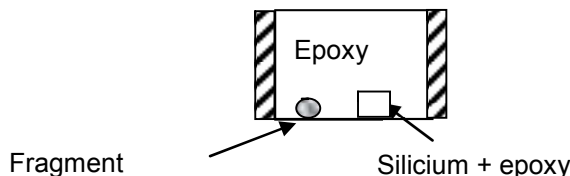


Figure 121 : Préparation de l'échantillon pour l'analyse de DRX

Plus de détails sur l'enrobage de chaque échantillon en particulier sont donnés dans le Tableau 31, ainsi que les conditions d'acquisition de chaque diffractogramme.

Echantillons RIM						
Nom	A	B	C	D	E	F
Irradiation	NFIR (disques entre cales de Mo)					REP
Burn-up (GWj/t)	75	103	103	103	120	120
Trait. Thermique (TT) (15 min à 1200°C)	Oui Ar	Non	Oui Ar-H ₂	Oui Ar	Non	Oui Ar
Préparation pour l'analyse DRX	Fragment du disque traité enrobé en Ag.	Fragment du disque enrobé en Araldite.		Fragment traités enrobé en Epoxy Araldite.	Grattage interne de gaine (obtention de poudre) et grattage externe d'une pastille (fragment), enrobés en Araldite	
Conditions d'acquisition	0,02 °/Pas 7 s/Pas	0,02 °/Pas 20 s/Pas	0,02 °/Pas 20 s/Pas	0,02 °/Pas 8 s/Pas	0,02 °/Pas 10 s/Pas	0,02 °/Pas 10 s/Pas

Tableau 31 : Préparation des échantillons pour l'analyse de diffraction des rayons X.

4.2. RESULTATS.

La totalité des diffractogrammes obtenus pour les échantillons sont montrés dans l'Annexe 7. Un exemple est donné sur la Figure 122. On observe un diffractogramme de bonne qualité avec des raies bien définies et un bruit de fond acceptable, malgré la présence de défauts cristallins qui produisent une augmentation de la largeur. Dans le Tableau 32 on observe le paramètre de maille de chacun des échantillons analysés, déterminés avec TOPAS, et sur la Figure 124 il est reporté l'élargissement des pics (largeur à mi-hauteur) de chaque échantillon en fonction de 2θ .

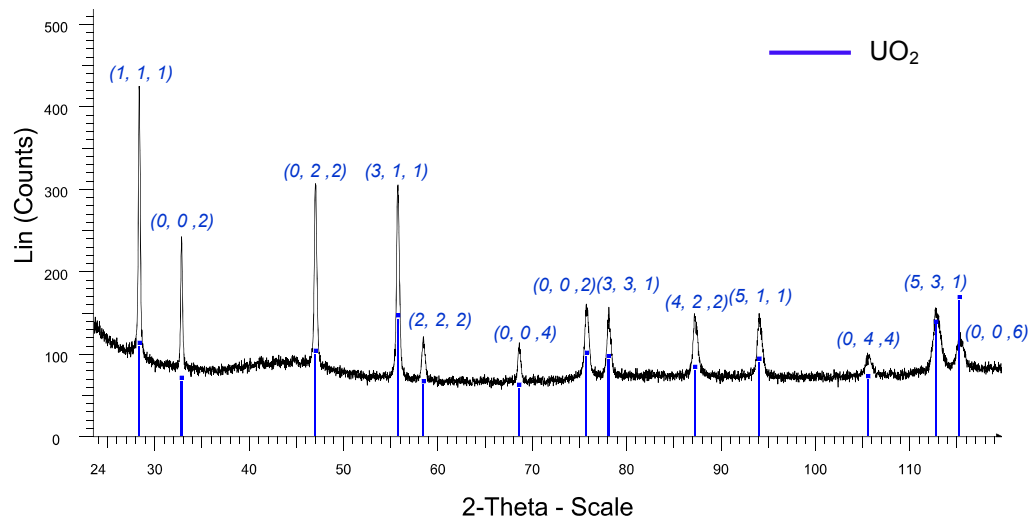


Figure 122: Diffractogramme obtenu pour NFIR 103 Gwj/t avant TT

Echantillon	P. de Maille (Å)
75 Après TT Ar	5,465 +/- 0,002
100 Avant TT	5,467 +/- 0,001
100 Après TT Ar	5,462 +/- 0,003
100 Après TT Ar-H ₂	5,463 +/- 0,002
120 Avant TT	5,480 +/- 0,002
120 Après TT Argon	5,482 +/- 0,002

Tableau 32 : Paramètres de maille de chaque échantillon.

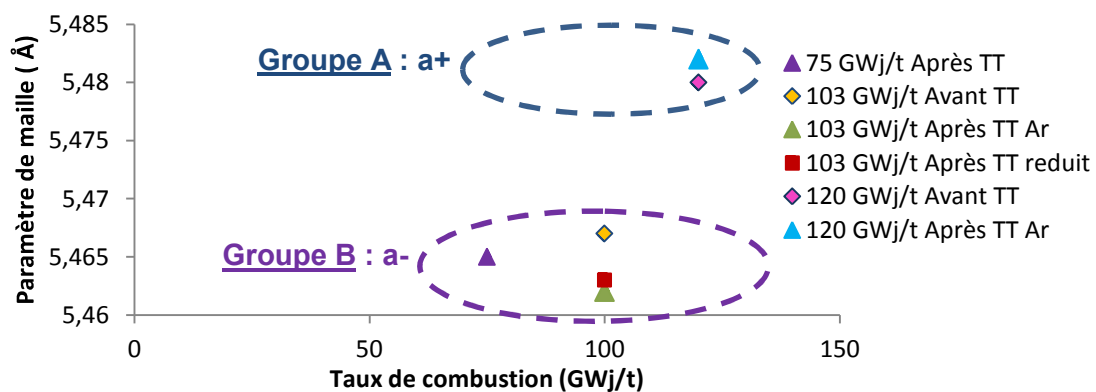


Figure 123 : Paramètre de maille en fonction du taux de combustion

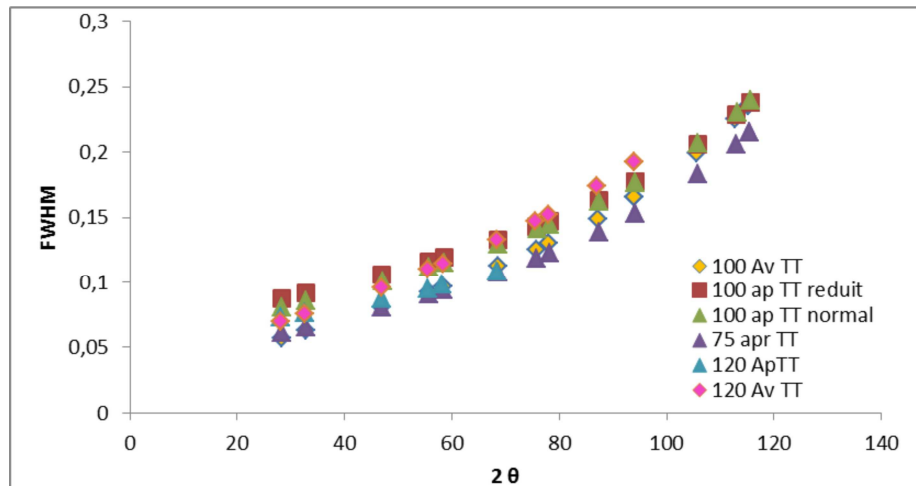


Figure 124 : Largeurs à mi-hauteur des raies de diffraction en fonction de 2-theta.

4.3. INTERPRETATION DES RESULTATS.

4.3.1. Analyse de la largeur des pics.

Normalement, la largeur des raies de diffraction aurait dû diminuer après les traitements thermiques réalisés, du fait du recuit des défauts comme détaillé dans le chapitre 1.

Cependant, nous observons que dans nos échantillons il n'y pas de diminution significative de la largeur après le traitement thermique. Ceci montre d'emblée que l'évolution subie par nos échantillons lors du transitoire thermique n'est pas simplement un recuit des défauts.

4.3.2. Analyse des paramètres de maille et positionnement dans la littérature.

Dans la revue bibliographique de ce manuscrit nous avons présenté les données existantes dans la littérature concernant les mesures des paramètres de maille d'un combustible irradié. Cette évolution est montrée sur la Figure 14 pour rappel (nos points expérimentaux sont ajoutés pour comparaison).

Une des conclusions qui peut être tirée de ce graphique concerne le fait qu'il n'existe pas beaucoup de données concernant le combustible irradié à fort taux de combustion, après traitement thermique (il s'agit notamment d'échantillons SIMFUELS). Néanmoins, la plupart des auteurs considèrent qu'elle devrait suivre l'évolution de la ligne pointillée : diminution linéaire avec le taux de combustion, tandis que les combustibles restructurés non traités resteraient toujours dans la zone C.

Nos résultats mettent en évidence que cette considération n'est pas toujours correcte. Le combustible D13 après TT, par exemple, se trouve dans la zone C et le combustible NFIR non traité se trouve dans la zone D (très bas). Ceci semble montrer que le traitement thermique sur des combustibles irradiés peut avoir un effet sur le HBS autre que le simple recuit des défauts. Ceci est d'ailleurs confirmé comme expliqué précédemment, par le suivi de l'évolution de la largeur à demi-hauteur des raies de diffraction avant et après le traitement thermique, comme

montré sur la Figure 13.

Il en résulte donc que la formation de deux groupes de paramètre de maille différents n'est pas due simplement à l'absence de défauts dans un des deux cas. Il peut être d'emblée observé que cette évolution est plutôt comparable et compatible avec l'évolution observée pour le Nd, montrée sur la Figure 1. Deux groupes de paramètres de maille séparés entre eux par une zone d' « absence » de valeurs. Néanmoins, avant de confirmer cette évolution, il est nécessaire de réaliser une analyse du rapport O/M de chaque échantillon.

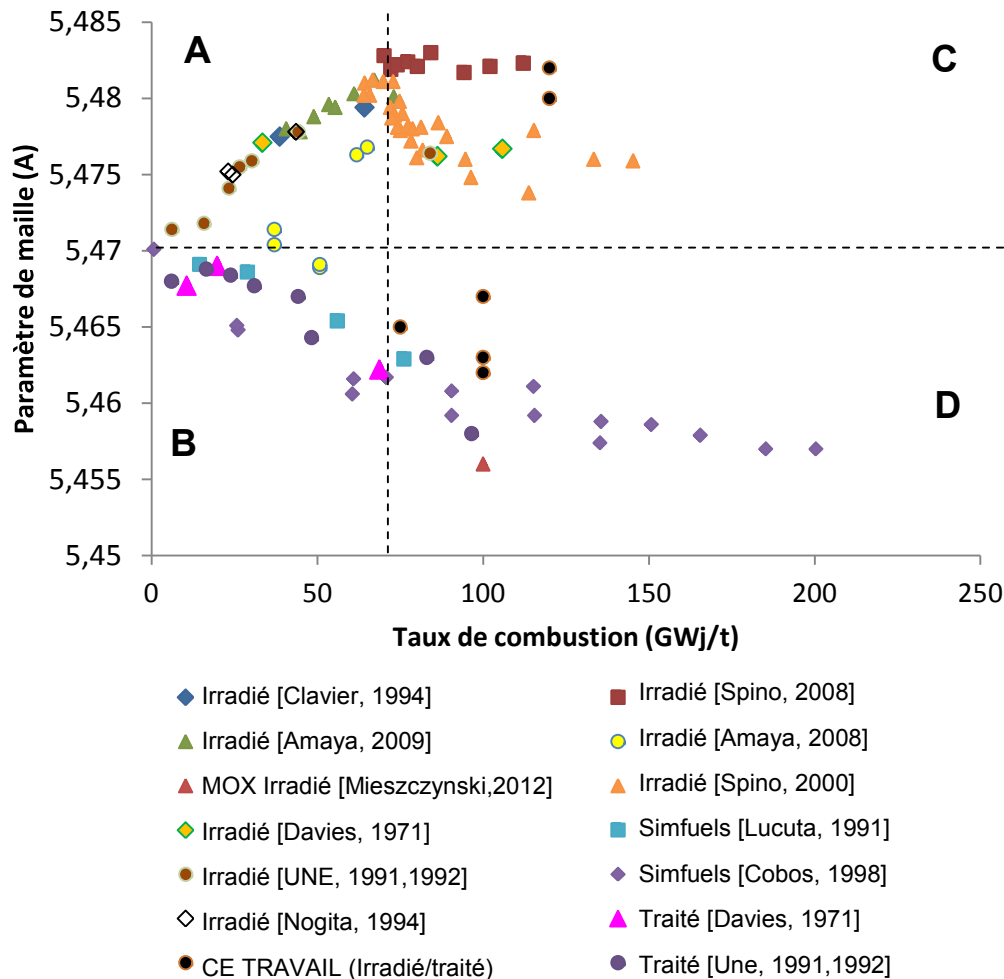


Figure 125 : Revue de la littérature : évolution du paramètre de maille avec le taux de combustion.

4.3.3. Analyse du potentiel d'oxygène du système.

Les échantillons NFIR et D13 n'ont pas été irradiés dans les mêmes conditions. Ils ont été exposés à des conditions de potentiel d'oxygène différentes. Cette différence est imposée, au moins en partie, par le matériau qui est au contact de l'échantillon pendant l'irradiation, et qui a une influence sur la pression partielle d'oxygène du système.

L'échantillon D13 a été récupéré dans une zone située à l'extrême périphérie de la pastille, et ce fragment du combustible a donc été en contact avec une gaine contenant du Zr. Par contre, le disque NFIR a été en contact avec les cales de Mo. Sur la Figure 126 les courbes de potentiel

d'oxydation en fonction de la température sont présentées pour le Mo/MoO₂, Zr/ZrO₂, ainsi que l'évolution du potentiel d'oxygène de l'UO₂ vierge.

Comme l'on peut voir sur la Figure 126, et comme il a déjà été rapporté pour le combustible dans la zone de contact direct avec la gaine [Walker, 2005], le Zr peut diriger le potentiel d'oxygène en périphérie extrême du combustible. La couple d'oxydation Zr/ZrO₂ est très basse et donc le Zr a une tendance à s'oxyder diminuant le potentiel d'oxygène du système. C'est le cas des échantillons D13 dans nos expériences.

Le cas du Mo est radicalement différent, comme on peut aussi le voir sur la Figure 126. Le Mo peut avoir un effet « tampon » qui contrôle le potentiel d'oxygène du système en fixant une valeur maximum qui est d'ailleurs assez élevée en comparaison avec les autres produits de fission,[Walker, 2005][Spino, 2008]. C'est le cas cette fois-ci des échantillons NFIR.

Ces deux phénomènes **nous amènent à conclure que les échantillons NFIR auraient une tendance à avoir un potentiel d'oxygène plus élevé que les échantillons D13 et donc un rapport O/M supérieur. Cela signifie que l'évolution des paramètres de maille observé sur la Figure 123 est compatible avec l'idée d'une lacune de miscibilité tel que présentée sur la Figure 116 dans l'introduction de ce chapitre : i) des échantillons ayant des paramètre de maille plus élevées, présentant un potentiel d'oxygène inférieurs, ii) des échantillons avec un paramètre de maille plus petit, présentant un potentiel d'oxygène supérieur iii) et une zone « vide » : la zone de démixtion. Sur la Figure 127, nous représentons cette lacune de miscibilité, en fonction des résultats obtenus sur les combustibles irradiés.**

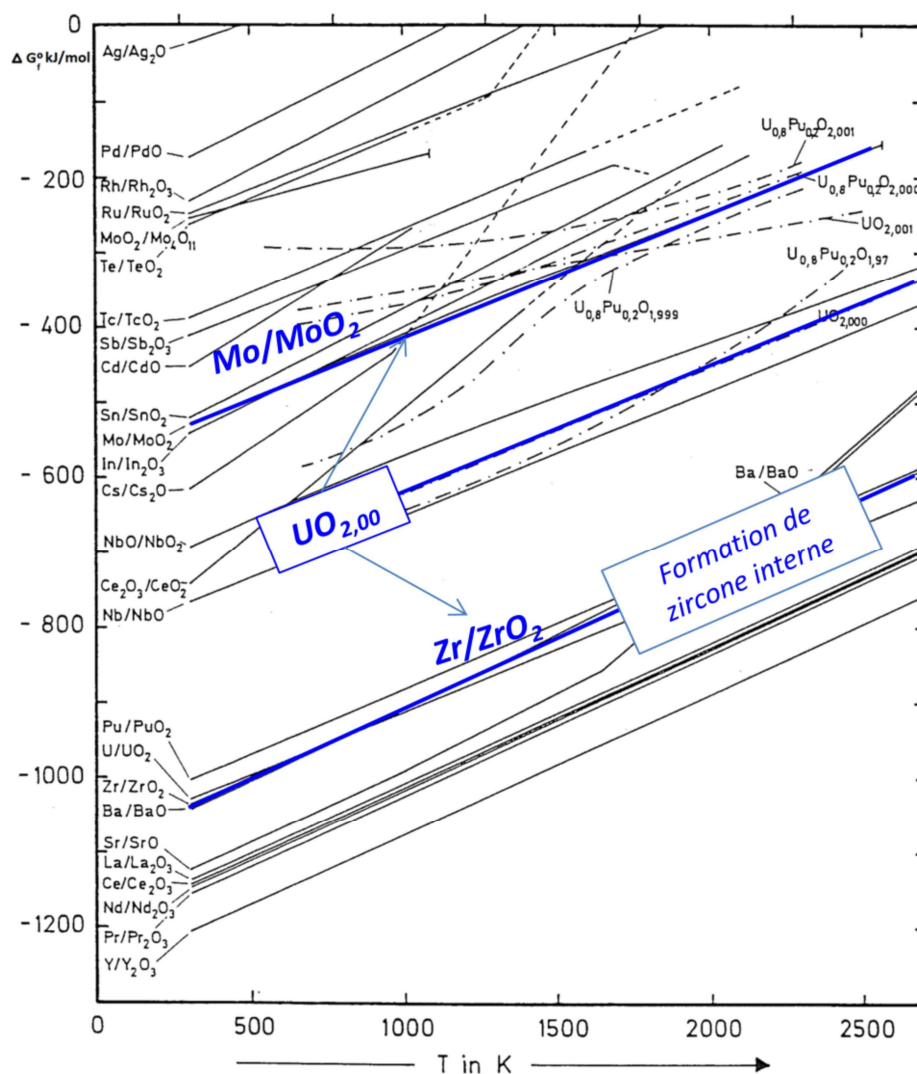


Figure 126 : Diagramme d'Ellingham pour les produits de fissions [Kleykamp, 1995].

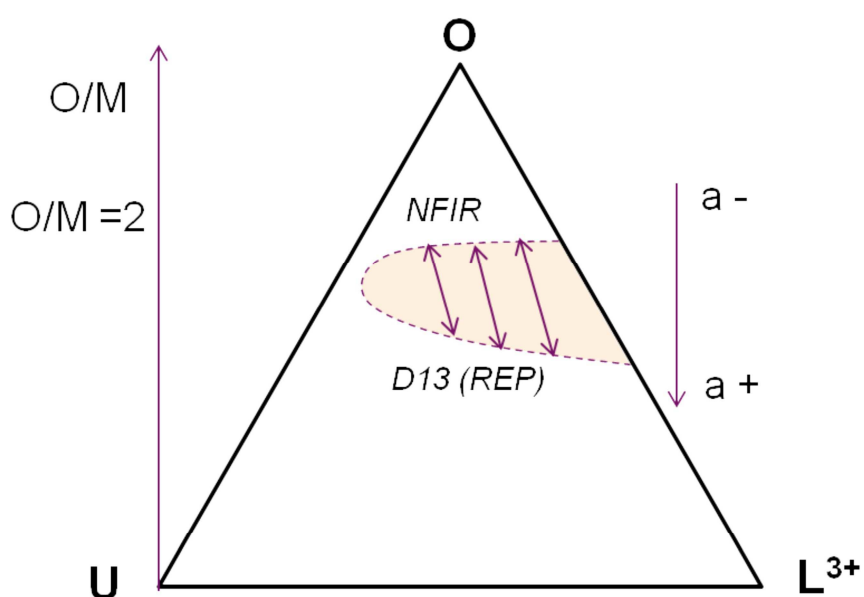


Figure 127 : Représentation de la lacune de miscibilité dans le combustible irradié.

4.3.4. Ecart entre les paramètres de maille.

Nous allons maintenant comparer quantitativement l'évolution des paramètres de maille des échantillons irradiés avec celle des matériaux modèles, afin de confirmer si l'écart observé entre les deux groupes de paramètres de maille dans ce chapitre est compatible avec celui des matériaux « semblables » qui présentent une lacune de miscibilité. Sur la Figure 17 et la Figure 18 on observe les résultats respectivement pour les matériaux modèles et les combustibles irradiés.

Ainsi, on remarque que :

- Dans les deux cas, l'écart entre paramètres de maille augmente avec la teneur en dopants (ou PF).
- **Les écarts entre chaque groupe de paramètre de maille sont du même ordre de grandeur.** Par exemple, pour une teneur de 4% massique en Nd, qui correspondrait à environ 100 GWj/t (en PF), l'écart entre les valeurs de « a » pour les matériaux modèles est de 0,006 Å et pour les combustibles irradiés est de 0,01 Å (n'oublions pas que il y aussi l'effet de l'irradiation sur ces valeurs de paramètres de maille).

Tout ceci renforce l'idée que ces deux groupes de paramètres de maille peuvent effectivement être associés chacun aux deux phases de la lacune de miscibilité.

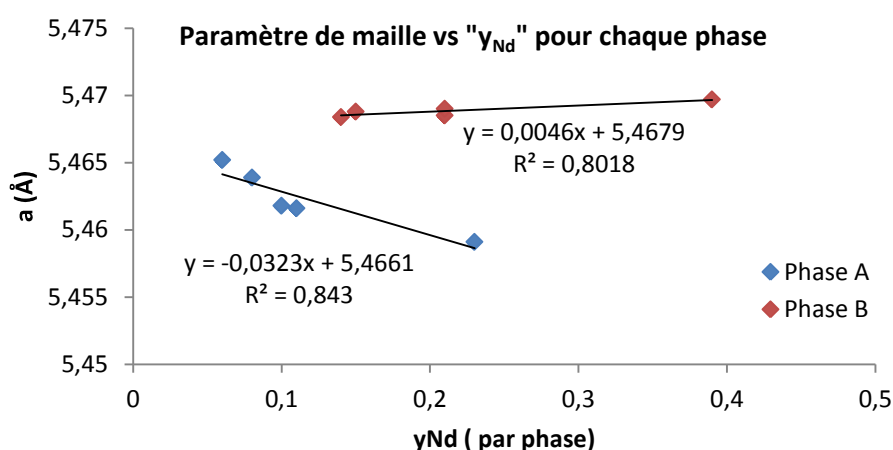


Figure 128 : Ecart entre les paramètres de maille pour $(U_{1-y}Nd_y)O_2$

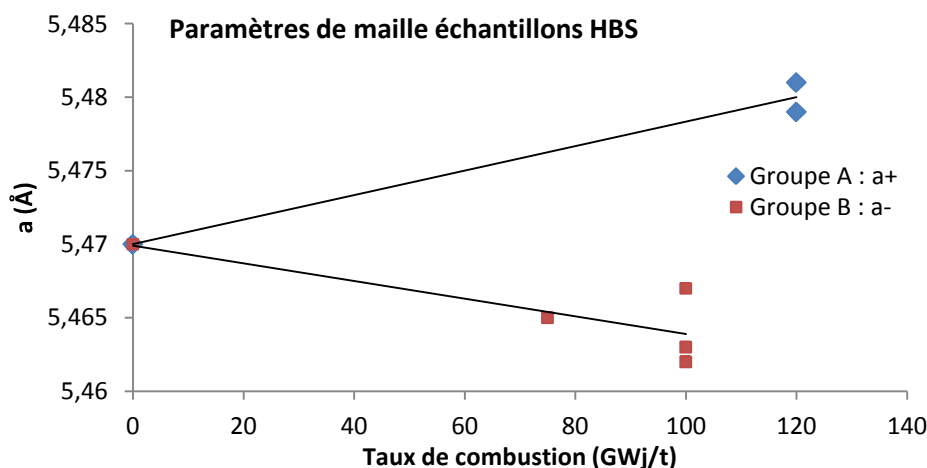


Figure 129 : Ecart entre les paramètres de maille des échantillons restructurés.

4.4. INFORMATION EXPERIMENTALE COMPLEMENTAIRE.

Nous avons montré dans ce travail expérimental, que l'évolution des paramètres de maille pour un combustible irradié à fort taux de combustion est compatible avec l'hypothèse d'une lacune de miscibilité dans le pseudo diagramme de phases U-PF-O.

Nous avons montré que les échantillons que nous avons analysés étaient placés du côté « supérieur » ou « inférieur » de la lacune de miscibilité. Ceci nous amène en conséquence à nous poser la question par rapport à l'absence de détection d'un échantillon irradié contenant deux phases CFC.

A ce jour et au vu de l'ensemble des résultats expérimentaux et des analyses bibliographiques réalisées dans cette thèse, nous pouvons expliquer pourquoi nous n'avons pas vu d'échantillon irradié contenant deux phases CFC.

a) L'élargissement des pics dû aux défauts d'irradiation, comme explicité au chapitre 1.

Il existe une importante différence entre les largeurs à mi-hauteur observées dans les échantillons modèles, et celles observées dans les combustibles irradiés. Il est évident que, si l'écart entre les paramètres de maille de chaque phase n'est pas très important, la démixtion ne peut pas être visualisée. Sur la Figure 130 on observe la différence dans la largeur des pics entre les combustibles irradiés et les combustibles modèles analysés dans le chapitre 2.

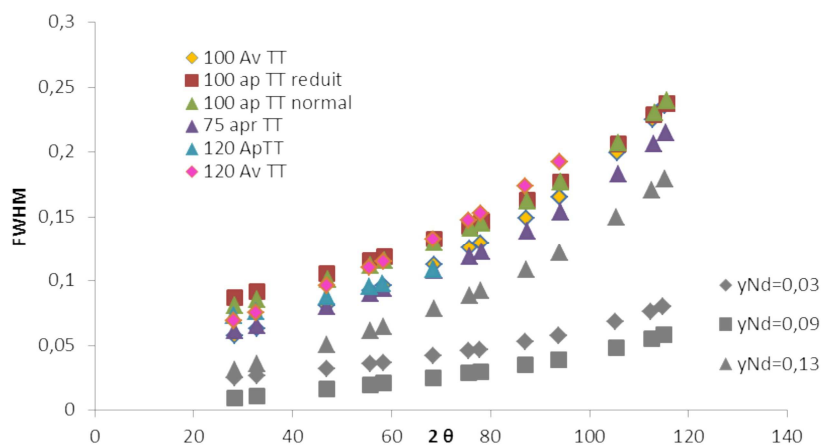


Figure 130 : Comparaison des largeurs à mi-hauteur observées pour les échantillons irradiés avec celle des matériaux modèles (en gris).

b) L'étroite gamme de potentiel d'oxygène dans la lacune de miscibilité.

Dans le chapitre deux, nous avons montré les résultats de la modélisation thermodynamique des potentiels d'oxygène en fonction du rapport O/M pour des matériaux modèles, réalisés avec la méthode CALPHAD.

Nous avons ainsi conclu que la lacune de miscibilité apparaît pour un rapport O/M inférieur à deux, mais ceci n'est le cas que pour une gamme très étroite de ΔG_{O_2} (la dérivée de ΔG_{O_2} par rapport au O/M est presque nulle dans cette zone). Nous avons également démontré, à l'aide des

expériences réalisées sur le four DURANCE, que, sans un dispositif de contrôle du potentiel d'oxygène, il est très difficile de se placer dans la région d'apparition de la lacune.

Ainsi, par extrapolation, nous pouvons imaginer que la même situation peut avoir lieu dans les échantillons HBS. Nous pouvons en conséquence conclure que, dans nos mesures expérimentales, ainsi que pendant les traitements thermiques, nous n'étions pas dans cette gamme de potentiel d'oxygène étroite, raison pour laquelle nous n'avons pas détecté de domaine biphasé.

Il existe pourtant un cas où deux raies de diffraction CFC ont été effectivement signalées pour un échantillon HBS, ceci est expliqué ci-après.

4.4.1. Résultats DRX post-irradiation : thèse de Mathieu Marcet.

Mathieu Marcet avait réalisé des mesures DRX des échantillons de HBS prélevé par poinçonnage de la gaine (Figure 131 et Figure 132), dont un ayant subi également un traitement thermique (au MEB environnemental). Ces échantillons correspondent aux mêmes combustibles D13 analysés dans ce travail, mais trois ans auparavant [Marcet, 2010][Pontillon, 2011].

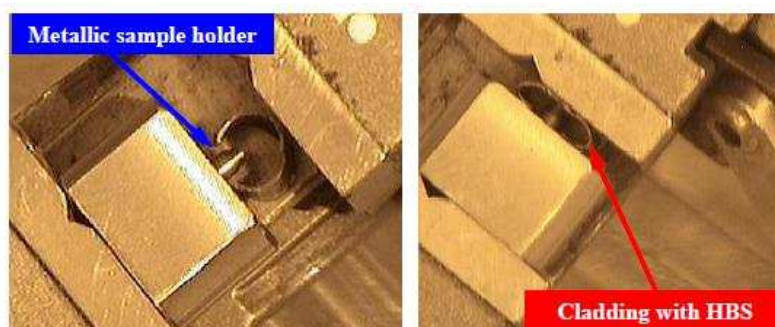


Figure 131: Extraction du combustible par écrasement de la gaine [Pontillon, 2011].

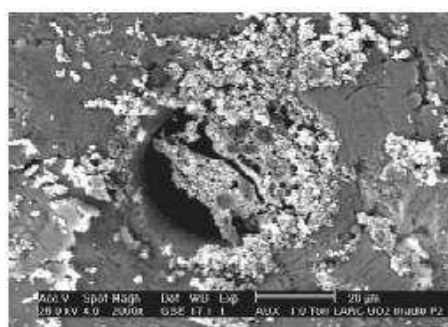


Figure 132: Image MEB de l'échantillon récupéré [Pontillon, 2011].

Le signal mesuré était assez faible, de l'ordre de quelques coups/s, du fait de la petite taille du combustible analysé (environ 50 μm). En conséquence, les mesures n'ont été réalisées que sur deux raies en particulier : les positions (1, 1, 1) et (3, 1, 1) de diffraction ; situées entre les angles 2θ 27° et 30° et 54° et 57° en 2θ . On voit sur les Figure 133 a) et b). Les résultats obtenus pour ces deux raies de diffraction, avant et après le traitement thermique. Les résultats démontrent la présence de deux phases cristallographiques dans la zone restructurée.

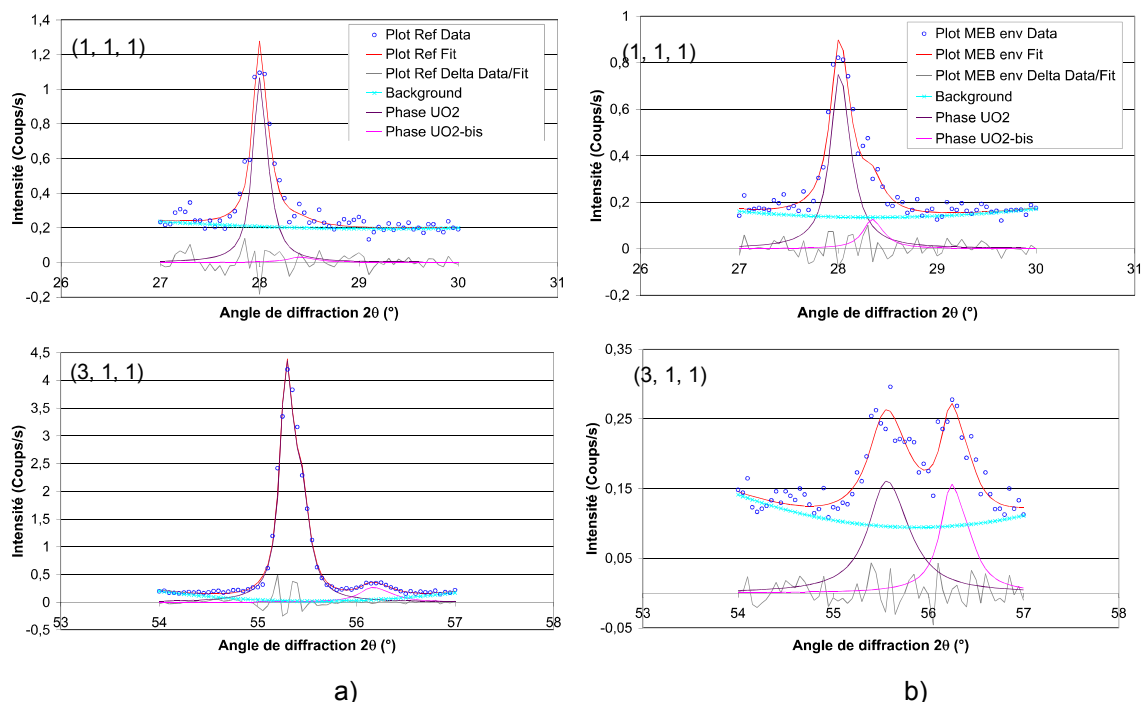


Figure 133 : Résultats de la diffraction de Rayons X pour des échantillons HBS, a) non traités thermiquement b) après le traitement thermique [Pontillon, 2011]

Les paramètres de maille de ces phases ont été évalués et sont montrés sur le Tableau 33. Ces résultats ont une très grande incertitude puisque le raffinement n'a été fait que sur deux raies de faibles intensités. L'écart entre les paramètres de maille est de l'ordre de 0,07 Å. Bien que cet écart soit beaucoup plus élevé que pour les matériaux modèles et les échantillons irradiés analysés ici, il existe tout de même une cohérence par rapport aux valeurs numérique de ces phases, puisque la phase « A », a un paramètre de maille de l'ordre de 5,46-5,49 (élevé et autour de 5,47), et la phase « B », a un paramètre de 5,40-5,42 « Å », qui est beaucoup plus bas, et donc la phase réduite.

Référence	Appellation	Groupe	a (Å)	Δa (Å)
D13-ech2-raie 1.raw_1	UO ₂	Fm-3m	5,4606125+/-0,12	0,06
	UO ₂ -bis	Fm-3m	5,3987871+/-0,12	
D13-ech2-raie 2.raw	UO ₂ -bis	Fm-3m	5,3987871+/-0,12	0,06
	UO ₂	Fm-3m	5,4606125+/-0,12	
Après TT	Phase Name	SG	a (Å)	Δa (Å)
D13-ref-raie 1.raw_1	UO ₂	Fm-3m	5,4980853+/-0,12	0,077
	UO ₂ -bis	Fm-3m	5,4206624+/-0,12	
D13-ref-raie 2.raw_1	UO ₂ -bis	Fm-3m	5,4206624+/-0,12	0,077
	UO ₂	Fm-3m	5,4980853+/-0,12	

Tableau 33 : Analyse des paramètres de maille du combustible D13 (trois ans auparavant) [Marcet, 2010].

Le fait de que l'analyse que nous avons réalisée sur ce même échantillon, trois ans après, ne mette pas en évidence de domaines biphasés, pourrait être expliqué par une oxydation du système. Nous avons observé le même phénomène dans les matériaux modèles (cf. Fig. 26 du chapitre 2) et nous avons remarqué que ceci conduit à un déplacement dans la lacune de miscibilité, et éventuellement à une sortie de celle-ci.

4.4.2. Présence de pics complémentaires.

Sur les échantillons 100 GWj/t et 120 GWj/t ayant subi un traitement thermique sous Argon, on observe un phénomène particulier. Sur ces diffractogrammes (Figure 134 et Figure 135), des raies de diffraction additionnelles, de très faibles intensités, apparaissent.

Les raies complémentaires observées ne sont pas les mêmes dans les deux cas. Une recherche de pics effectués à l'aide du logiciel TOPAS, permet de pointer tous ces pics, de déterminer leur intensité relative et leur position de diffraction. TOPAS permet également l'analyse de la métrique de ces raies et permet de proposer une structure cristallographique pour chaque série de pics. Le résultat de ce travail est montré dans le Tableau 34.

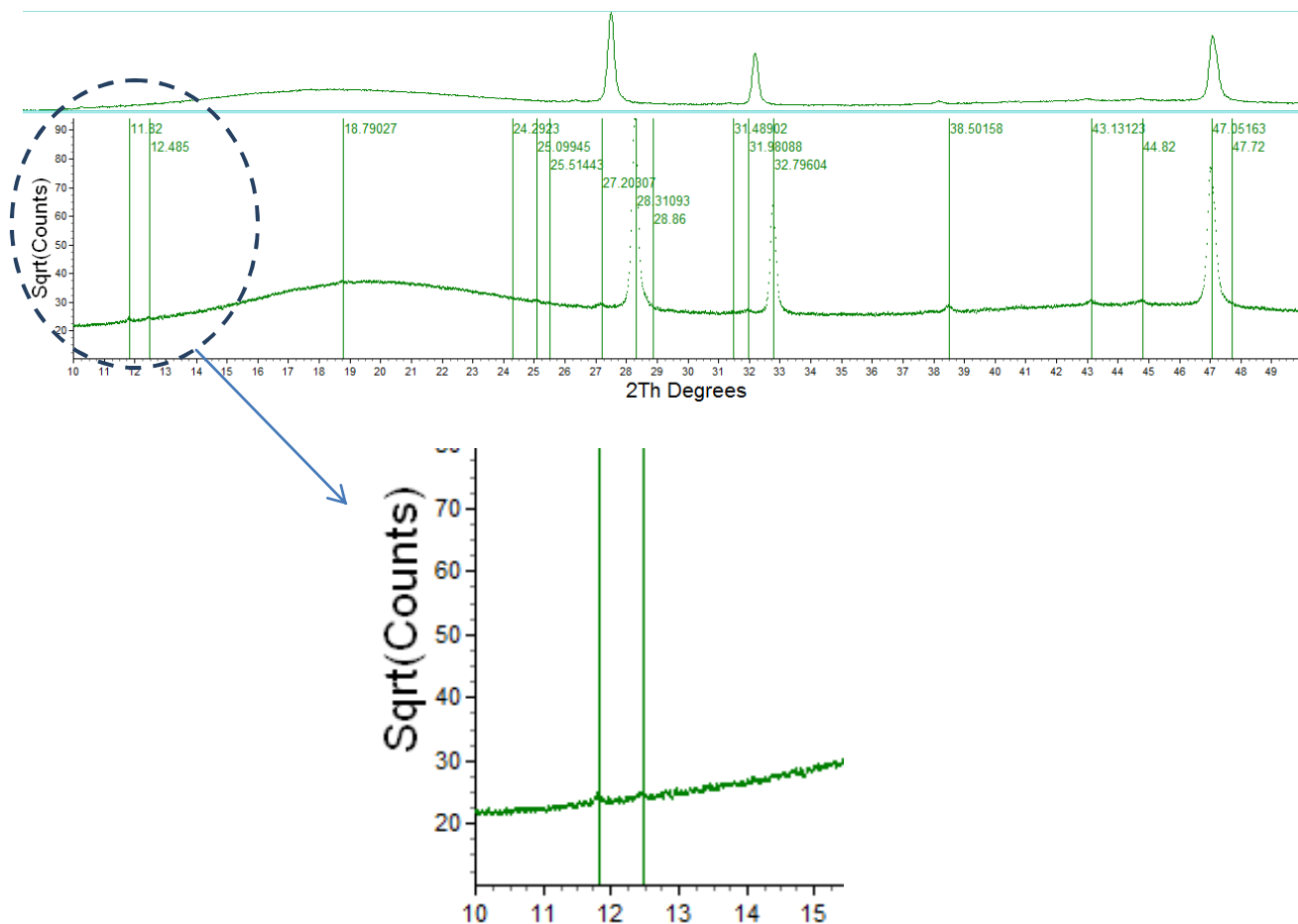


Figure 134 : Raies de diffraction additionnelles, NFIR 103 GWJ/t, après TT Argon.

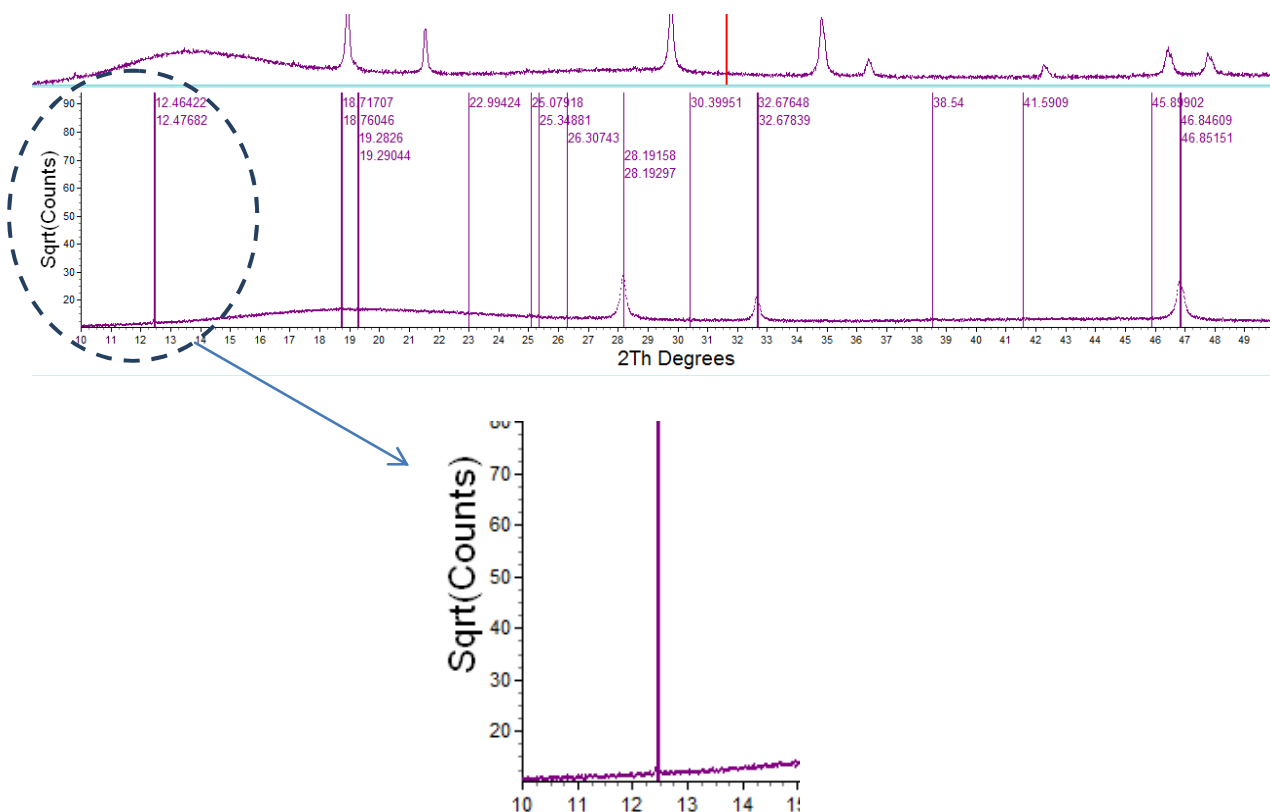


Figure 135 : Raies de diffraction additionnelles, D13 120 GW/t, après TT Argon

Liste des raies additionnelles de diffraction (structure non connue)			
NFIR		D13	
Position (2θ)	Area	Position (2θ)	Area
11,82	57,51667	12,46422	15,82539
12,485	61,03328	18,71707	28,5672
18,79027	138,3328	19,29044	28,89051
24,2923	98,99603	22,99424	23,78086
25,09945	93,36008	25,07918	20,62232
25,51443	88,81779	25,34881	20,77974
27,20307	86,12948	26,30743	19,08146
28,86	81,56666	30,39951	17,82505
31,48902	69,65908	38,54	17,32857
31,98088	74,56327	41,5909	17,72488
38,50158	81,1817	45,89902	18,08291
43,13123	92,21736		
44,82	90,72		
47,72	87,9		
Structure proposée :		Structure proposée :	
CFC ; a= 20 Å		BCC ; a= 13 Å	

Tableau 34 : Liste des pics complémentaires observés dans NFIR et D13, et structures proposées.

Une recherche cristallographique réalisée dans la base de données MASTER PDF 22004 [ICDD,

2004] suggère que ces pics ne correspondent pas aux PF suivants :

- Les métaux Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Te, Ag, Cd, In, Sn
- Les métaux Rb, Cs, Ba, Zr, Nb, Mo (éventuellement un ou deux pics), Te.
- Les oxydes de Mo, Cs, Ba, Zr, Nb, Te,
- Les lanthanides sous la forme de métaux et des oxydes (avec ou sans U)

En conséquence, il est conclu que cette série de raies de diffraction additionnelles n'est compatible avec aucun des composés susceptibles d'exister dans le combustible irradié ayant été inclus dans cette base de données. Ces raies pourraient donc être la conséquence de la manifestation d'une surstructure oxydée, comme par exemple l' U_4O_9 (CFC « a » = 21 Å) pour le cas NFIR ; ou bien une phase BCC stœchiométrique ou réduite tel que celle identifiée par Dario Pieck dans des matériaux $(U,Gd)O_2$ (BCC de « a » = 10,83 Å) [Pieck, 2013], pour D13. Ce point devra être étudié plus en détail dans un travail ultérieur, mais il confirmerait l'analyse réalisée sur le rapport O/M de chaque combustible.

4.5. CONCLUSIONS.

L'existence d'une lacune de miscibilité dans un combustible irradié à fort taux de combustion est cohérente avec les résultats obtenus dans ce chapitre car :

- L'évolution des paramètres de maille pour les échantillons est cohérente avec celle attendue pour un système fluorine présentant une lacune de miscibilité : à savoir un paramètre de maille qui est plus élevé pour les O/M les plus faibles et une zone de démixtion.
- Un dédoublement des pics observé dans les expériences de caractérisation de Mathieu Marcet.
- Il n'y pas d'évolution significative de la largeur à mi-hauteur des raies pendant le traitement thermique, ce qui confirme que les modifications des paramètres de maille observés au cours d'un traitement thermique ne sont pas la conséquence unique d'un recuit de défauts.
- L'apparition des pics complémentaires lors d'un traitement thermique pourraient suggérer qu'une surstructure oxydée peut être apparue sur l'échantillon NFIR et une surstructure plutôt stœchiométrique ou réduite peut être apparue dans l'échantillon D13, ce qui confirmerait que le rapport O/M de ces échantillons est compatible avec l'évolution du paramètre de maille.



Chapitre Cinq : SYNTHESE ET CONSEQUENCES POUR LE HBS

5	SYNTHESE ET CONSEQUENCES POUR LE HBS.....	147
5.1	Résumé de la démarche de la thèse et principaux résultats.....	147
5.2	La relation entre la lacune de miscibilité et la formation des HBS	148
5.2.1	L'importance de la lacune de miscibilité dans un solide.	148
5.3	La relation entre la lacune de miscibilité et les HBS	149
5.3.1	Le mécanisme de formation du HBS et l'influence des dopants.....	149
5.3.1.1	Seuil d'apparition du HBS vs seuil d'apparition de la lacune.....	149
5.3.1.2	Effets des dopants : apparition précoce du HBS.	149
5.3.1.3	Proposition du mécanisme de formation du HBS.	149
5.3.2	Le relâchement du gaz de fission en conditions de transitoire thermique.	151
5.4	Conclusions.	152

5. SYNTHÈSE ET CONSÉQUENCES POUR LE HBS.

Dans ce dernier chapitre nous allons résumer les résultats que nous a apporté notre démarche de recherche, et considérer dans quelle mesure ils nous permettent de répondre à la question que nous nous sommes posés à la fin du chapitre 1 : quel est le lien entre l'évolution de la composition chimique du combustible irradié à fort taux et la structure HBS. Plus spécifiquement on se propose de discuter le lien qui peut exister entre la lacune de miscibilité que nous avons largement caractérisée et les structures à haut taux de combustion.

Sans prétendre avoir trouvé l'explication unique de ce phénomène, nous allons présenter des nouveaux éléments de réflexion qui permettent d'améliorer l'interprétation de cette structure complexe, tout en accord avec les objectifs présentés dans le premier chapitre, qui visaient à mieux comprendre les aspects physicochimiques de la matrice cristallographique du combustible irradié et ses conséquences.

5.1. RÉSUMÉ DE LA DÉMARCHE DE LA THÈSE ET PRINCIPAUX RÉSULTATS.

L'objectif principal de cette thèse était d'étudier les effets des cations L^{3+} ou $L^{3+/4+}$ sur le comportement du combustible UO_2 à l'aide de la caractérisation de sa structure cristallographique. Nous avons adopté une démarche par étapes progressives, commençant par des matériaux UO_2 dopés en un seul élément, et finissant par la caractérisation de combustibles irradiés à fort taux de combustion.

Tout d'abord, l'étude des matériaux modèles a confirmé la présence d'une lacune de miscibilité dans le système $(U_{1-y}Nd_y)O_2$. Nous avons étudié en détail ce phénomène et découvert qu'en effet, cette lacune apparaît pour des teneurs en Nd très basses. Nous avons également observé que cette lacune de miscibilité semble être un phénomène quasi-systématique dans les matériaux $(U,L^{3+/4+})O_2$.

Nous avons ensuite ajouté un degré de complexité au problème et analysé ce phénomène dans des systèmes UO_2 dopés, cette fois-ci, en deux ou plus éléments $L^{3+/4+}$. Les résultats obtenus par cette analyse ont mis en évidence qu'un système UO_2 possédant des dopants susceptibles de former une lacune de miscibilité, évoluera aussi vers la formation d'une lacune de miscibilité. En conséquence, nous avons formulé l'hypothèse de l'existence d'une lacune de miscibilité dans le système $(U_{1-y}PF_y)O_2$ représentatif du combustible irradié.

Finalement, nous avons testé cette hypothèse avec des combustibles irradiés via l'étude de l'évolution des paramètres de maille de différents combustibles irradiés avant et après traitement thermique. Les résultats obtenus ont confirmé l'idée qu'une lacune de miscibilité peut effectivement apparaître dans le combustible irradié, avec une démixtion de la phase fluorine en deux phases de différentes compositions et teneurs en oxygène.

Le fait que la lacune de miscibilité puisse exister dans des combustibles irradiés à forts taux de combustion, nous amène nécessairement à considérer la relation qui peut exister entre cette lacune et la structure HBS. C'est ce que nous allons faire dans la suite de chapitre.

5.2. LA RELATION ENTRE LA LACUNE DE MISCIBILITE ET LA FORMATION DES HBS

Dans le premier chapitre, nous mis en avant différents phénomènes observés dans le HBS et qui n'ont pas été interprétés de manière consensuelle jusqu'à présent. Nous nous proposons d'articuler une discussion qui permettra de relier la formation de lacune de miscibilité à ces phénomènes, à savoir : a) le mécanisme formation du HBS, b) l'effet de l'ajout de dopants et c) comportement en traitement thermique. Mais avant d'aborder cette discussion il est indispensable de comprendre que l'apparition d'une lacune de miscibilité n'est pas sans importance sur la microstructure du matériau.

5.2.1. L'importance de la lacune de miscibilité dans un solide.

Sur la Figure 136 il est montré, de façon très schématique : a) une solution solide et b) un solide présentant une lacune de miscibilité. En bas des images, une représentation de l'évolution des différentes propriétés dans le système est montrée. On observe que, dans le deuxième solide, les propriétés du système sont fonctions de la position locale dans le système, et en conséquence qu'on ne peut plus parler d'un solide homogène pour le combustible.

Ceci est important car chaque phase va évoluer de façon différente lors d'une modification en température ou lors de l'irradiation. Ceci pourrait conduire à une augmentation du champ de contraintes du système, entraînant par exemple une augmentation de la fragilité, avec une conséquente diminution de la ténacité ou de la résistance mécanique.

Dans la littérature on trouve différents exemples de systèmes qui sont affectés par la présence de la lacune de miscibilité (et qui ne sont pas des systèmes irradiés). Par exemple, dans le cas d'une décomposition de phases spinoidale, on observe l'apparition de propriétés magnétiques (comme pour $\text{Fe}_{28}\text{Cr}_{16}\text{Co}$) [Vodopivec, 1996] ou la perte de ductilité de l'acier inoxydable à 475°C [Tavares, 2001]. On trouve quand même des applications positives de la décomposition spiroïdale, comme les améliorations du système Cu-Ni-Sn [Cribb, 2002].

Ainsi, ces exemples prouvent que l'apparition d'une lacune dans le combustible irradié ne sera pas sans effet vis-à-vis de sa microstructure et de ses propriétés.

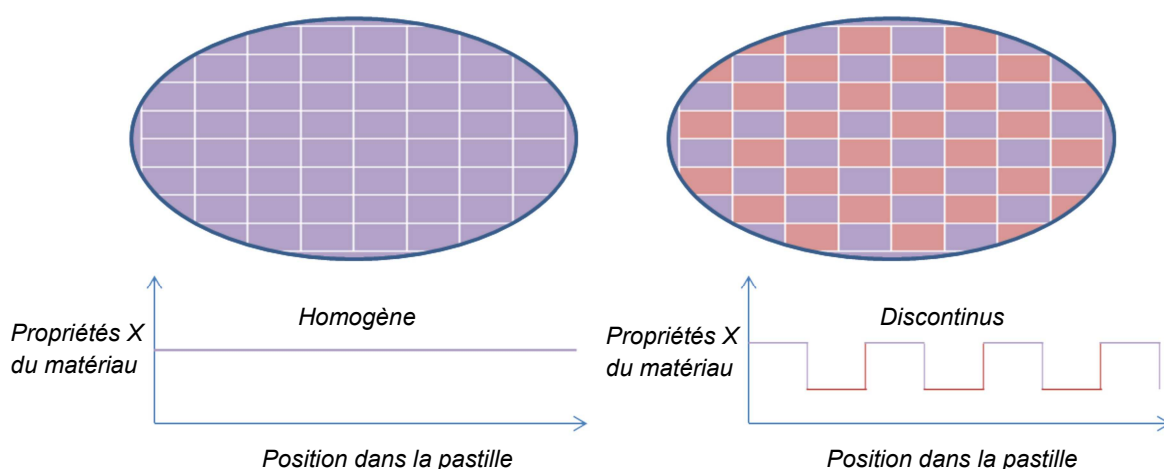


Figure 136 : Apparition de lacune de miscibilité dans un solide.

5.3. LA RELATION ENTRE LA LACUNE DE MISCIBILITE ET LES HBS

5.3.1. Le mécanisme de formation du HBS et l'influence des dopants.

5.3.1.1. Seuil d'apparition du HBS vs seuil d'apparition de la lacune.

La première étape pour comprendre le lien entre lacune de miscibilité et la structure HBS consiste à comparer la teneur chimique d'apparition de la lacune avec la teneur en produits de fission et Pu d'apparition du HBS.

Les calculs CESAR réalisés montrent que, au moment de l'apparition du HBS (environ 60 GWj/t de taux de combustion local), la teneur en PF + Pu est d'environ 3 wt%. Dans le cas des matériaux modèles ($U_{1-y}Nd_y$)O₂, la teneur d'apparition de la lacune est comprise entre 1,7 wt % et 5,14 wt %.

Ainsi il peut être observé **que la teneur en PF + Pu au moment de la formation du HBS est similaire à la teneur en Nd conduisant à la démixtion de la fluorine dans les matériaux modèles.**

Sans entrer encore dans les détails du mécanisme de formation des structures à haut taux de combustion, nous pouvons déjà supposer que l'apparition du HBS dans le combustible peut être conséquence de l'entrée du système dans la lacune de miscibilité, comme illustré sur la Figure 137 a).

5.3.1.2. Effets des dopants : apparition précoce du HBS.

Comme nous l'avons détaillé dans le premier chapitre, l'ajout de dopants dans la pastille combustible tels que le Pu, Gd ou Cr, diminue le taux de combustion seuil d'apparition du HBS. A ce jour, ce phénomène n'a pas pu être expliqué directement en tenant seulement compte des dégâts d'irradiation.

Cependant, ce phénomène peut être expliqué si on considère que la formation du HBS se produit lorsque l'évolution de la composition chimique du combustible due à l'augmentation du taux de combustion entraîne le point représentatif du combustible irradié à l'intérieur de la lacune de miscibilité dans le pseudo diagramme de phase U-PFs-O. En effet, **si le combustible contient une concentration plus élevée en $L^{3+/4+}$, du fait du dopage, l'extension de la lacune de miscibilité dans le pseudo diagramme de phase U-PFs-O sera différente. Ainsi un combustible standard et un combustible dopé entreront dans la lacune de miscibilité pour des compositions chimiques différentes et donc des taux de combustion différents.** (Figure 137 b).

5.3.1.1. Proposition du mécanisme de formation du HBS.

Dans les propositions de description du mécanisme de formation du HBS (cf. chapitre 1, paragraphe 1.3.4.1), une grande importance est donnée à l'accumulation de défauts d'irradiation. Sans contredire ces effets, nous allons ci-après montrer comment la lacune de miscibilité pourrait aussi contribuer à la formation de cette microstructure.

Le point clé de cette démonstration repose sur la formation de défauts plans pour des taux de combustion tout juste inférieurs au seuil d'apparition de la structure HBS [Thomas, 1989][Thomas, 1992][Lozano, 1998]. Jusqu'à présent, l'origine de ces défauts plans n'a pas été déterminée de manière irréfutable. L'existence d'une lacune de miscibilité permet d'interpréter leur formation en s'appuyant sur l'évolution de la microstructure.

La première étape de la formation du HBS consisterait en l'apparition de microdomaines biphasés dans la matrice cristallographique du HBS due à l'augmentation de la teneur en produits de fission et plutonium, et donc la démixtion de la phase CFC en deux phases différentes. Ces microdomaines se forment à l'intérieur des grains d' UO_2 et contribuent à générer des contraintes au niveau des frontières entre microdomaines. En effet, comme nous l'avons vu précédemment, ces microdomaines n'ont pas les mêmes propriétés physiques (en particulier le paramètre de maille). La frontière entre deux microdomaines serait alors le lieu d'un clivage, qui « ouvrirait » le grain mais qui ne se propagerait pas au-delà des deux microdomaines. Ce clivage est tout à fait compatible pour expliquer la formation des défauts plans.

L'accumulation de défauts plans est un phénomène observé dans les grains de combustibles irradiés, et a été considéré comme la première étape dans la formation du HBS [Lozano, 1998] [Noirot, 2008].

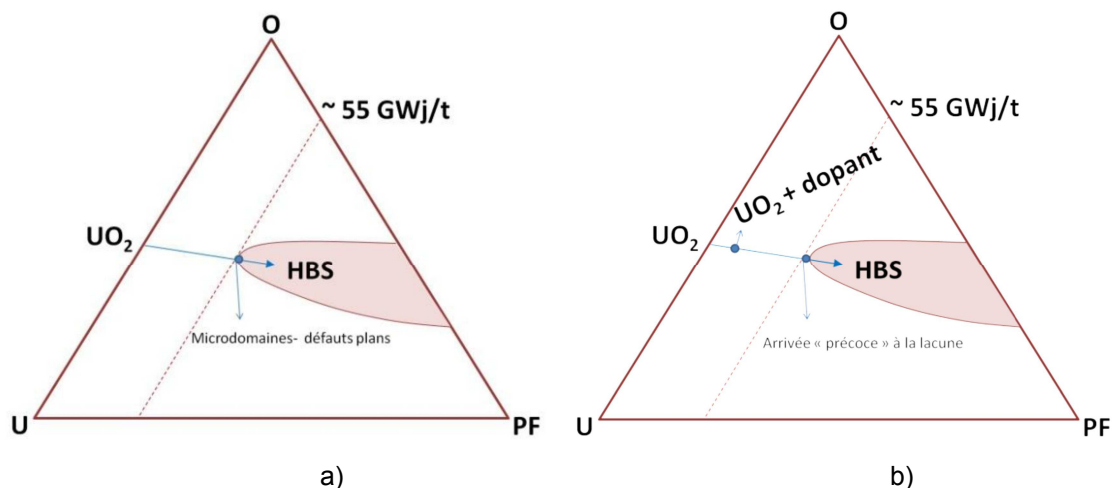


Figure 137 : a) apparition du HBS comme conséquence de l'entrée dans la lacune de miscibilités
b) apparition précoce du HBS comme conséquence de l'ajout de dopants

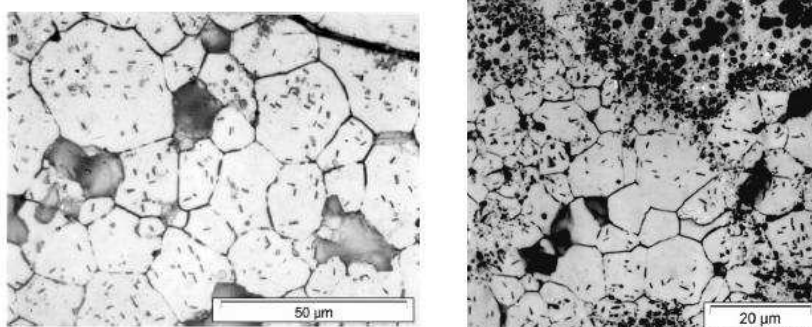


Figure 138 : Apparition de défauts plans dans les combustibles irradiés. a) Céramographie optique

après un attaque chimique d'un échantillon UO_2 irradié à 30 GWj/t. b) Microscopie optique après attaque chimique d'un échantillon à 57 GWj/t.

Ensuite ces défauts plans, conduiront à la formation de sous-grains polyédriques (par le phénomène de polygonisation [Rondinella, 2010]), qui sont les grains observés dans le HBS. En parallèle, il va exister de la migration gazeuse, sur des chemins de l'ordre nanométrique, vers ces défauts plans, qui vont évoluer vers la formation des bulles fermées de gaz pressurisés. Ces deux effets menés en parallèle résulteraient finalement en la formation des structures à haut taux de combustion.

En définitive, le mécanisme proposé dans le paragraphe précédent, inspiré de celui suggéré par Noirot et Desgranges, serait effectivement confirmé, dû au fait de la démixtion de la phase fluorine qui conduirait à l'apparition de microdomaines dans les grains, et expliquerait l'apparition des défauts plans.

5.3.2. Le relâchement du gaz de fission en conditions de transitoire thermique.

De la même façon, il est possible d'imaginer un lien entre la présence d'une lacune de miscibilité dans la structure HBS et le relâchement de gaz de fission en conditions accidentelles. En effet, le potentiel d'oxygène du système pendant le traitement thermique subit probablement des fluctuations. Ceci peut être appréhendé sur le schéma de la Figure 139. Lors d'une augmentation ou diminution de température, au lieu d'avoir l'évolution donnée par la ligne verticale bleue (pas de variations du rapport O/M), nous allons plutôt nous confronter à une évolution plus irrégulière, comme celle de la courbe orange (illustration juste à titre indicatif). Ces fluctuations peuvent amener l'échantillon à « entrer » dans la zone de la lacune de miscibilité, même si celui-ci était monophasé au départ. Cela peut conduire, pour les raisons expliquées dans le paragraphe 5.2.1, à une déformation spontanée du solide, qui entrainera des modifications microstructurales dans le matériau et ayant éventuellement un impact sur le relâchement. Ce type d'approche a été envisagé par Marcet, [Marcet, 2010].

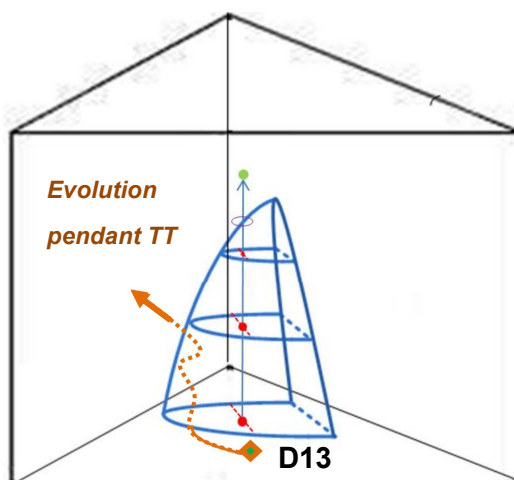


Figure 139 : Evolution possible d'un pseudo ternaire U-PF-O contenant une lacune de miscibilité lors d'un traitement thermique.

5.4. CONCLUSIONS.

Nous avons montré qu'il apparaît raisonnable de considérer la formation du HBS comme l'entrée du système chimique U-PF-O dans la lacune de miscibilité.

Il serait donc nécessaire de modéliser les phases fluorines dans le système multicomposé U-PF-O, tel que réalisé pour les matériaux modèles et le système quaternaire, afin de trouver les bornes et conditions d'apparition de la lacune de miscibilité dans le HBS, pour finalement intégrer ce phénomène dans les codes de description du comportement du combustible.



CONCLUSION ET PERSPECTIVES

CONCLUSION ET PERSPECTIVES.

Dans cette thèse, nous nous sommes intéressés à l'existence d'une lacune de miscibilité dans des systèmes représentatifs de l' UO_2 dopé en lanthanides ou actinides. A l'aide d'une démarche par étapes de complexité croissante, nous avons tout d'abord, caractérisé la lacune de miscibilité existant dans le système modèle U-Nd-O. Ensuite nous avons considéré l'existence de cette lacune dans d'autres systèmes ternaires ou quaternaires à base d' UO_2 dopé. Enfin, nous avons testé l'existence de la lacune de miscibilité dans le combustible irradié et trouvé plusieurs éléments compatibles avec cette hypothèse. Nous avons également montré pourquoi l'existence d'une lacune de miscibilité dans un système représentant le combustible irradié a probablement un fort lien avec les structures à haut taux de combustion. Le HBS apparaîtrait lorsque le combustible entrerait dans la lacune de miscibilité dont les limites dépendraient du dopage initial du combustible.

Ces résultats permettent d'envisager une nouvelle manière de décrire la formation de la structure à fort taux de combustion dans les codes de calcul du comportement du combustible avec l'intégration des modèles permettant de décrire la lacune de miscibilité dans un système thermodynamique représentant l' UO_2 irradié. Ces codes sont en effet l'outil mis en place au CEA dans sa démarche d'amélioration constante des performances du combustible nucléaire en support à l'industrie nucléaire française. Dans la continuité de ce travail deux pistes majeures peuvent être envisagées qui contribueront à cette démarche en améliorant notre connaissance de la physicochimie des systèmes UO_2 dopés et aussi la physicochimie du combustible à fort taux de combustion.

Tout d'abord, il est important de poursuivre l'étude thermodynamique des systèmes UO_2 dopés avec plusieurs lanthanides ou actinides, travail que nous avons commencé dans cette thèse avec le système (U,Pu,Nd) O_2 . Pour ce faire, il est nécessaire de systématiser la modélisation CALPHAD de ces systèmes, en déterminant la nature et le nombre minimum des paramètres à optimiser. Une façon d'atteindre cet objectif pourrait être, par exemple, l'amélioration de la connaissance de la structure locale des défauts cristallins qui permettra de mettre en lumière les interactions réelles entre les différents membres des sous-réseaux. Plus la robustesse de la méthode CALPHAD sera augmentée, plus on pourra s'approcher d'une modélisation prédictive des conditions de formation de la lacune de miscibilité dans le combustible irradié.

Et finalement, nous avons montré que la détection de la lacune de miscibilité dans l' UO_2 dopé dépend fortement du potentiel d'oxygène imposé par l'atmosphère entourant l'échantillon, que ce soit dans le cas des combustibles vierges ou dans le cas des combustibles irradiés. Cela montre que pour continuer à étudier de manière pertinente les phénomènes liés à l'incorporation de cations trivalents dans la fluorine, il est nécessaire de maîtriser les conditions d'oxygène du système : soit lors de la fabrication, soit pendant les essais thermiques postérieurs à la fabrication et/ou irradiation. Cette détection sera également favorisée par l'utilisation du rayonnement synchrotron via notamment la diffraction de rayons X de haute résolution mise en place sur la ligne MARS de SOLEIL.



REFERENCES

REFERENCES

- Amaya, M., J. Nakamura, J., & Fuketa, T., (2008). Measurements on Crystal Lattice Strain and Crystallite Size in Irradiated UO_2 pellet by X-ray Diffractometry. *Journal of Nuclear Science Technology*, 45 (3), 244
- Amaya, M., Nakamura, J., Fuketa, T., (2009). The effects of irradiation condition and microstructural change on lattice parameter, crystal lattice strain and crystallite size in high burnup UO_2 pellet. *Journal of Nuclear Materials*, 392 (3), 439–446
- Agarwal, R., Sen, B. K., & Venugopal, V. (2009). Phase diagram analysis of $(\text{U,Pu})\text{O}_{2-x}$ sub-system. *Journal of Nuclear Materials*, 385(1), 112-116.
- De Alleluia, I. B., Hoshi, M., Jocher, W. G., & Keller, C. (1981). Phase relationships for the ternary $\text{UO}_2\text{-UO}_2\text{-REO}_{1.5}$ (RE = Rr, Nd, Dy) systems. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 43(8), 1831-1834.
- Bailly, H., Menessier, D., & Prunier, C. (1996). *Le combustible nucléaire des réacteurs à eau sous pression et des réacteurs à neutrons rapides*. Ed. Eyrolles-Cea.
- Baron, D. D., & Hallstadius, L. (2012). 2.19 - Fuel Performance of Light Water Reactors (Uranium Oxide and MOX). *Comprehensive Nuclear Materials* (p. 481-514). Oxford: Elsevier.
- Baron, D., Kinoshita M., Largenton R., & Thevenin P. (2009). Discussion about HBS transformation in high burnup fuels. *Nuclear Engineering and Technology- Special Issue on the Water Reactor Fuel Performance Meeting 2008*, 199-214.
- Besmann, T. M., & Lindemer, T. B. (1985). Chemical thermodynamic representations of $\langle \text{PuO}_{2-x} \rangle$ and $\text{U}_{1-z}\text{Pu}_z\text{O}_w$. *Journal of Nuclear Materials*, 130(0), 489-504.
- Blair, P., Khvostov, G., Romano, A., Hellwig, C., & Chawla, R. (2008). Interpretation of High-Burnup Fuel Annealing Tests. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 45(7), 639-646.
- Boroujerdi, A. (1971). Phasengleichgewichte in den Systemen $\text{UO}_2\text{-UO}_3\text{-NdO}_{1.5}$ und $\text{NpO}_{2+x}\text{-NdO}_{1.5}$ (No. KFK 1330). Institut für Radiochemie.
- Brandt, R., & Neuer, J. (1976). *Non-Equilibrium Thermodynamics*, 1, 3-23.
- Capron, N. (2012). *Chimie des solides. Du cristal parfait au cristal réel*. Cardinaels, T., Hertog, J., Vos, B., de Tollenaere, L., Delafoy, C., & Verwerft, M. (2012). Dopant solubility and lattice

- contraction in gadolinia and gadolinia–chromia doped UO_2 fuels. *Journal of Nuclear Materials*, 424(1–3), 289-300.
- Clavier, B., Gourel, Y., (1994). Mesures du paramètre cristallin des crayons Gravelines et Saint-Laurent B1 par diffraction des rayons X. Rapport CEA 94/07/SETIC/LECR-94/01-1994.
- Cobos, J., Papaioannou, D., Spino, J., Coquerelle, M. (1998). Phase Characterisation of Simulated High Burn-up UO_2 fuel. *Journal of Alloys and Compounds*, 271, 610-615
- Cribb, W.R., & Ratka, J.O. (2002). Cooper Spinoidal Alloys. *Advanced Materials & Processes*, 160 (11), 27-30.
- Davies, J.H., Ewart, F.T.(1971). The chemical effects of composition changes in irradiated oxide fuel materials. *Journal of Nuclear Materials*, 41,143-155.
- Delorme, R. (2013). Comportement du combustible (U,Gd) O_2 en irradiation : Effet du gadolinium sur l'évolution microstructurale et sur le comportement des gaz de fission. Thèse. Université de Caen Basse Normandie.
- Delorme, R., Valot, C., Carlot, G., Sabathier, C., Martin, P., Fayette, L., Pujol, X., et al. (2012). Study of fission gas behavior and fuel restructuration in irradiated (U,Gd) O_2 fuel. *Top fuels Reactor Fuel Performance 2012*, United Kingdom.
- Desgranges, L., Valot, C., Pasquet, B., Lamontagne, J., Blay, T., & Roure, I. (2008). A method for the quantification of total xenon concentration in irradiated nuclear fuel with SIMS and EPMA. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 266(1), 147-154.
- Devynck, F., Iannuzzi, M., & Krack, M. (2012). Frenkel pair recombinations in UO_2 : Importance of explicit description of polarizability in core-shell molecular dynamics simulations. *Physical Review B*, 85(18), 184103.
- Diehl, H. G., & Keller, C. (1971). Das system $\text{UO}_2\text{-UO}_3\text{-LaO}_{1.5}$. *Journal of Solid State Chemistry*, 3(4), 621-636.
- DIFFRAC PLUS Evaluation 17,0,0,2. Copyright (c), 1999,2011 Bruker AXS.
- Dinsdale, A. T. (1991). SGTE data for pure elements. *Calphad*, 15(4), 317-425.
- Durazzo, M., & Gracher Riella, H. (2008). Studies on the Sintering Behaviour of $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ Nuclear Fuel. Présenté à IYNC 2008 Interlaken, Switzerland, September 2008 Paper No.

- Durazzo, M., Oliveira, F. B. V., Urano de Carvalho, E. F., & Riella, H. G. (2010). Phase studies in the $\text{UO}_2\text{--Gd}_2\text{O}_3$ system. *Journal of Nuclear Materials*, 400(3), 183-188.
- Durazzo, M., Saliba-Silva, A. M., Urano de Carvalho, E. F., & Riella, H. G. (2013). Sintering behavior of $\text{UO}_2\text{--Gd}_2\text{O}_3$ fuel: Pore formation mechanism. *Journal of Nuclear Materials*, 433(1–3), 334-340.
- Ellinger, F. H., Land, C. C., & Johnson, K. A. (1969). Binary systems of plutonium with praseodymium, neodymium and samarium. *Journal of Nuclear Materials*, 29(2), 178-183.
- Freyss, M., Petit, T., & Crocombette, J.-P. (2005). Point defects in uranium dioxide: Ab initio pseudopotential approach in the generalized gradient approximation. *Journal of Nuclear Materials*, 347(1–2), 44-51.
- Fujino, T., Ouchi, K., Mozumi, Y., Ueda, R., & Tagawa, H. (1990). Composition and oxygen potential of cubic fluorite-type solid solution $\text{Eu}_y\text{U}_{1-y}\text{O}_{2+x}$ ($x \geq 0$) and rhombohedral $\text{Eu}_6\text{UO}_{12+x'}$ ($x' < 0$). *Journal of Nuclear Materials*, 174(1), 92-101.
- Furian, Peter Hermes (2013) Nuclear Fission of an Uranium Atom. Numéro de l'image : 147596591
- Geoffroy, G., Maunier, C., & Perrot, M. (1992). Synthèse des résultats de microsonde sur des crayons Gravelines enrichis à 4,5 % . Rapport CEA DMT 92/567 SETIC/LECR 92/26.
- Gotcu-Freis, P., Colle, J.-Y., Guéneau, C., Dupin, N., Sundman, B., & Konings, R. J. M. (2011a). A thermodynamic study of the Pu–Am–O system. *Journal of Nuclear Materials*, 414(3), 408-421.
- Gotcu-Freis, P., Colle, J.-Y., Guéneau, C., Dupin, N., Sundman, B., & Konings, R. J. M. (2011b). A thermodynamic study of the Pu–Am–O system. *Journal of Nuclear Materials*, 414(3), 408-421.
- Gravereau, P. (2012). Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres (ICMCB-CNRS).
- Groupe AREVA. (2013). La conversion : la fluoration de l'uranium en deux étapes.
- Guéneau, C., Dupin, N., Sundman, B., Martial, C., Dumas, J.-C., Gossé, S., Chatain, S., et al. (2011). Thermodynamic modelling of advanced oxide and carbide nuclear fuels:

- Description of the U–Pu–O–C systems. *Journal of Nuclear Materials*, 419(1–3), 145-167.
- Guerin, Y., Noirod, J., & Struzik, C. (2011). Synthèse sur le comportement en réacteur du combustible MOX MIMAS TU2. Rapport CEA. SESC/LIPA 02-2011).
- Haefling, J. F., & Daane, A. H. (1959). The immiscibility limits of uranium with the rare-earth metals. *Transactions of the metallurgical society of AIME.*, 215, 336.
- Herrero, P., Garcia-Chain, P., & Rojas, R. M. (1990). Microstructural characterization of the fluorite phase in the U-La-O system. I. Rhombohedral microdomain formation in $(U_{1-y}La_y)O_{2+x}$, $0.56 \leq y \leq 0.67$. *Journal of Solid State Chemistry*, 87(2), 331-343.
- Hiernaut, J. P., & Ronchi, C. (2001). Fission gas release and volume diffusion enthalpy in UO_2 irradiated at low and high burnup. *Journal of Nuclear Materials*, 294(1–2), 39-44.
- Hiernaut, J.-P., Wiss, T., Colle, J.-Y., Thiele, H., Walker, C. T., Goll, W., & Konings, R. J. M. (2008). Fission product release and microstructure changes during laboratory annealing of a very high burn-up fuel specimen. *Journal of Nuclear Materials*, 377(2), 313-324.
- ICDD (2004). ICDD® database PDF2- Release. International Centre for Diffraction Data
- International Atomic Energy Agency (IAEA), (2014). Energy, electricity and nuclear power estimates for the period up to 2050. Reference Data Series No. 1
- IRSN. (2013). Les risques de criticité dans les usines et laboratoires nucléaires.
- Kato, M., & Konashi, K. (2009). Lattice parameters of $(U, Pu, Am, Np)O_{2-x}$. *Journal of Nuclear Materials*, 385(1), 117-121.
- Keller, C., & Boroujerdi, A. (1972). Phasengleichgewichte in den systemen UO_2 - UO_3 - $NdO_{1.5}$ und NpO_{2+x} - $NdO_{1.5}$. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 34(4), 1187-1193.
- Kleykamp, H. (1985). The Chemical State of the Fission Products in Oxide Fuels. *Journal of Nuclear Materials*, 131, 221-246.
- Kleykamp, H. (1993). The solubility of selected fission products in UO_2 and $(U, Pu)O_2$. *Journal of Nuclear Materials*, 206(1), 82-86.
- Komeno, A., Kato, M., Uno, H., Takeuchi, K., Morimoto, K., & Kashimura, M. (2010). Phase separation behaviour of $(U_{0.7}Pu_{0.3})O_{2-x}$ ($1.92 < x < 2.00$) based fuels containing actinides and/or lanthanides. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 9, 012016.

- Konings, R. J. M., Beneš, O., Kovács, A., Manara, D., Sedmidubský, D., Gorokhov, L., Iorish, V. S., et al. (2014). The Thermodynamic Properties of the f-Elements and their Compounds. Part 2. The Lanthanide and Actinide Oxides. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 43(1), 013101.
- Kuntz, S. (2005). English: French scheme of nuclear power plant with a pressurized water reactor (PWR).
- Kurata, M. (2012). 2.05 - Phase Diagrams of Actinide Alloys. In Rudy J.M. Konings (Éd.), *Comprehensive Nuclear Materials* (p. 139-195). (Oxford: Elsevier).
- Lemaignan, C. (2004). *Science des matériaux pour le nucléaire*. EDP Sciences.
- Lemoine, F., & Baron, D. (2009). Structures Haut Taux de Combustion Dans les Combustibles Oxydes : observations expérimentales et mécanismes de formation. Rapport CEA DEC NT SESC/LIPA 09-013.
- Lemoine, F., Baron, D., & Martin, P. (2010, septembre). Key parameters for the HBS formation thresholds in oxide fuels. Paper 062 présenté à *Proceeding of 2010 LWR Fuel Performance/ Top Fuels / WRFPM*, Orlando, Florida, USA.
- Lorenzelli, R., & Touzelin, B. (1980). Sur le système $\text{UO}_2\text{-CeO}_2$; étude cristallographique à haute température. *Journal of Nuclear Materials*, 95(3), 290-302.
- Lours, P. (2005). *Les défauts dans les solides*. (EMAC).
- Lozano, N. (1998). La subdivision d'un solide induite par l'évolution de sa composition chimique: intérêt pour la céramique nucléaire à fort taux de combustion. Thèse. Université de Bourgogne, France.
- Lozano, N., Desgranges, L., Aymes, D., & Niepce, J. C. (1998a). High magnification SEM observations for two types of granularity in a high burnup PWR fuel rim. *Journal of Nuclear Materials*, 257(1), 78-87.
- Lucuta, P.G., Verrall, R.A., Matzke, H., Palmer, B.J.(1991), Microstructural features of SIMFUEL-Simulated high burnup UO_2 -based nuclear fuel. *Journal of Nuclear Materials*, 178(1), 48-60.
- Lukas, H., Fries, S., & Sundman, B. (2007). *Computational Thermodynamics. The Calphad Method* (Cambridge University Press.).
- Lyons, M. F., Boyle, R. F., Davies, J. H., Hazel, V. E., & Rowland, T. C. (1972). UO_2 properties

- affecting performance. *Nuclear Engineering and Design*, 21(2), 167-199.
- Makinson, J. D., Lee, J. S., Magner, S. H., & De Angelis, R. J. (2000). X-Ray Diffraction Signatures of Defects in Nanocrystalline Materials. *Advances in X-ray analyses*, 42, 407-411.
- Marcet, M. (2010). Etude de la fracturation mécanique de la structure a haut taux de combustion des combustibles irradiés (RIM) en traitement thermique. Thèse. Aix-Marseille Université.
- Marget, S. (2013). La physique des réacteurs nucléaires. Collection EDF R&D (2° éd.). Lavoisier.
- Markin, T.L., & Street, R.S. (1967a). The Pu-O and U-Pu-O systems: a Thermochemical assessment. Technical rapport No. 79, IAEA. Vienna.
- Markin, T. L., & Street, R. S. (1967b). The uranium-plutonium-oxygen ternary phase diagram. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 29(9), 2265-2280.
- Markin, T. L., Street, R. S., & Crouch, E. C. (1970). The uranium-cerium-oxygen ternary phase diagram. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 32(1), 59-75.
- Massalski, T. B. (1990). *Binary Alloy Phase Diagrams*, Second Edition. ASM International, p.2823.
- Matzke, HJ., Kinoshita, M. (1997). Polygonization and high burnup structure in nuclear fuels. *Journal of Nuclear Materials*, 247, 108-115.
- McEachern, R. J., Doern, D. C., & Wood, D. D. (1998). The effect of rare-earth fission products on the rate of U_3O_8 formation on UO_2 . *Journal of Nuclear Materials*, 252(1-2), 145-149.
- McMurray, J. W., Shin, D., Slone, B. W., & Besmann, T. M. (2013). Thermochemical modeling of the $U_{1-y}Gd_yO_{2\pm x}$ phase. *Journal of Nuclear Materials*, 443(1-3), 588-595.
- Mercier, J. P., Kurz, W., & Zambelli, G. (1999). *Introduction à la science des matériaux*. PPUR presses polytechniques.
- Middleburgh, S. C., Parfitt, D. C., Grimes, R. W., Dorado, B., Bertolus, M., Blair, P. R., Hallstadius, L., et al. (2012). Solution of trivalent cations into uranium dioxide. *Journal of Nuclear Materials*, 420(1-3), 258-261.
- Mieszczyński, C., Degueldre, C., Kuri, G., Bertesch, J., Borca, C.N., (2012). Investigation of irradiated uranium-plutonium mixed oxide fuel by synchrotron based micro X-ray diffraction. *Progress in Nuclear Energy*, 57 (130-137)
- Mohammed. (1991). The phase transition in U-Nd-O system. *Arab Gulf J. Scient. Research*, 9(2), 35-43.

- Monographies DEN. (2009). Les combustibles nucléaires. Ed. Le Moniteur
- Muggianu, Y.-M., Gambino, M., & Bros, J.-P., J.Chem.Phys, 72 (1975) 83-88
- Nakae, N., Harada, A., & Rithara, T. (1978). Irradiation Induced Lattice Defects in UO_2 . Journal of Nuclear Materials, 71, 314-319.
- Nogita, K., & Une, K. (1995). Irradiation-induced recrystallization in high burnup UO_2 fuel. Journal of Nuclear Materials, 226 (3), 302.
- Nogita, K., & Une, K. (1994). Radiation induced microstructural change in high burnup UO_2 fuel pellets. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms, 91 (1-4), 301-306.
- Noirot, J., Desgranges, L., & Lamontagne, J. (2008). Detailed characterisations of high burn-up structures in oxide fuels. Journal of Nuclear Materials, 372(2-3), 318-339.
- Noirot, J., Pontillon, Y., Yagnik, S., Turnbull, J. A., & Tverberg, T. (2014). Fission gas release behavior of a 103 GWd/tHM fuel disc during a 1200 °C annealing test. Journal of Nuclear Materials, 446(1-3), 163-171.
- Norris, D. I. R., & Kay, P. (1983). Oxygen potential and lattice parameter measurements in $(\text{U}, \text{Ce})\text{O}_{2-x}$. Journal of Nuclear Materials, 116(2-3), 184-194.
- Ohmichi, T., Fukushima, S., Maeda, A., & Watanabe, H. (1981). On the relation between lattice parameter and O/M ratio for uranium dioxide-trivalent rare earth oxide solid solution. Journal of Nuclear Materials, 102(1-2), 40-46.
- Pagano Jr., L., Valença, G. P., Silva, S. L., Cláudio, A. E. L., Ivashita, F. F., Barco, R., de Medeiros, S. N., et al. (2008). Mössbauer study and structural characterization of UO_2 - Gd_2O_3 sintered compounds. Journal of Nuclear Materials, 378(1), 25-29.
- Pialoux, A., & Touzelin, B. (1998). Étude du système U-Ca-O par diffractométrie de rayons X à haute température. Journal of Nuclear Materials, 255(1), 14-25.
- Pieck, D. (2012). Etude bibliographique : Utilisation du Gadolinium comme poison consommable. Rapport CEA DEC. NT DEC/LLCC 12-005).
- Pieck, D. (2013). Optimisation de l'utilisation du gadolinium comme poison consommable dans le combustible nucléaire : Vers un REP sans bore. Thèse. Aix-Marseille Université.
- Pillai, C. G. S., & George, A. M. (1993). Thermal conductivity of uranium dioxide. Journal of

- Nuclear Materials, 200(1), 78-81.
- Pontillon, Y. (2011). Evidence of two crystalline phases in a sample of high burn up structure. Water Reactor fuel Performance Meeting. Water Reactor fuel Performance Meeting.
- Pontillon, Y., Desgranges, L., & Poulesquen, A. (2009). ADAGIO technique: From UO_2 fuels to MOX fuels. Journal of Nuclear Materials, 385(1), 137-141.
- Reuss, P. (2007). L'épopée de l'énergie nucléaire. Collection Génie Atomique (INSTN- EDP Sciences.).
- Ronchi, C., Sheindlin, M., Staicu, D., & Kinoshita, M. (2004). Effect of burn-up on the thermal conductivity of uranium dioxide up to 100.000 MWd t⁻¹. Journal of Nuclear Materials, 327(1), 58-76.
- Rondinella, V. V., & Wiss, T. (2010). The high burn-up structure in nuclear fuel. Materials Today, 13(12), 24-32.
- Sano, H., Yoshida, T., Takai, S., Kuroda, K., Fujisawa, T., & Yamauchi, C. (1999). Solubility of oxygen in neodymium. Shigen-to-Sozai, 115, 49-53.
- Sari, C., Benedict, U., & Blank, H. (1970). A study of the ternary system $\text{UO}_2\text{-PuO}_2\text{-Pu}_2\text{O}_3$. Journal of Nuclear Materials, 35(3), 267-277.
- Saunders, N. (1998). CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams): A comprehensive guide. (Vol. 1). Pergamon Material Series.
- Schmidt, H. E. (1971). Some considerations on the thermal conductivity of stoichiometric uranium dioxide at high temperatures. Journal of Nuclear Materials, 39(2), 234-237.
- Shin, D., & Besmann, T. M. (2013). Thermodynamic modeling of the $(\text{U},\text{La})\text{O}_{2\pm x}$ solid solution phase. Journal of Nuclear Materials, 433(1-3), 227-232.
- Sonoda, T., Kinoshita, M., Ray, I. L. F., Wiss, T., Thiele, H., Pellottiero, D., Rondinella, V. V., et al. (2002). Transmission electron microscopy observation on irradiation-induced microstructural evolution in high burn-up UO_2 disk fuel. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 191(1-4), 622-628.
- Spino, J., Cobos-Sabate, J., & Rousseau, F. (2003). Room-temperature microindentation behavior of LWR-fuels, part 1: fuel microhardness. Journal of Nuclear Materials, 322(2-3), 204-216.

- Spino, J., & Papaioannou, D. (2000). Lattice parameter changes associated with the rim-structure formation in high burn-up UO_2 fuels by micro X-ray diffraction. *Journal of Nuclear Materials*, 281(2–3), 146-162.
- Spino, J., & Peerani, P. (2008). Oxygen stoichiometry shift of irradiated LWR-fuels at high burn-ups: Review of data and alternative interpretation of recently published results. *Journal of Nuclear Materials*, 375(1), 8-25.
- Spino, J., Stalios, A. D., Santa Cruz, H., & Baron, D. (2006). Stereological evolution of the rim structure in PWR-fuels at prolonged irradiation: Dependencies with burn-up and temperature. *Journal of Nuclear Materials*, 354(1–3), 66-84.
- Spino, J., Vennix, K., & Coquerelle, M. (1996). Detailed characterisation of the rim microstructure in PWR fuels in the burn-up range 40–67 GWd/tM. *Journal of Nuclear Materials*, 231(3), 179-190.
- Stadlbauer, E., Wichmann, U., Lott, U., & Keller, C. (1974). Thermodynamics and phase relationships of the ternary lanthanum-uranium-oxygen system. *Journal of Solid State Chemistry*, 10(4), 341-350.
- Struzik, C., Lespiaux, D., & Guerin, Y. (2005). Comportement sous-irradiation des combustibles MOX- Résultats expérimentaux et perspectives de modélisation. Rapport CEA No. NT SDC/DIR 97-2005.
- Tavares, S.S.M., Noronha, R.F., Silva, M.R., Neto, J.M., & Pairis, S. (2001). 475 °C Embrittlement in a Duplex Stainless Steel UNS S31803. *Materials Research*, 4 (4), 237-240.
- Tetenbaum, M. (1974). High Temperature Vaporisation behaviour of hypostoichiometric U-Pu-O and U-Nd-O solid solutions. *Thermodynamics of Nuclear Materials*, IAEA, Vienna, 305-320.
- Thomas, L. E., Beyer, C. E., & Charlot, L. A. (1992). Microstructural analysis of LWR spent fuels at high burnup. *Journal of Nuclear Materials*, 188, 80-89.
- Thomas, L. E., Einziger, R. E., & Woodley, R. E. (1989). Microstructural examination of oxidized spent PWR fuel by transmission electron microscopy. *Journal of Nuclear Materials*, 166(3), 243-251.

- Truphémus, T., Belin, R. C., Richaud, J.-C., Reynaud, M., Martinez, M.-A., Félines, I., Arredondo, A., et al. (2013). Structural studies of the phase separation in the $\text{UO}_2\text{--PuO}_2\text{--Pu}_2\text{O}_3$ ternary system. *Journal of Nuclear Materials*, 432(1–3), 378-387.
- Truphémus, T., Belin, R. C., Richaud, J.-C., & Rogez, J. (2012). Phase Equilibria in the Uranium-Plutonium-Oxygen Ternary Phase Diagram at $(\text{U}_{0.55}, \text{Pu}_{0.45})\text{O}_{2-x}$ and $(\text{U}_{0.45}, \text{Pu}_{0.55})\text{O}_{2-x}$. *Procedia Chemistry*, 7, 521-527.
- Une, K., Hirai, M., Nogita, K., Hosokawa, T., Suzawa, Y., Shimizu, S., & Etoh, Y. (2000). Rim structure formation and high burnup fuel behavior of large-grained UO_2 fuels. *Journal of Nuclear Materials*, 278(1), 54-63.
- Une, K., Kashibe, S., & Takagi, A. (2006). Fission Gas Release Behavior from High Burnup UO_2 Fuels under Rapid Heating Conditions. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 43(9), 1161-1171.
- Une, K., Nogita, K., Kashibe, S., & Imamura, M. (1992). Microstructural change and its influence on fission gas release in high burnup UO_2 fuel. *Journal of Nuclear Materials*, 188, 65-72.
- Une, K., & Oguma, M. (1983). Oxygen potentials of $(\text{U}, \text{Nd})\text{O}_{2\pm x}$ solid solutions in the temperature range 1000–1500°C. *Journal of Nuclear Materials*, 118(2–3), 189-194.
- Une, K., Tominaga, Y., & Kashibe, S. (1991). Oxygen potentials and lattice parameter of irradiated BWR fuel. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 28(5), 409-417.
- Ungár, T. (2007). Characterization of nanocrystalline materials by X-ray line profile analysis. *Journal of Materials Science*, 42(5), 1584-1593.
- Ungár, T., Balogh, L., & Ribárik, G. (2010). Defect-Related Physical-Profile-Based X-Ray and Neutron Line Profile Analysis. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 41(5), 1202-1209.
- Ungár, T., & Gubicza, J. (2009). Nanocrystalline materials studied by powder diffraction line profile analysis. *Zeitschrift für Kristallographie*, 222(3-4), 114–128.
- Valot, C., Lamontagne, J., Blay, T., & Roure, I. (2007). Examen MEB Analyse d'images d'un combustible MOX MIMAS ADU (TU2) de fabrication AFA 2G MELOX FM01 : Crayon FXPZT/M10 irradié 5 cycles dans Gravelines 4. Rapport CEANT DEC/SA3C/L2EC/2007-015).

- Vathonne, E., Wiktor, J., Freyss, M., Jomard, G., & Bertolus, M. (2014). DFT + U investigation of charged point defects and clusters in UO_2 . *Journal of Physics: Condensed Matter*, 26(32), 325501.
- Vauchy, R., Belin, R. C., Robisson, A.-C., & Hodaj, F. (2014). High temperature X-ray diffraction study of the kinetics of phase separation in hypostoichiometric uranium–plutonium mixed oxides. *Journal of the European Ceramic Society*, 34(10), 2543-2551.
- Venkata Krishnan, R., Babu, R., Panneerselvam, G., Singh, B. M., Senapati, A., Ananthasivan, K., Antony, M. P., et al. (2014). Solubility studies and thermophysical properties of uranium–neodymium mixed oxides system. *Ceramics International*, 40(3), 4395-4405.
- Venkata Krishnan, R., Panneerselvam, G., Antony, M. P., & Nagarajan, K. (2010). Solubility studies and thermal expansion coefficient of uranium–lanthanum mixed oxide system. *Journal of Nuclear Materials*, 403(1–3), 25-31.
- Venkata Krishnan, R., Panneerselvam, G., Singh, B. M., Kothandaraman, B., Jogeswararao, G., Antony, M. P., & Nagarajan, K. (2011). Synthesis, characterization and thermal expansion measurements on uranium–cerium mixed oxides. *Journal of Nuclear Materials*, 414(3), 393-398.
- Vidal, J.-M., R. Eschbach, A. Launay, & C. Binnet. (2012). CESAR5.3: An industrial tool for nuclear fuel and waste characterization with associated qualification. WM2012, Phoenix, Arizona, USA.
- Vodopivec, F., Breskvar, B. (1996). Influence of spinoidal decomposition on magnetic properties of an $\text{Fe}_{28}\text{Cr}_{15}\text{Co}$. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 152 (1-2), 213-218.
- Wadier, J.-F. (1973). Diagramme de phases et propriétés thermodynamiques du système uranium-neodymium-oxygène. Université Paris VI.
- Walker, C. . (1999). Assessment of the radial extent and completion of recrystallisation in high burn-up UO_2 nuclear fuel by EPMA. *Journal of Nuclear Materials*, 275(1), 56-62.
- Walker, C. T., Knappik, P., & Mogensen, M. (1988). Concerning the development of grain face bubbles and fission gas release in UO_2 fuel. *Journal of Nuclear Materials*, 160(1), 10-23.
- Walker, C. T., Rondinella, V. V., Papaioannou, D., Winckel, S. V., Goll, W., & Manzel, R. (2005). On the oxidation state of UO_2 nuclear fuel at a burn-up of around 100 MWd/kgHM. *Journal*

- of Nuclear Materials, 345(2–3), 192-205.
- Walker, C. T., Staicu, D., Sheindlin, M., Papaioannou, D., Goll, W., & Sontheimer, F. (2006). On the thermal conductivity of UO_2 nuclear fuel at a high burn-up of around 100 MWd/kgHM. *Journal of Nuclear Materials*, 350(1), 19-39.
- West, A. (1991). *Solid State Chemistry and Its Applications* Wiley.
- Williamson, G. K., & Hall, W. H. (1953). X-ray line broadening from fcc aluminium and wolfram. *Acta Metallurgica*, 1(1), 22-31.
- Wiss, T. (2012). 2.18 - Radiation Effects in UO_2 . In R. J. M. Konings (Éd.), *Comprehensive Nuclear Materials* (p. 465-480). (Oxford: Elsevier).
- Yamada, K., Yamanaka, S., & Katsura, M. (1998). Physico-chemical properties of $(\text{U,Ce})\text{O}_2$. *Journal of Alloys and Compounds*, 275–277(0), 725-729.
- Yamashita, T., Fujino, T., & Tagawa, H. (1985). Phase relations and crystal chemistry in the ternary $\text{PrO}_{1.5}\text{-UO}_2\text{-O}_2$ system. *Journal of Nuclear Materials*, 132(2), 192-201.
- Young, R. A., & Young, R. A. (1995). *The Rietveld Method*. (Oxford University Press).
- Zabiego, M. (2011). *Module F1 : Nuclear Fuel Design*. Master Manuen.



LISTE DES FIGURES

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Schéma d'une fission nucléaire (adapté de [Furian]).....	16
Figure 2 : Schéma d'un réacteur à eau pressurisée [Kuntoff, 2005].....	17
Figure 3 : Structure du cœur d'un REP [Zabiego, 2011].....	18
Figure 4 : Fabrication de l' UF_6 à partir de l'uranium extrait [Groupe AREVA, 2013].....	19
Figure 5 : a) Procédé de fabrication des pastilles d'oxyde d'uranium [Bailly, 1996]. b) Procédé MIMAS de fabrication du MOX [Bailly, 1996].....	20
Figure 6 : Stabilité de l' UO_2 en fonction de la température et de la stœchiométrie. a) Diagramme de phases uranium-oxygène b) Détail pour $0,6 < x(\text{O}) < 0,8$ [Guéneau, 2011].....	20
Figure 7 : Micrographie d'une céramique UO_2 après attaque chimique [Monographies DEN, 2009].	21
Figure 8 : Structure cristallographique de type fluorine. Les atomes d'uranium occupent les sites signalés en vert, les rouges correspondent aux sites occupés par l'oxygène.	21
Figure 9 : Profil de température dans un crayon REP en fonction de la puissance [Lemaignan, 2004].	22
Figure 10 : Rendement des éléments chimiques créés lors de la fission [Lemaignan, 2004].	23
Figure 11 : Diagramme d'Ellingham pour les produits de fission [Kleykamp, 1985].	24
Figure 12 : Principales réactions de transmutation [Bailly, 1996].	25
Figure 13 : Profil radial de a) Pu et b) Nd de crayons UO_2 enrichis à 4.5% U^{235} et irradiés à différents taux de combustion [Lemoine, 2010].	26
Figure 14 : Apparition du HBS en fonction du taux de combustion et de la température [Sonoda, 2002]	27
Figure 15 : Epaisseur de HBS pour différentes situations d'irradiation [Delorme, 2013].	28
Figure 16 : a) Evolution de la porosité en fonction de la position radiale selon la taille des pores et b) Image MEB d'un pore de grande taille contenu dans la périphérie d'un combustible UO_2 irradié à 62 GWj/t [Noirot, 2008].....	28
Figure 17 : a) Porosité et teneur en Nd en fonction de la position radiale (distance à la gaine) pour un combustible UO_2 irradié à 60 GWj/t [Noirot, 2008]. b) Porosité en fonction de la position radiale, pour des combustibles UO_2 à différents taux de combustion [Spino, 1996].	29
Figure 18: a) Augmentation de la porosité dans la zone de restructuration b) Densité et rayon moyen des pores en fonction du taux de combustion local pour un combustible UO_2 [Spino, 2006].	30
Figure 19 : Mesures de Xe dans une pastille d' UO_2 , en fonction du taux de combustion EPMA [Walker, 1999] b) Comparaison entre mesures de Xe SIMS et calculs de création de Xe [Noirot, 2008].....	31
Figure 20: Relation entre le rayon des bulles et la pression dans la bulle [Une, 2006].	32
Figure 21 : Evolution de la structure de l' UO_2 pendant la formation du HBS [Spino, 1996].	33
Figure 22 : Distribution de la taille des grains pour différents taux de combustion [Spino, 1996]. ..	34
Figure 23 : a) Visualisation des grains de type rond (flèche verte) et polyédrique (flèche rose) en périphérie d'un combustible UO_2 irradié à 61 GWj/t [Lozano, 1998] b) Grains de type rond aux	

alentours d'un pore de fabrication [Noirot, 2008].	34
Figure 24: Observation de défauts plans dans la zone adjacente au HBS dans une pastille irradiée à 61 GWj/t [Lozano, 1998].	35
Figure 25 : Modèle théorique de l'évolution de la conductivité thermique dans un combustible irradié [Ronchi, 2004].	35
Figure 26: Evolution de la conductivité thermique en fonction du taux de combustion et de la température [Ronchi, 2004].	36
Figure 27: Conductivité thermique en fonction de la position radiale [Walker, 2006].	37
Figure 28: Evolution de la dureté du système [Spino, 2003].	38
Figure 29: Evolution de la dureté du combustible en fonction de a) la porosité b) la position radiale [Spino, 2003].	39
Figure 30 : Relâchement de gaz de fission observé pour un combustible irradié à 103 GWj/t (restructuré) [Noirot, 2014].	40
Figure 31 : Relâchement des gaz de fission en fonction du burnup [Une, 2006].	40
Figure 32 : Mécanisme préférentiel de RGF en fonction de trois paramètres.	42
Figure 33 : Etat d'un combustible NFIR 103 GWj/t a) avant et b) après un traitement thermique. [Noirot, 2014].	42
Figure 34 : La formation des "pores ultimes" [Hiernaut, 2008].	43
Figure 35 : a) Combustible MOX : zones restructurées au sein des amas Pu [Baron, 2012] b) Zone périphérique d'une pastille MOX irradié à 93,9 GWj/ [Lemoine, 2009].	44
Figure 36 : Détection du Xénon en fonction du taux de combustion a) UO ₂ b) MOX [Lemoine, 2009].	45
Figure 37 : Taux de restructuration en fonction du taux de combustion pour l'UO ₂ et pour le MOX [Lemoine, 2009].	45
Figure 38 : Détail de la limite entre zone HBS et la structure originale pour le MOX, montrant l'absence d'une zone de transition significative a) [Noirot, 2008] b) [Baron, 2012].	45
Figure 39 : Incrément de la porosité en fonction du taux de combustion local [Noirot, 2008].	46
Figure 40 : Augmentation de la taille de bulles avec le taux de combustion. a) 100 GWj/t et b) 150 GWj/t, pour des positions radiales similaires (mi- rayon) [Noirot, 2008].	46
Figure 41 : Variation des bulles en fonction de la position radiale; pour un même taux de combustion moyen pastille [Valot, 2007].	47
Figure 42 : Relation entre quantité de Pu, implantation et présence de HBS dans un combustible MOX irradié à 26 Gw/j/t [Noirot, 2008].	47
Figure 43 : Combustible CONCERTO irradié 5 cycles à 0,88 R. [Baron, 2009].	48
Figure 44 : Microscopie optique après traitement thermique de l'échantillon a) extrême périphérie b) zone à 100 µm périphérie d'un échantillon (U _{1-y} Gd _y)O ₂ irradié à 39,2 GWj/t.	49
Figure 45 : Principaux défauts cristallins intrinsèques et extrinsèques [Capron, 2012].	50
Figure 46 : Défauts ponctuels. a) lacunes et interstitiel b) Défauts de Frenkel et Schottky.	51
Figure 47 : Défauts linéaires a) Dislocation de coin, b) Dislocation vis.	51
Figure 48 : Boucles de dislocation a) interstitielles et b) lacunaires.	52
Figure 49 : Défauts ponctuels issus de l'incorporation d'un nouvel atome au réseau [Lours, 2005].	

.....	53
Figure 50 : Agrégat d'atomes étrangers dans un réseau cristallin.....	53
Figure 51 : Simulation des effets des lacunes sur le bruit de fond lors d'une analyse DRX [Makinson, 2000].	55
Figure 52 : Variation du paramètre de maille « a » de l'(U _{1-y} M _y)O ₂ en fonction de la teneur en dopant [Kleykamp, 1993].	56
Figure 53 : Revue de la littérature, évolution du paramètre de maille avec le taux de combustion.	57
Figure 54: Variation des paramètres de maille au cours d'une montée en température pour des échantillons irradiés [Nakae, 1978].	58
Figure 55 : Description traditionnellement considérée pour le paramètre de maille du combustible irradié [Spino, 2000].	58
Figure 56 : Méthodologie de travail adoptée : démarche pas étapes de complexité croissante.	60
Figure 57 : Système cristallographique (U _{1-y} Nd _y)O ₂ . Vert : U, bleu : Nd , gris : O.....	63
Figure 58 : Procède de fabrication des échantillons (U _{1-y} Nd _y)O ₂	64
Figure 59 : Image optique de l'échantillon B (5,14 wt%) fritté à 1400°C.....	66
Figure 61 : Cartographie EDS en Nd des échantillons frittés à 1700°C, a) 1,71 wt% , b) 5,14 wt%, c) 7,80 wt%.....	66
Figure 60 : Images optique des échantillons D (17,15 wt%), a) fritté à 1700°C, b) fritté à 1400°C.	66
Figure 62 : Détail des diffractogrammes de rayons X des échantillons entre 1,71 et 17,15 wt% en Nd.....	67
Figure 63 : Evolution de l'énergie libre de Gibbs en fonction de la concentration, à une P et a une T données : a) solution solide et b) lacune de miscibilité [Saunders, 1998]	68
Figure 64 : Evolution de la lacune de miscibilité en fonction de la température [Saunders, 1998]..	69
Figure 65 : Hypothèse de présence d'une lacune de miscibilité dans (U _{1-y} Nd _y)O ₂	69
Figure 66 : Evolution attendue pour (U _{1-y} Nd _y)O ₂ en température si la lacune de miscibilité existe .	70
Figure 67 : Historique de température suivi dans les expériences de DRX-HT, a) échantillon D1, b) échantillon D2.....	71
Figure 68 : Résultats de l'évolution des diffractogrammes en température (raie 3,1,1) pour l'échantillon fritté à 1400°C, a) descente b) montée.	72
Figure 69 : Carte d'isodensité montrant l'évolution en température pour l'échantillon fritté à 1400°C.	72
Figure 70 : Résultats de l'évolution des diffractogrammes en temperature (raie 3,1,1) pour l'échantillon fritté à 1700°C, a) montée, b) descente.	73
Figure 71 : Détails des diffractogrammes obtenus (raie 3, 1, 1) a) 978°C et b) 200 °C.	73
Figure 72 : Evolution des paramètres de maille pendant la descente et la montée en température.	74
Figure 73 : Carte d'isodensité montrant l'évolution en température pour l'échantillon fritté à 1700°C.	74
Figure 74 : Méthode expérimentale de détermination des conodes.	75
Figure 75 : Echantillon (U _{0,97} Nd _{0,03})O ₂ , en 2010 et en 2013.....	78
Figure 76 : Echantillon (U _{0,91} Nd _{0,09})O ₂ , en 2010 et en 2013.....	78

Figure 77: Echantillon $(U_{0,87}Nd_{0,13})O_2$, en 2010 et en 2013	78
Figure 78 : Evolutions possibles du paramètre de maille en fonction de la teneur en Nd.	82
Figure 79 : Evolution de Ω en fonction du rapport x/y	82
Figure 80 : Evolution du paramètre de maille de chaque phase en fonction de la teneur en Nd	82
Figure 81 : Résultats obtenus de l'estimation des conodes représentés dans un diagramme de phases ternaire U-Nd-O.	83
Figure 82 : Evolution probable subie par les matériaux modèles dans le temps : oxydation.	84
Figure 83: Système contenant les espèces A, B, C et D, décrit par le modèle en sous-réseau	87
Figure 84 : Données de solubilité uranium-lanthanides [Haefling, 1959]	91
Figure 85 : Diagramme de phase binaire uranium-néodyme (ce travail).	92
Figure 86 : Diagramme binaire de phases calculé pour Nd-O (ce travail).	93
Figure 87 : Potentiel d'oxygène du système vs O/M à différentes températures pour a) $(U_{0,86}Nd_{0,14})O_2$ et b) $(U_{0,73}Nd_{0,27})O_2$	95
Figure 88 : Diagrammes de phases U-Nd-O, a) 300 K, b) 800K, c) 1500K (ce travail).	96
Figure 89 : Détails de la lacune de miscibilité, a) à 300 K, $0,6 < x(O) < 0,75$ et $0 < x(Nd) < 0,4$ b) à 800 K, $0,6 < x(O) < 0,75$ et $0 < x(Nd) < 0,4$ c) Evolution en température pour un rapport U/Nd fixe et égal à 2,59 (ce travail).	98
Figure 90 : Historique de température suivi dans le four DURANCE.	99
Figure 91 : Résultats obtenus lors des caractérisations DRX des échantillons ayant subi un traitement thermique sur le four DURANCE (2 θ : 54-57).	101
Figure 92 : Représentation partielle du diagramme de phases U-Pu-O [Sari, 1970],	106
Figure 93 : Evolution des paramètres de maille dans U-Pu-O en fonction de la quantité du Pu [Sari, 1970]	107
Figure 94 : Modélisation de la lacune de miscibilité dans le système U-Pu-O à température ambiante [Guéneau, 2011].	107
Figure 95 : Evolution de la lacune de miscibilité dans l'U-Pu-O en fonction de la température a) 423 K, b) 1400 K, c) Evolution par isothermes [Guéneau, 2011]	107
Figure 96: Diagramme de phases du système U-Pr-O à 1250°C, représentative du comportement de l'ensemble des lanthanides [De Alleluia, 1981].	108
Figure 97 : Diagramme de phases du système UO_2 - UO_3 - La_2O_3 , à 1250 °C [Diehl, 1971].	109
Figure 98 : Diffractogrammes de rayons X obtenus pour des solutions solides	109
Figure 99: Evolution du paramètre de maille de $(U_{1-y}La_y)O_{2\pm x}$ [Venkata Krishnan, 2010].	109
Figure 100 : Variation du paramètre de maille en fonction du rapport O/M pour a) $y=0.148$, b) $y=0.282$ [Norris, 1983].	110
Figure 101 : Variation du paramètre de maille du système $(U_{1-y}Ce_y)O_2$ en fonction de la température, à différentes teneurs en Ce [Norris, 1983]	111
Figure 102 : Variation du paramètre de maille en fonction de la température pour a) $(U_{0,7}Ce_{0,3})O_{2-x}$ et b) $(U_{0,6}Ce_{0,4})O_{2-x}$ pour diverses atmosphères [Lorenzelli, 1980].	111
Figure 103 : Région du diagramme de phase du système U-Ce-O montrant les limites possibles du domaine biphasé [Norris, 1983]	112
Figure 104: Variation du paramètre de maille en fonction de y et du rapport O/M [Yamashita, 1985]	

.....	113
Figure 105: Diagramme de phases du pseudo binaire $\text{UO}_2\text{-CaO}$ [Pialoux, 1998].	113
Figure 106 : Température de disparition de la lacune pour différents systèmes MOX dopés [Komeno, 2010] .	117
Figure 107 : Courbes DTA réalisés pour les échantillons $(\text{U}_{0,628}\text{Pu}_{0,3}\text{Np}_{0,018}\text{Am}_{0,018})\text{O}_{1,92}$ et $(\text{U}_{0,613}\text{Pu}_{0,3}\text{Np}_{0,018}\text{Am}_{0,018}\text{Nd}_{0,02})\text{O}_{1,92}$.	117
Figure 108 : Diagrammes de phases Nd-Pu proposés dans la littérature [Kurata, 2012] [Ellinger, 1969].	119
Figure 109 : Modèle obtenu pour Nd-Pu-O sans paramètres d'interaction entre Nd et Pu pour la phase fluorine oxyde (ce travail)	120
Figure 110 : Diagramme de phases Nd-Pu-O à 400 K obtenu avec l'ajout de quelques paramètres d'interaction (ce travail)	120
Figure 111 : Calculs de solubilité de la phase FCC à 400 K (ce travail)	121
Figure 112 : Calculs de solubilité de la phase FCC à rapport O/M fixe et variation en température (ce travail).	121
Figure 113 : Représentation du combustible irradié comme un pseudo diagramme de phases...	122
Figure 114 : Evolution de la teneur en actinides+lanthanides en fonction du taux de combustion.	123
.....	123
Figure 115 : Hypothèse de description des structures irradiées.	124
Figure 116 : Evolution des paramètres de maille attendue dans un système présentant une lacune de miscibilité.	127
Figure 117: Conditions d'irradiation des échantillons NFIR.	128
Figure 118 : Historique de température de type LOCA subi par les échantillons.	128
Figure 119 : a) Four de traitement thermique MERARG placé dans la cellule blindée n° 7 du LECA-STAR, Cadarache b) Détail du four	130
Figure 120 : Installation de diffraction des rayons X, zone de microanalyse LECA-STAR.	131
Figure 121 : Préparation de l'échantillon pour l'analyse de DRX	131
Figure 122: Diffractogramme obtenu pour NFIR 103 Gwj/t avant TT	132
Figure 123 : Paramètre de maille en fonction du taux de combustion	132
Figure 124 : Largeurs à mi-hauteur des raies de diffraction en fonction de 2-theta.	133
Figure 125 : Revue de la littérature : évolution du paramètre de maille avec le taux de combustion.	134
.....	134
Figure 126 :Diagramme d'Ellingham pour les produits de fissions [Kleykamp, 1995].	136
Figure 127 : Représentation de la lacune de miscibilité dans le combustible irradié.	136
Figure 128 : Ecart entre les paramètres de maille pour $(\text{U}_{1-y}\text{Nd}_y)\text{O}_2$	137
Figure 129 : Ecart entre les paramètres de maille des échantillons restructurés.	137
Figure 130 : Comparaison des largeurs à mi-hauteur observées pour les échantillons irradiés avec celle des matériaux modèles (en gris).	138
Figure 131: Extraction du combustible par écrasement de la gaine [Pontillon, 2011].	139
Figure 132: Image MEB de l'échantillon récupéré [Pontillon, 2011].	139
Figure 133 : Résultats de la diffraction de Rayons X pour des échantillons HBS, a) non traités	

thermiquement b) après le traitement thermique [Pontillon, 2011]	140
Figure 134 : Raies de diffraction additionnelles, NFIR 103 GWJ/t, après TT Argon.	141
Figure 135 : Raies de diffraction additionnelles, D13 120 GWJ/t, après TT Argon	142
Figure 136 : Apparition de lacune de miscibilité dans un solide.	148
Figure 137 : a) apparition du HBS comme conséquence de l'entrée dans la lacune de miscibilités b) apparition précoce du HBS comme conséquence de l'ajout de dopants	150
Figure 138 : Apparition de défauts plans dans les combustibles irradiés. a) Céramographie optique après un attaque chimique d'un échantillon UO_2 irradié à 30 GWj/t, b) Microscopie optique après attaque chimique d'un échantillon à 57 GWj/t.	150
Figure 139 : Evolution possible d'un pseudo ternaire U-PF-O contenant une lacune de miscibilité lors d'un traitement thermique.	151



LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Structure fluorine à face centrés [International Tables for Crystallography Vol. A, 2006].	21
Tableau 2 : Taux de création de produits de fission dans un REP utilisant de l'UO ₂ [Bailly, 1996].	23
Tableau 3 : Pourcentage des principaux transuraniens formés [Bailly, 1996].	25
Tableau 4 : Epaisseur de HBS pour différentes situations d'irradiation [Lemoine, 2009].	27
Tableau 5 : Valeurs typiques de pression dans les pores du HBS estimés par l'équation de Van der Waals [Noirot, 2008].	32
Tableau 6 : Corrélations entre les différents défauts cristallins et le profil de diffraction X [Ungár, 2009].	56
Tableau 7 : Liste des échantillons (U _{1-y} Nd _y)O ₂	65
Tableau 8 : Echantillons caractérisés par DRX-HT	71
Tableau 9 : Liste des échantillons analysés	77
Tableau 10 : Paramètres de maille obtenus pour chaque phase	79
Tableau 11: Résultats de l'Analyse de Williamson et Hall	79
Tableau 12 : Proportions massiques des phases dans chaque échantillon obtenues par la méthode Rietveld	79
Tableau 13 : Valeurs de y _U et y _{Nd} dans chaque phase.	80
Tableau 14 : Rayons ioniques des atomes présents dans les matériaux modèles.	80
Tableau 15 : Rapport y/x obtenu pour chaque phase.	83
Tableau 16 : Composition de chaque phase en Nd, U et O	83
Tableau 17 : Phases modélisées par l'approche CALPHAD	88
Tableau 18 : Formes cristallographiques de l'uranium et du néodyme en température.	90
Tableau 19 : Solubilité du Nd dans l'U et de l'U dans le Nd	91
Tableau 20 : Paramètres d'interaction optimisés pour calcul du système binaire U-Nd	91
Tableau 21 : Formes cristallographiques du néodyme et de l'oxyde de néodyme en température.	92
Tableau 22 : Paramètres d'interaction optimisés pour calcul du diagramme binaire Nd-O.	93
Tableau 23 : Données expérimentales utilisés pour la modélisation et optimisation de la phase fluorine.	94
Tableau 24 : Paramètres d'interaction optimisés pour la modélisation du système ternaire U-Nd-O.	97
Tableau 25 : Echantillons traités dans le four DURANCE.	99
Tableau 26 : Résumé des données bibliographiques présentées dans ce chapitre.	115
Tableau 27 : Evolution de la lacune de miscibilité dans le MOX en fonction des éléments ajoutés	118
Tableau 28 : Formation d'actinides et actinides pendant l'irradiation pour un combustible UO ₂ ...	123
Tableau 29 : Echantillons sélectionnées.	129
Tableau 30 : Caractéristiques des échantillons utilisés pour les traitements thermiques.	130
Tableau 31 : Préparation des échantillons pour l'analyse de diffraction des rayons X.	131
Tableau 32 : Paramètres de maille de chaque échantillon.	132

Tableau 33 : Analyse des paramètres de maille du combustible D13 (trois ans auparavant) [Marcet, 2010].	140
Tableau 34 : Liste des pics complémentaires observés dans NFIR et D13, et structures proposées.	142



ANNEXES

ANNEXE 1. METHODE EXPERIMENTALE : ANALYSE PAR DIFFRACTION DE RAYONS X.....	185
ANNEXE 2. METHODE EXPERIMENTALE : MICROSCOPIE A BALAYAGE ELECTRONIQUE ET SPECTROMETRE A DISPERSION D'ENERGIE.....	190
ANNEXE 3. LA METHODE DE WILLIAMSON ET HALL. RESULTATS.....	192
3.1. Estimation des largeurs des raies de diffraction.....	192
3.2. Analyse de Williamson et hall.....	194
3.2.1. Campagne 2010.	195
3.2.2. Campagne 2013.	196
3.2.3. Résumé des résultats.	198
ANNEXE 4 : LA METHODE RIETVELD. RESULTATS.....	199
4.1. (U _{0,97} Nd _{0,03})O ₂ -2010.....	202
4.2. (U _{0,97} Nd _{0,03})O ₂ -2013.....	204
4.3. (U _{0,91} Nd _{0,09})O ₂ -2010.....	206
4.4. (U _{0,91} Nd _{0,09})O ₂ -2013.....	208
4.5. (U _{0,87} Nd _{0,13})O ₂ -2010.....	211
4.5. (U _{0,87} Nd _{0,13})O ₂ -2013.....	213
4.1. (U _{0,73} Nd _{0,27})O ₂ -2013- réduit	216
ANNEXE 5 : LE MODELE IONIQUE POUR DETERMINATION DES CONODES. 220	
5.1. Le modèle ionique de compensation de charges.....	220
5.1.1. Oxydation de l'U ⁴⁺	221
5.1.2. Formation de lacunes d'oxygène	221
5.3.3. Formation de lacunes d'oxygène et oxydation d'U ⁵⁺	223
ANNEXE 6 : LES FOURS MERARG ET DURANCE.....	226
5.1. L'installation de traitement thermique MERARG.....	226
5.2. L'installation de traitement thermique DURANCE.....	227
ANNEXE 6 : RESULTATS DRX-LECA.....	229
REFERENCES DES ANNEXES	233

ANNEXE 1. METHODE EXPERIMENTALE : ANALYSE PAR DIFFRACTION DE RAYONS X

L'interaction d'un faisceau de rayons X avec la matière donne naissance à une émission dans toutes les directions d'un rayonnement de même longueur d'onde et de phase cohérente. Ce phénomène de diffusion conduit à des ondes d'amplitude très faible dans le cas de la diffusion par un électron ou un atome. En revanche, la diffusion par la matière, c'est-à-dire un ensemble d'atomes, entraîne une interférence des ondes cohérentes diffusées par chaque atome. Cette onde, dite diffractée, dépend de la structure atomique de la matière. La direction du faisceau diffracté est donnée par la loi de Bragg. La loi de Bragg peut être vérifiée par analogie à la réflexion en considérant une famille de plans interréticulaires (Figure 1), désignés par les indices de Miller (h k l).

La loi de Bragg est donnée par la relation suivante :

$$n\theta = 2d \sin\theta$$

n = l'ordre de diffraction (nombre entier)

λ = la longueur d'onde du rayonnement diffracté,

d = la distance interréticulaire séparant deux plans de même famille (h k l)

θ = l'angle du faisceau diffracté avec le plan de diffraction,

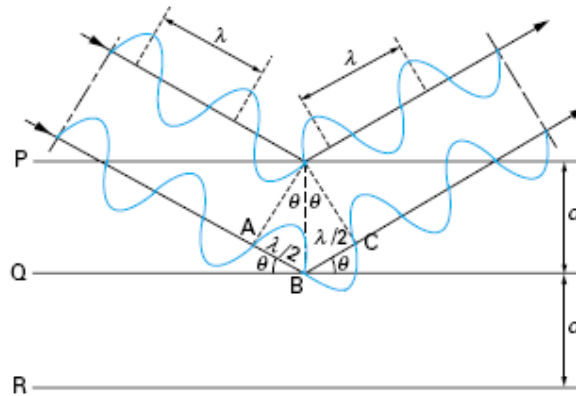


Figure 1 : Schéma d'un rayon diffracté par interaction avec la matière

En diffraction de poudres, l'appareil actuellement le plus utilisé est le diffractomètre de à focalisation Bragg-Brentano. Il permet d'obtenir des raies de diffraction très fines et de récupérer une intensité diffractée importante. Un diffractomètre conventionnel est composé d'un tube à rayons X, d'un goniomètre, d'un système de fentes, d'un détecteur et de l'échantillon (Figure 2)

Le faisceau divergent, issu du tube à rayons X, est focalisé par l'échantillon s'il existe des plans interréticulaires d'espacement d correspondant à l'angle θ formé par le faisceau incident et l'échantillon. Ce rayonnement diffracté converge en un point situé sur le cercle de focalisation.

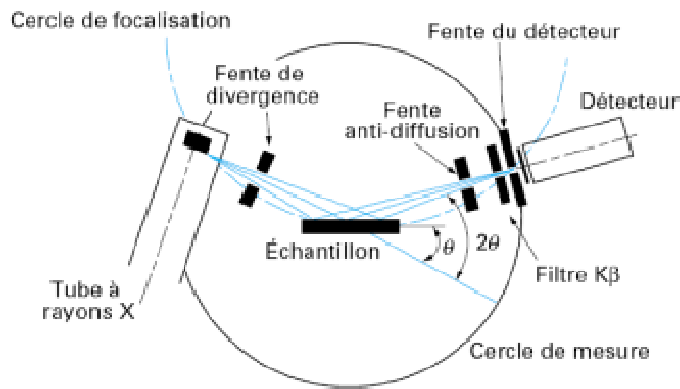


Figure 2 : Schéma d'un diffractomètre conventionnel.

Un balayage de l'angle de diffraction est obtenu à l'aide d'un goniomètre nommé θ - 2θ où l'échantillon plan effectue une rotation avec un mouvement uniforme de vitesse angulaire θ , tandis que le détecteur avec sa fente réceptrice placée sur le point de focalisation tourne autour de l'échantillon avec une vitesse 2θ . La Figure 3 schématise le parcours du faisceau des rayons X. D'une manière générale, au niveau du foyer de la source et de la fente du détecteur, la section du faisceau est longue de 8 à 12 mm et large de 0,04 à 0,2 mm, parfois jusqu'à 2 mm si la résolution n'est pas primordiale. La divergence horizontale ou équatoriale, contrôlée par une fente d'ouverture fixe ou variable, est comprise entre 0,05 et 3°, comme la fente antidiffusion. La divergence verticale ou axiale est délimitée par des fentes de Sollers primaires et/ou secondaires dont la divergence est de l'ordre de 2°. La plupart des goniomètres ont des mouvements θ et 2θ découplables et entraînés par des moteurs pas à pas. Ils peuvent être montés horizontalement ou verticalement.

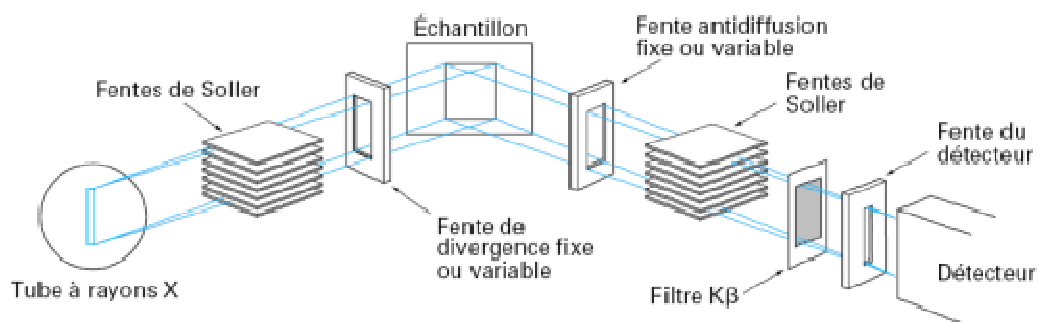


Figure 3 : Parcours du faisceau de rayons X dans un diffractomètre

Au cours du travail présenté dans ce manuscrit, nous avons utilisé trois dispositifs expérimentales de diffraction de rayons X présentant des caractéristiques légèrement différentes, présentés ci-dessous.

a) Modèle Bragg Brentano θ - θ Bruker D8 – Laboratoire LBF, Cadarache.

Ce diffractomètre est placé dans une ICPE et permet l'analyse de combustibles nucléaires oxydes d'uranium vierges. Il est constitué des éléments suivants :

- Un générateur de rayons avec une anode en Cuivre (production d'un faisceau de rayons X de longueurs $K\alpha_1$ (1.540) + $K\alpha_2$ (1.544)).

- Un goniomètre vertical de type θ - θ
- Un porte échantillon rotatif.
- Un détecteur de type Lynx-Eye. Ce détecteur intègre, lui-même, les fentes, les fentes de soleil et le filtre de $K\beta$ opérant sur le faisceau diffracté (section droite de la Figure 3).

Cet appareil est montré sur la Figure 4.

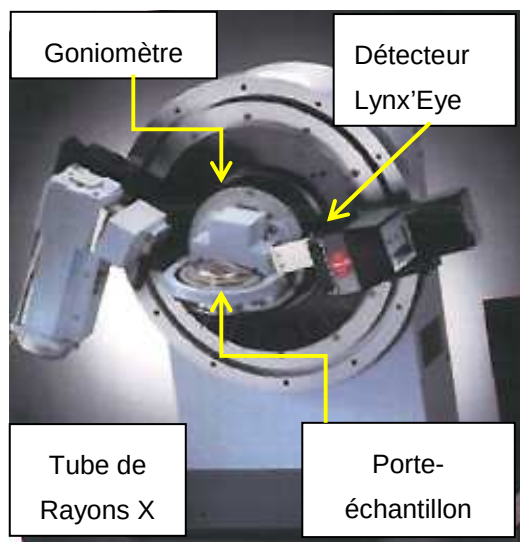


Figure 4 : Modèle Bragg Brentano θ - θ Bruker D8 avec détecteur Lynx-Eye.

b) Modèle Bragg Brentano θ - θ Bruker D8 placé en boîte à gants– Laboratoire LEFCA, Cadarache.

Il s'agit du même modèle que le cas précédent et équipé d'un détecteur Lynx'Eye, mais présentant deux particularités majeures :

- l'appareil est placé dans une boîte à gants, ce qui permet d'analyser des matériaux contenant des actinides mineurs Pu, Am, Np, etc. L'ensemble peut être observée sur la
- Le porte échantillon est sur une platine d'échauffement (MRI Physikalische Gerate GwbH) qui permet la variation de la température pendant l'expérience, ainsi que le changement de l'atmosphère du système par moyen de la circulation d'un gaz porteur. (Ar, Ar+H₂ , Ar + vapeur d'eau..)

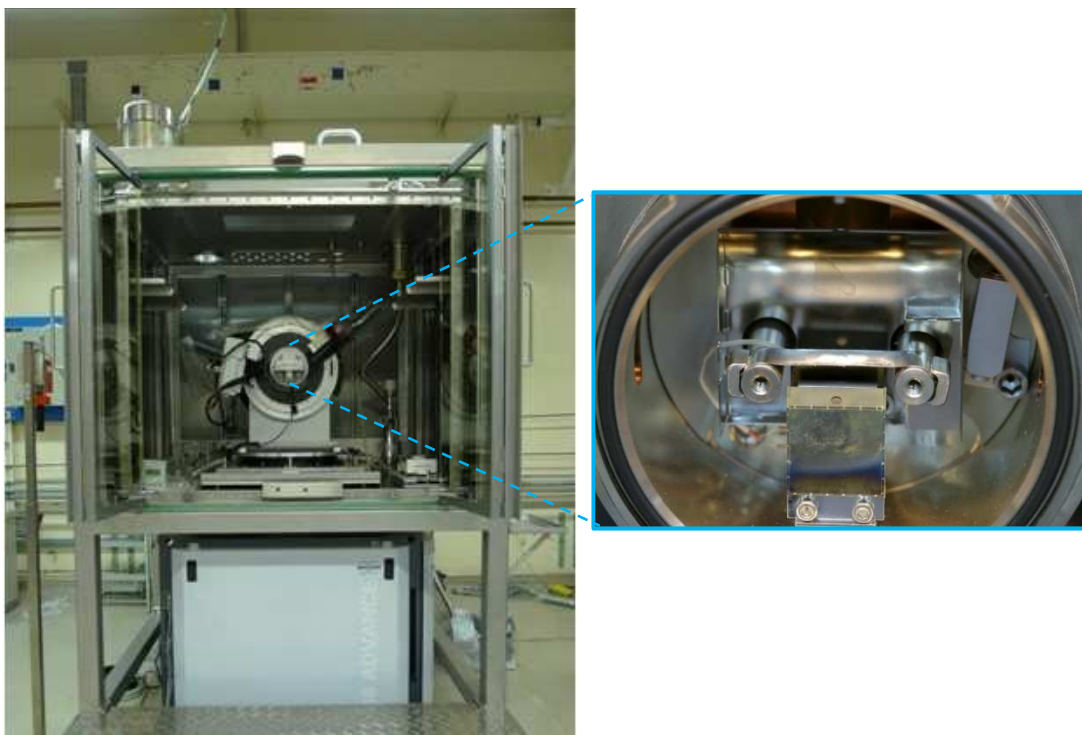


Figure 5 : a) Equipement DRX-HT placé dans une boîte à gants b) porte échantillon équipé d'une platine d'échauffement.

c) Modèle de goniomètre horizontal XRD 3003 TT nucléarisé- LECA STAR à Cadarache

La troisième machine concerne l'installation du laboratoire LECA-STAR, à Cadarache. Elle possède de sa part deux particularités :

- Elle a été nucléarisée, c'est-à-dire, configurée de façon à être opérationnelle dans une cellule blindée, et donc elle permet l'analyse de matériaux irradiés. Sur la Figure 6 on observe la configuration de cette cellule.
- Les spécifications de cet équipement permettent d'obtenir des tailles de faisceau X incident à un diamètre de 100 μm (Configuration μ faisceau). Toutefois, pour préserver la polyvalence de l'équipement, ce module peut être remplacé par une optique classique composée de fentes de Sollers et de deux fentes de collimations croisées motorisées (Configuration Bragg-Brentano).

Sur la Figure 7 les détails de l'équipement peuvent être observés.

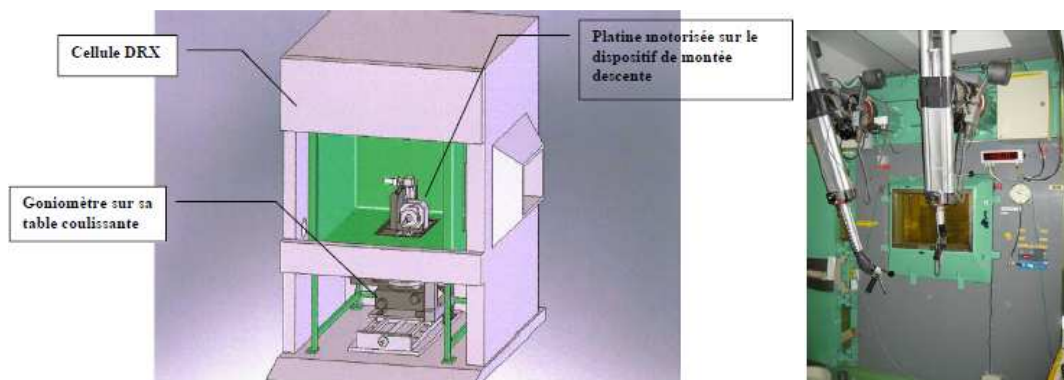


Figure 6 : a) schéma d'implantation du goniomètre dans la cellule DRX b) vue générale de la cellule.

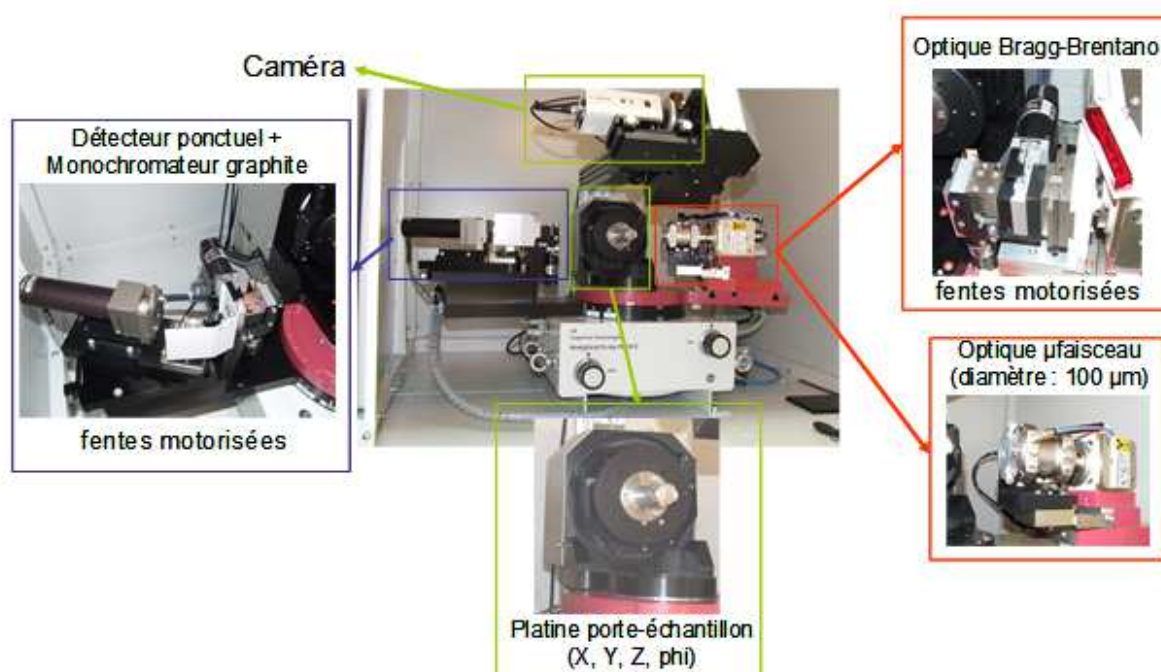


Figure 7 : Installation de DRX au LECA-STAR, zone de microanalyse.

ANNEXE 2. METHODE EXPERIMENTALE : MICROSCOPIE A BALAYAGE ELECTRONIQUE ET SPECTROMETRE A DISPERSION D'ENERGIE.

La microscopie électronique à balayage est une technique puissante d'observation de la topographie des surfaces. Elle est fondée principalement sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface sous l'impact d'un très fin pinceau d'électrons primaires qui balaye la surface observée et permet d'obtenir des images avec un pouvoir séparateur souvent inférieur à 5 nm et une grande profondeur de champ. Elle utilise, en complément, les autres interactions des électrons primaires avec l'échantillon : émergence des électrons rétrodiffusés, absorption des électrons primaires, ainsi que l'émission de photons X et parfois celle de photons proches du visible. Chacune de ces interactions est souvent significative de la topographie et/ou de la composition de la surface.

L'instrument permet de former un pinceau quasi parallèle, très fin (jusqu'à quelques nanomètres), d'électrons fortement accélérés par des tensions réglables de 0,1 à 30 kV, de le focaliser sur la zone à examiner et de la balayer progressivement. Des détecteurs appropriés, détecteurs d'électrons spécifiques (secondaires, rétrodiffusés, parfois absorbés...), complétés par des détecteurs de photons, permettent de recueillir des signaux significatifs lors du balayage de la surface et d'en former diverses images significatives. Il permet également, à partir des autres types de contraste issus des interactions électrons-matière, d'obtenir des observations complémentaires (analytiques, cristallographiques, magnétiques et électriques) sur la surface observée.

La Figure 8 présente le schéma de principe de fonctionnement d'un MEB. Un MEB est constitué d' :

- une colonne maintenue sous un vide suffisant (secondaire et éventuellement ionique au niveau du canon),
- une source d'électrons,
- un dispositif de haute tension, accélérateur des électrons,
- un ensemble de lentilles électroniques (les condenseurs) destiné à former un pinceau fin et intense,
- un condenseur final (appelé généralement « objectif ») et un diaphragme de petit diamètre qui permet de focaliser sur la surface à examiner un fin pinceau d'électrons presque parallèle,
- un dispositif de déflection piloté par un générateur de balayage,
- une platine porte-objet mobile,
- un détecteur d'électrons (principalement secondaires) et un dispositif d'amplification du signal, rapide et à faible bruit,
- un système de visualisation d'image couplé de manière synchrone au même générateur de balayage.

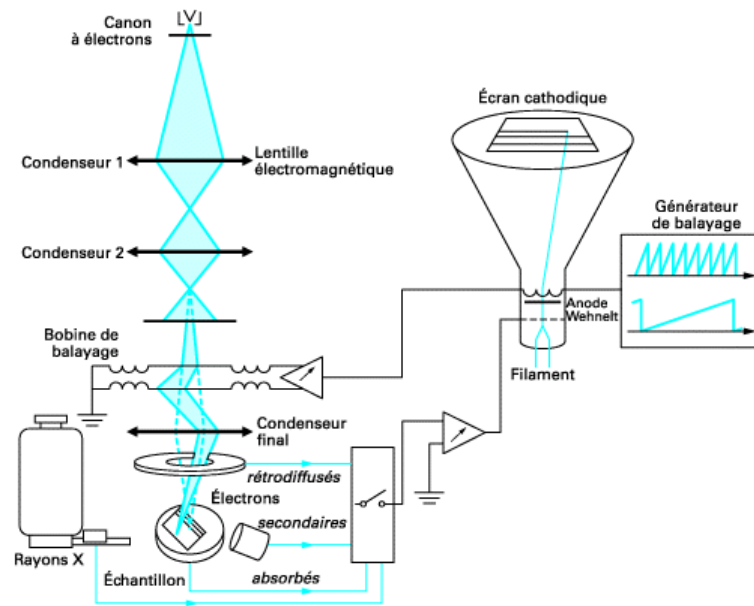


Figure 8 : Schéma de principe de fonctionnement d'un MEB.

Le MEB environnemental utilisé est le modèle XL30-ESEM6-FEG de la marque FEI, il présente les caractéristiques suivantes :

Canon à émission de champ (FEG) qui présente l'avantage de garantir une très bonne résolution (1 nm à 10 KV sous vide poussé)

Analyseur de Rayons X (spectromètre à dispersion d'énergie EDS) pour les analyses chimiques qualitatives et quantitatives (les éléments majeurs) de la surface des échantillons,

Différents détecteurs d'électrons utilisés suivant la finalité de l'analyse

- Détecteur **SE** (Secondary Electron) : c'est le détecteur classique nominal en vide poussé, l'image obtenue est de type topographique (étude morphologique).
- Détecteur **BSE** (Back Scattered Electron) : Ce détecteur permet de récupérer les électrons rétrodiffusés et cumule des informations sur la topographie et surtout sur la nature chimique des éléments de la surface.
- Détecteur **GSE** (Gaseous Secondary Electron) : ces détecteurs spécifiques permettent de récolter les électrons secondaires sous atmosphère contrôlée. Ils présentent le double avantage de pouvoir observer directement des échantillons non conducteurs, sans préparation de surface (métallisation) et dans des conditions de vide partiel

ANNEXE 3. LA METHODE DE WILLIAMSON ET HALL. RESULTATS

La méthode de Williamson et Hall [Williamson, 1953] constitue une première approche qui permet de connaître les sources d'élargissement des raies d'un diffractogramme donnée, et d'estimer la valeur numérique de la taille moyenne des domaines cohérents ainsi que des contributions anisotropiques (microcontaintes). Il s'agit d'estimer ces contributions à l'aide d'une représentation graphique de la largeur des raies en fonction de l'angle de diffraction.

2.1. ESTIMATION DES LARGEURS DES RAIES DE DIFFRACTION

La largeur d'une raie de diffraction peut être évaluée à l'aide de deux paramètres (entre autres) :

FWHM : largeur à mi-hauteur

β : largeur intégrale définie comme la largeur du rectangle du même hauteur $y_{\max}$ et de même surface S que le pic $\beta = S/y_{\max}$.

Dans ce travail, nous avons utilisé la largeur intégrale, qui correspond à celle couramment considérée dans l'équation de Williamson et Hall. Cette largeur peut être obtenue à partir des paramètres d'affinement du profil des raies de diffraction.

Dans notre cas, nous avons utilisé un profil de type Pearson VII. Ce type de profil est raffiné avec six paramètres H_a , H_b , H_c , m_a , m_b , et m_c . La largeur à mi-hauteur donc peut être calculée comme [« DIFFRACPlus TOPAS Technical Reference », s. d.] :

$$FWHM (^{\circ}) = H_a + H_b/\cos(\theta) + H_c * \tan(\theta).$$

La largeur intégrale β peut ensuite être obtenue par corrélation [Keijser, 1983]:

$$FWHM / \beta = a_0 + a_1 m^{-1} + a_2 m^{-2}$$

$$a_0 = 0.934213$$

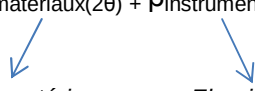
$$a_1 = 0.163317$$

$$a_2 = -0.133719$$

$$m = 0.6 + m_a + m_b/\cos(Th) + m_c/\tan(Th)$$

Il est nécessaire de considérer que pour un système donné, la largeur intégrale observée pour un matériau est la somme de deux contributions :

$$\beta_{\text{observée}}(2\theta) = \beta_{\text{matériaux}}(2\theta) + \beta_{\text{instrumental}}(2\theta)$$



Elargissement lié au matériau. *Elargissement d'origine instrumentale*

Pour déterminer l'élargissement d'origine instrumentale, on utilise un diffractogramme de référence, c'est-à-dire un composé supposé très bien cristalliser, pour laquelle tous les sources de l'élargissement peuvent être négligés, **à l'exception des effets dû à l'instrument lui même**. Nous avons utilisé le LaB₆ comme solide de référence, et nous avons réalisé deux mesures :

- 1) Au début de la campagne d'analyses 2010
- 2) Au début de la campagne d'analyses 2013

Pour obtenir la largeur du LaB₆, on applique la même méthode expliqué dans les équations 1 à 4. Les résultats obtenus sont montrés sur la Figure 9 et Figure 10.

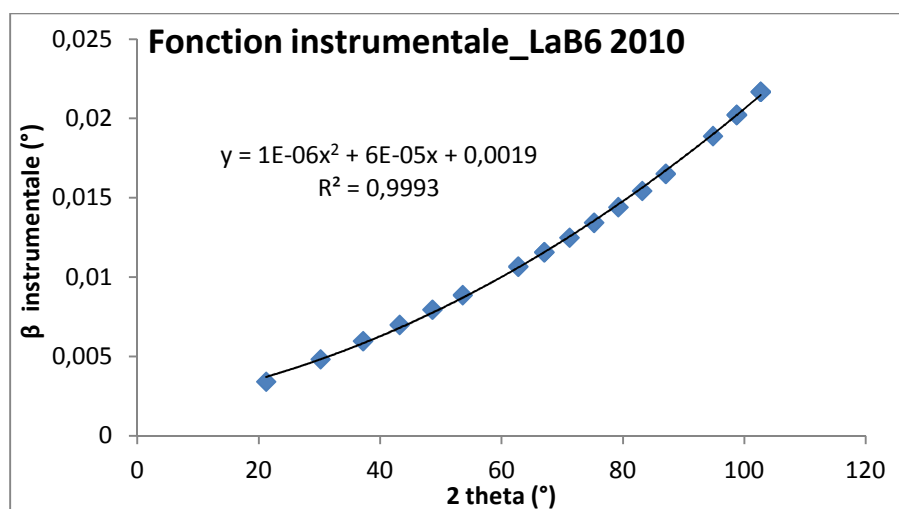


Figure 9 : Largeur instrumental échantillon LaB6 de référence, campagne 2010

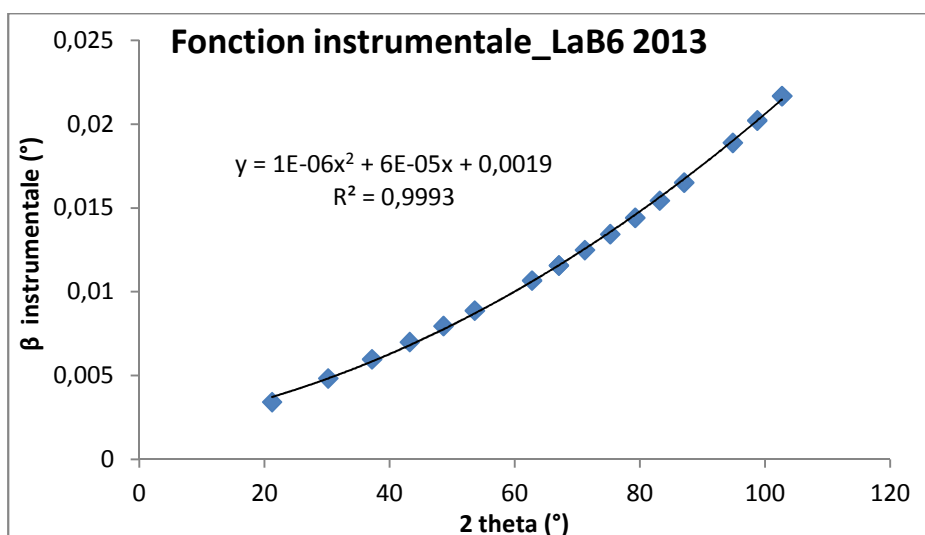


Figure 10 : Largeur instrumental échantillon LaB6 de référence, campagne 2013

Par cette méthodologie on peut ainsi obtenir l'évolution des largeurs des différents raies de diffraction en fonction de 2θ pour nos matériaux. Les résultats sont montrés sur la Figure 11.

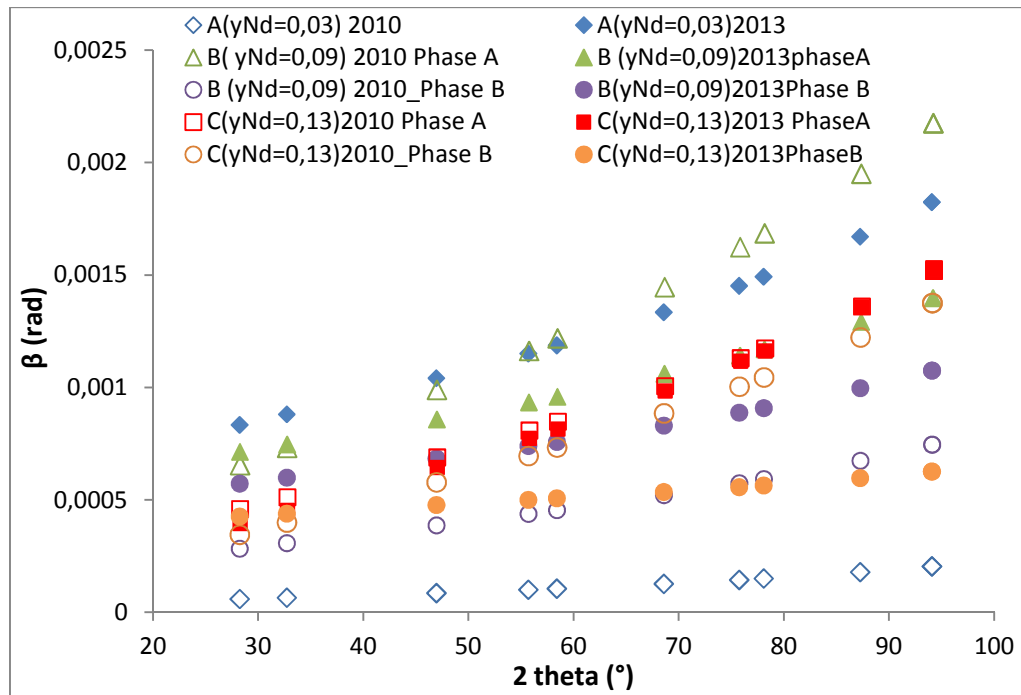


Figure 11 : Largeurs intégrales des matériaux $(U_{1-y}Nd_y)O_2$

2.2. ANALYSE DE WILLIAMSON ET HALL.

L'élargissement des matériaux est considéré lui-même comme dû à deux contributions également :

$$\beta_{\text{matériaux}} = \beta_L + \beta_D$$

$\swarrow$ $\searrow$
 Elargissement donné par la taille des cristallites Elargissement donné par les microcontraintes

L'analyse de Williamson et Hall part de l'hypothèse que toutes les contributions ont un caractère lorentzien. L'élargissement β_L qui est donnée par la taille moyenne des cristallites, peut être défini par la loi de Scherrer comme :

$$\beta_L = \lambda / L \cos \theta \rightarrow L = \text{taille du cristallite}$$

Et l'élargissement β_D , causé par la présence de microcontraintes, peut être obtenu par :

$$\beta_D = 4 \cdot \varepsilon \cdot \tan \theta \rightarrow \varepsilon = \text{taux de microcontraintes}$$

Ainsi, si on revient à l'expression de départ, on obtient :

$$\beta_{\text{matériaux}} = \lambda / L \cos \theta + 4 \cdot \varepsilon \cdot \tan \theta$$

$$\beta_{\text{matériaux}} \cos \theta = \lambda / L + 4 \cdot \varepsilon \cdot \sin \theta$$

$$\beta_{\text{matériaux}} \cos \theta = A + B \sin \theta$$

Il suffit donc de tracer la droite $\beta_{matériaux}$ vs $\sin \theta$ pour le taux de microdéformation $\langle \epsilon \rangle$ (à partir de la pente B) et la taille moyenne des cristallites $\langle L \rangle$ (à partir de l'ordonnée à l'origine A).

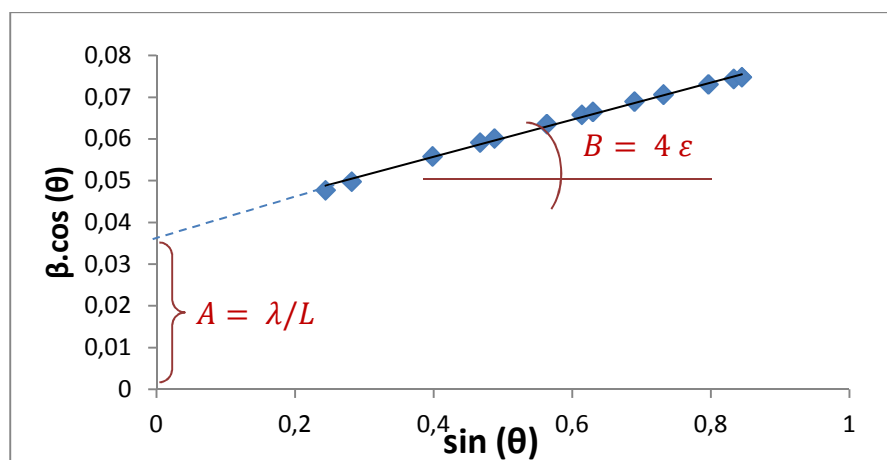


Figure 12 : Graphique de Williamson et Hall

Nous montrons par la suite tous les résultats obtenus (pour chaque phase présente dans l'échantillon, et pour les échantillons suivants :

- Campagne 2010 ($(U_{0,97}Nd_{0,03})O_2$, $(U_{0,91}Nd_{0,09})O_2$, $(U_{0,87}Nd_{0,13})O_2$
- Campagne 2013 ($(U_{0,97}Nd_{0,03})O_2$, $(U_{0,91}Nd_{0,09})O_2$, $(U_{0,87}Nd_{0,13})O_2$

L'ensemble des résultats est présenté ci-après.

2.2.1. Campagne 2010.

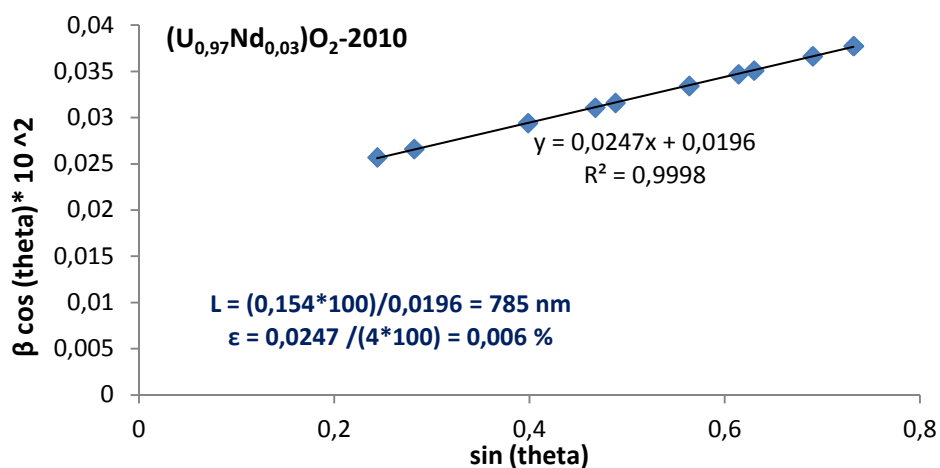


Figure 13 : Diagramme de Williamson et Hall pour l'échantillon $(U_{0,97}Nd_{0,03})O_2$

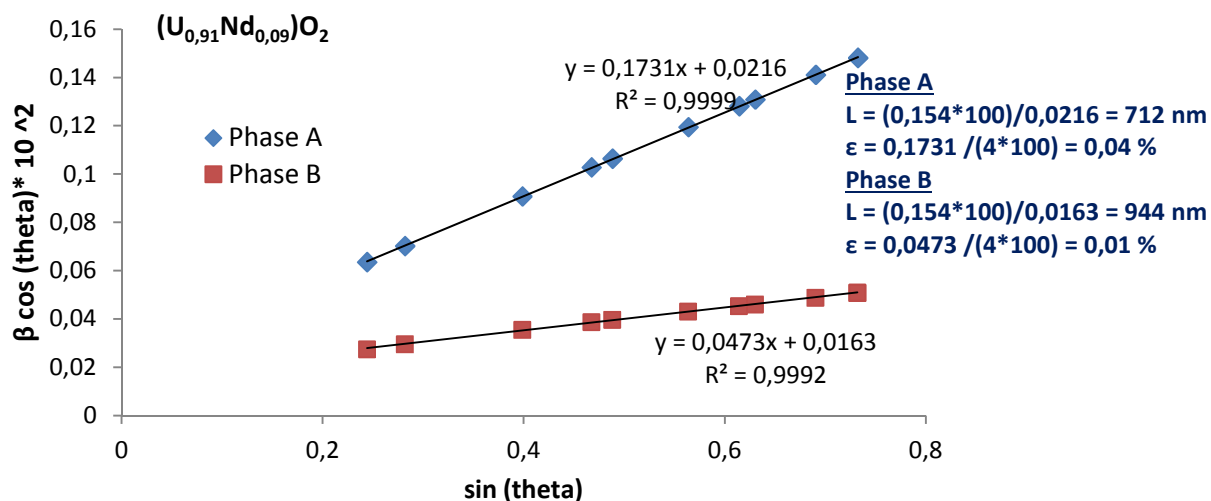


Figure 14 : Diagramme de Williamsom et Hall pour l'échantillon (U_{0,91}Nd_{0,08})O₂

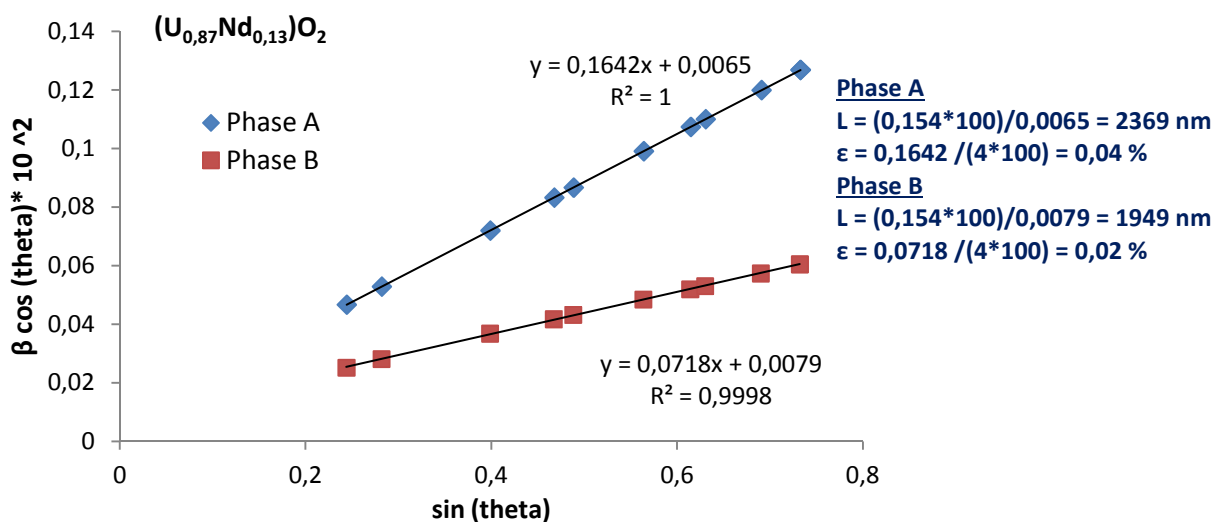


Figure 15 : Diagramme de Williamsom et Hall pour l'échantillon (U_{0,87}Nd_{0,13})O₂

2.2.2. Campagne 2013.

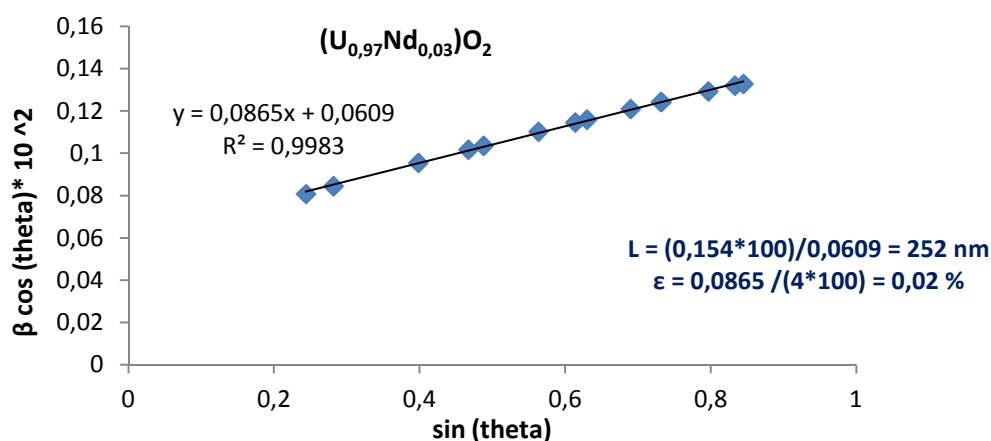


Figure 16 : Diagramme de Williamsom et Hall pour l'échantillon (U_{0,87}Nd_{0,13})O₂

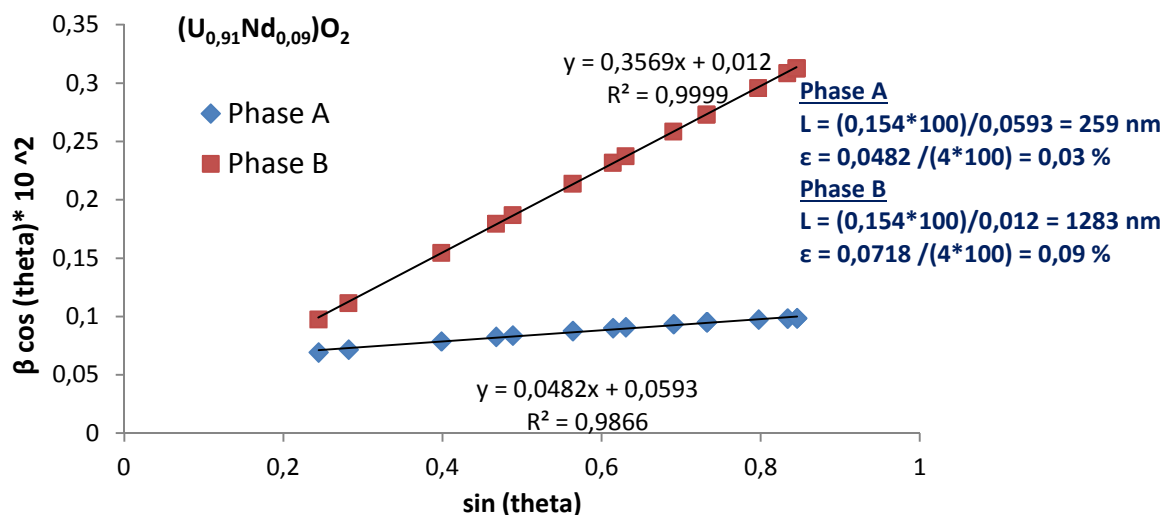


Figure 17 : Diagramme de Williamson et Hall pour l'échantillon (U_{0,91}Nd_{0,09})O₂

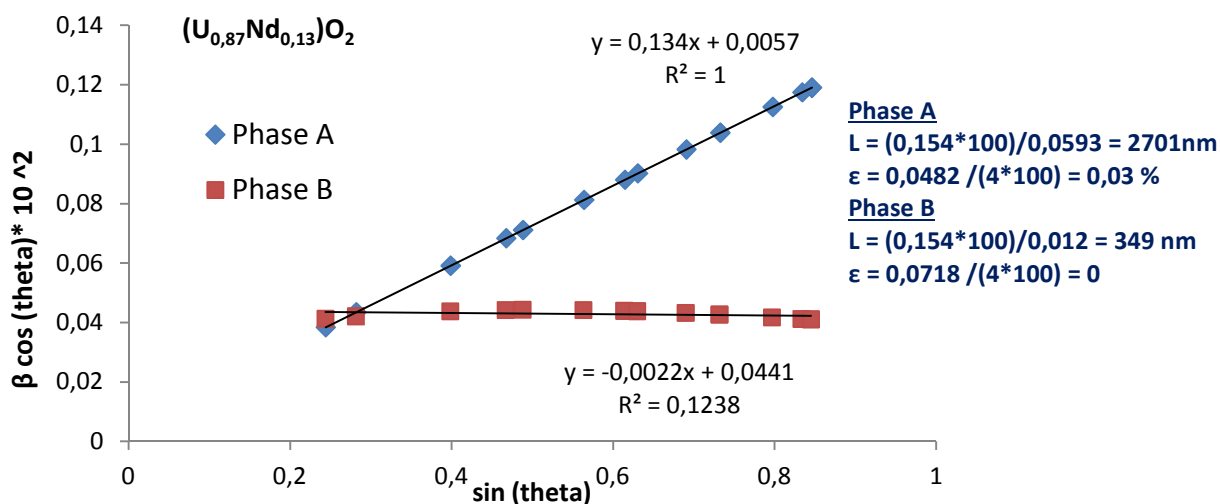


Figure 18 : Diagramme de Williamson et Hall pour l'échantillon (U_{0,87}Nd_{0,13})O₂

2.2.3. Résumé des résultats.

Dans le Tableau 1 l'ensemble des résultats numériques obtenus de l'analyse de Williamson et Hall sont présentés.

Echantillon (U,Nd)O ₂	<L> (nm)	ε (%)
2 %		
Avant	785	0,0006
Après	252	0,02
6 %		
Phase majoritaire :		
Avant	712	0,04
Après	259	0,03
Phase minoritaire :		
Avant	944	0,01
Après	1283	0,09
10 %		
Phase majoritaire :		
Avant	2369	0,04
Après	2700	0,03
Phase minoritaire :		
Avant	1949	0,02
Après	349	≈ 0

Tableau 1 : Taille moyenne de cristallites et microcontraintes obtenus pour chaque phase présente dans les échantillons (U_{1-y}Nd_y)O₂.

ANNEXE 4 : LA METHODE RIETVELD. RESULTATS

La méthode de Rietveld est une méthode d'analyse en diffractométrie de rayons X sur poudre. Elle a été développée en 1969 par le cristallographe néerlandais Hugo Rietveld.

Cette méthode consiste à simuler un diffractogramme à partir d'un modèle cristallographique de l'échantillon, puis d'ajuster les paramètres de ce modèle afin que le diffractogramme simulé soit le plus proche possible du diffractogramme mesuré. Selon les propriétés auxquelles on s'intéresse et le nombre de paramètres à affiner, le logiciel peut être plus ou moins complexe [Young, 1995].

Description de la méthode :

La base de cette méthode est la théorie de la diffraction sur un cristal. Si l'on connaît la structure du cristal, la nature et la position des atomes au sein de la maille, les facteurs de diffusion atomique (coefficient de diffusion atomique pour les neutrons, coefficient de diffusion de Rayleigh des rayons X sur les atomes) et les coefficients d'absorption ; on est alors capable de déterminer la position des pics de diffraction ainsi que leur intensité intégrée à un facteur d'échelle près (ce facteur dépendant de la puissance de la source de rayonnement, du rendement du détecteur...).

La position des pics est donnée par la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda$$

Ensuite, l'intensité des pics est calculée pour être comparée à l'intensité observée :

$$y_c(2\theta) = y_f(2\theta) + \left[S_0 \sum_K L_k P_k T_k m_k |F_k|^2 Pr_k \phi \left(\frac{2\theta - 2\theta_k}{H_k} \right) As_k \right]$$

$y_c(2\theta)$ = Amplitude (nombre de coups) pour une valeur de 2θ donnée.

$y_f(2\theta)$ = Valor du fond continu.

$\sum_k \dots$ = somme de toutes les réflexions présentes.

S_0 = Facteur d'échelle

$L_k P_k$ = facteur de Lorenz-polarisation pour $2\theta_k$

T_k = Facteur de transmission pour la "raie k"

m_k = Facteur de multiplicité pour la "raie k"

Pr_k = Coefficient d'orientation préférentielle pour la "raie k"

ϕ = valeur en 2θ de la fonction de la forme normalisée considéré pour la "raie k"

H_k = Largeur à mi-hauteur de la raie k

As_k = coefficient d'asymétrie de la raie k

F_k = Facteur de structure de la "raie k"

Le facteur de structure F_k est le paramètre clé de la méthode Rietveld, permettant de lier l'intensité des raies aux paramètres structuraux :

$$F_k = \sum_j N_j f_j e^{-B_j \left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2} e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)}$$

$$-B_j = 8\pi^2 \bar{u}_s^2$$

N_j = Nombre d'atomes de « type j » .

f_j = Facteur de diffusion de l'atome j.

B_j = Coefficient d'agitation thermique isotrope de l'atome j

u_s = Déplacement moyen de l'atome j dans la direction du vecteur de diffraction

h, k, l = Termes le vecteur du réseau réciproque

x_j, y_j, z_j = Coordonnées réduits de l'atome j

Pour la diffraction des rayons X, le facteur de diffusion atomique f_j dépend du type d'atomes et varie avec l'angle de diffraction θ . Sa dimension est en électron. Pour les neutrons, cette grandeur est généralement notée b_j et représente la longueur de diffusion, soit la racine de la section efficace. b_j varie de manière significative pour des valeurs successives du nombre atomique Z, ce qui n'est pas le cas pour les rayons X. Cette propriété est souvent avantageuse et va permettre de voir l'Oxygène en Diffraction des neutrons alors qu'il est quasiment invisible en Rayons X.

Le facteur de diffusion atomique f_j est fonction de l'angle 2θ , ce qui n'est pas le cas du facteur de diffusion neutronique b_j . Cette propriété va permettre de différencier le Néodyme de l'Uranium en Diffraction des Rayons X, ce qui ne sera pas possible en Diffraction des Neutrons.

Dans le cas du Néodyme placé en substitution de l'Uranium dans le dioxyde d'Uranium, on peut calculer le facteur de structure neutron de la manière suivante :

$$F_K = N_U f_U \exp[2\pi i(hx_U + ky_U + lz_U)] \exp[-Mu] + N_{Nd} f_{Nd} \exp[2\pi i(hx_{Nd} + ky_{Nd} + lz_{Nd})] \exp[-M_{Nd}] + N_O f_O \exp[2\pi i(hx_O + ky_O + lz_O)] \exp[-Mo]$$

Avec, comme hypothèse, les positions suivantes :

U en position (0, 0, 0)

Nd en position (0, 0, 0) (Nd en substitution de U)

O en position (1/4, 1/4, 1/4)

Et les indices de Miller (hkl) de (100). Cela donne donc :

$$F_K = N_U f_U \exp[2\pi i(0 + 0 + 0)] \exp[-Mu] + N_{Nd} f_{Nd} \exp[2\pi i(0 + 0 + 0)] \exp[-M_{Nd}]$$

$$+ N_O f_O \exp[1/2 * \pi i(1 + 0 + 0)] \exp[-Mo]$$

$$F_K = N_U b_U \exp[-Mu] + N_{Nd} b_{Nd} \exp[-M_{Nd}] + N_O b_O \exp[1/2 * \pi i] \exp[-Mo]$$

$$F_K = N_U (b_U + N_{Nd} / N_U) \exp[-Mu] + N_O b_O \exp[1/2 * \pi i] \exp[-Mo]$$

Forme des pics

Pour simuler la forme de chaque pic, on peut recourir à une fonction mathématique à priori, sans signification particulière, par exemple une fonction gaussienne, ou mieux une pseudo fonction de Voigt ou une fonction de Pearson VII, et affiner sa largeur H. On a donc autant de largeurs à affiner que de pics. Cependant, on sait que la largeur instrumentale suit une loi dépendant de la position 2θ du pic, on peut donc lier les largeurs des pics appartenant à une même phase par cette loi et en affiner les paramètres. Pour la diffractométrie X on a :

$$H(2\theta) = Z_i + \frac{Y_i}{\cos \theta} + X_i \tan \theta$$

L'algorithme

L'algorithme d'ajustement de paramètres utilisé vise à minimiser l'écart quadratique entre la courbe simulée et la courbe expérimentale ; on parle d'algorithme de minimisation de l'erreur.

On utilise en général le facteur de fiabilité pondérée (*weighted reliability factor*) R_{wp} pour qualifier la qualité de l'affinement, ou bien le facteur R_I ou R_{Bragg} qui est considéré le meilleur « indicateur cristallographique » :

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i \cdot (I_i^{\text{exp}} - I_i^{\text{cal}})^2}{\sum_i w_i \cdot I_i^{\text{exp}2}}}$$
$$R_I = \frac{\sum_k |I_{K,obs} - I_{kcalc}|}{I_{K,obs}}$$

Si la simulation était parfaite, le facteur de fiabilité aurait une valeur dépendant du rapport signal sur bruit. Si la source de rayonnement est un générateur de rayons X, on sait que le bruit suit une loi de Poisson : son écart type est égal à la racine carrée du nombre de coups cumulés à chaque point. On peut ainsi définir un facteur de fiabilité minimal R_0 . La fonction R_{wp}/R_0 ou R_I/R_0 doit normalement tendre vers 1.

Pour réaliser l'affinement de Rietveld nous avons utilisés le logiciel TOPAS. La séquence d'affinement adopté pour la convergence est basée sur celle suggéré par Young [Young, 1995], à savoir :

Séquence de raffinements de paramètres
1° - Echelle
2° - Déplacement de l'échantillon
3° - Bruit de fond
4° - Paramètres de maille.
5° - Bruit de fond.
6° - W (profil des raies)
7° - x,y,z

8° - B et taux d'occupation
9° - U,V(profil des raies)
10° - Facteurs anisotropes
11° - Zero

Quelques détails pratiques concernant l'affinement sont mentionnés par la suite :

- Concernant les paramètres liés au diffractomètre, nous avons affiné avec un profil d'émission de type $\text{CuK}\alpha_5$ (recommandé dans le cas de tubes vieillissants générant des pics parasites). Ensuite, pour la détermination de convolutions additionnelles liées à l'instrument, nous avons utilisé un diffractogramme de référence (LaB6) et simulé la courbe avec un profil de FP (paramètres fondamentaux), qui permet d'obtenir à la fin l'ensemble des paramètres liés à l'instrument.
- Nous avons utilisé les résultats obtenus lors de l'analyse Williamson et Hall, comme valeurs de départ pour les raffinements structuraux.
- Nous avons détecté, au cours de raffinement, la possible existence d'un désordre de type locale. Ce phénomène était traduit par la convergence du système pour des valeurs négatives de B_{iso} , ce qui n'est pas possible du point de vue physique. Néanmoins, on ne possède pas assez d'information pour connaître avec exactitude de quel type de désordre s'agit. Nous avons donc donné au système la restriction de que $B_{\text{iso}} > 0$, pour qu'il ne converge pas pour des valeurs inférieures.

L'ensemble des résultats obtenus sont détaillés ci-dessous.

4.1. $(\text{U}_{0,97}\text{Nd}_{0,03})\text{O}_2$ -2010.

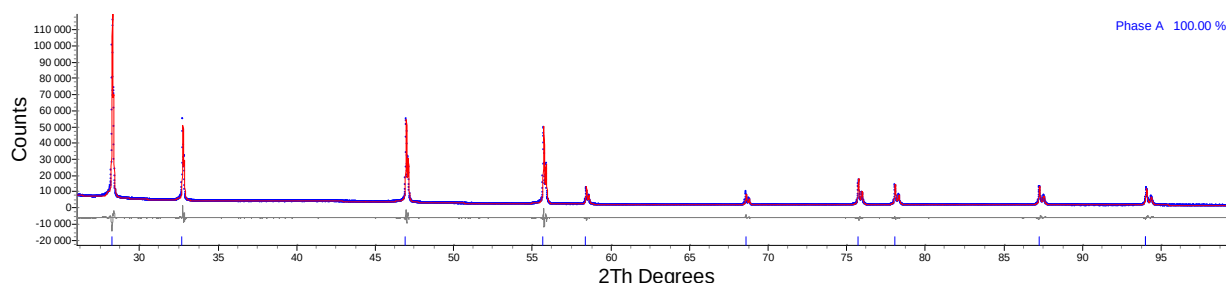


Figure 19 : Diffractogramme de l'échantillon $(\text{U}_{0,97}\text{Nd}_{0,03})\text{O}_2$ -2010.

Résultats de l'affinement Rietveld:

R-Values

R_{exp} : 1.71 R_{wp} : 4.47 R_p : 3.09 GOF : 2.62
R_{exp}` : 0.33   R<sub>wp</sub>` : 0.86 R_p` : 0.63 DW : 0.39

Quantitative Analysis - Rietveld

Phase 1 : Structure 100.000 %

Background

One on X 0(5500000000)
Chebychev polynomial, Coefficient 0 0(170000000)

1	0(180000000)
2	0(92000000)
3	0(47000000)
4	0(24000000)
5	0(12000000)
6	0(5600000)
7	0(2600000)
8	0(1200000)
9	0(510000)
10	0(200000)
11	0(73000)
12	-1000(23000)
13	600(6200)
14	-200(1300)
15	30(150)

Instrument

Primary radius (mm)	217.5
Secondary radius (mm)	217.5
Linear PSD 2Th angular range (°)	3.349587
FDS angle (°)	0.3898684
Beam spill, sample length (mm)	7.313162
Intensity corrected	
Full Axial Convolution	
Filament length (mm)	12.93741
Sample length (mm)	14.80468
Receiving Slit length (mm)	12.62913
Primary Sollers (°)	2.826531
Secondary Sollers (°)	2.813328
Tube_Tails	
Source Width (mm)	0.07980853
Z1 (mm)	-0.9390477
Z2 (mm)	1.269622
Fraction	0.002110952
Additional convolutions	
Hat, 1/Cos(Th)	0.007124505
Lorentzian, Tan(Th)	0.002762599
Hat, Tan(Th)	0.004113137
Gaussian, Tan(Th)	0.00330717
Circles, 1/Cos(Th)	0.009111757

Corrections

Zero error	0.007(14)
Specimen displacement	-0.114(24)
LP Factor	90
Surface Roughness Pitschke et al	0.10(15)
Absorption (1/cm)	120(140)
Sample Thickness (mm)	0.022(14)
Intensity correction applied	

Miscellaneous

Finish X	100
Excluded Regions	
Start/Finish	0 26

FCC

Phase name	Solid solution
R-Bragg	1.543
Spacegroup	225
Scale	0.0018(12)
Cell Mass	1027.3(27)

Cell Volume (Å³) 163.73815(64)
 Wt% - Rietveld 100.000
 Crystallite Size
 Cry size Lorentzian (nm) 1021(48)
 Strain
 Strain L 0.00681(98)
 e0 0.00170(24)
 Crystal Linear Absorption Coeff. (1/cm) 2957.0(92)
 Crystal Density (g/cm³) 10.418(27)
 PVII peak type
 FWHM = a + b/Cos(Th) + c Tan(Th)
 a 0.0001(42)
 b 0.0008(46)
 c 0.0328(21)
 Exponent m = 0.6+ma+mb/Cos(Th)+mc/Tan(Th)
 ma 0.000(74)
 mb 0.324(55)
 mc 0.0057(54)
 Lattice parameters
 a (Å) 5.4707890(71)

Site	Np	x	y	z	Atom	Occ	Beq
U	4	0.00000	0.00000	0.00000	U+4	0.9598(57)	0.76(46)
Nd	4	0.00000	0.00000	0.00000	Nd+3	0.0402(57)	0(16)
O	8	0.25000	0.25000	0.25000	O-2	0.705(12)	0.00(20)

4.2. (U_{0.97}Nd_{0.03})O₂-2013

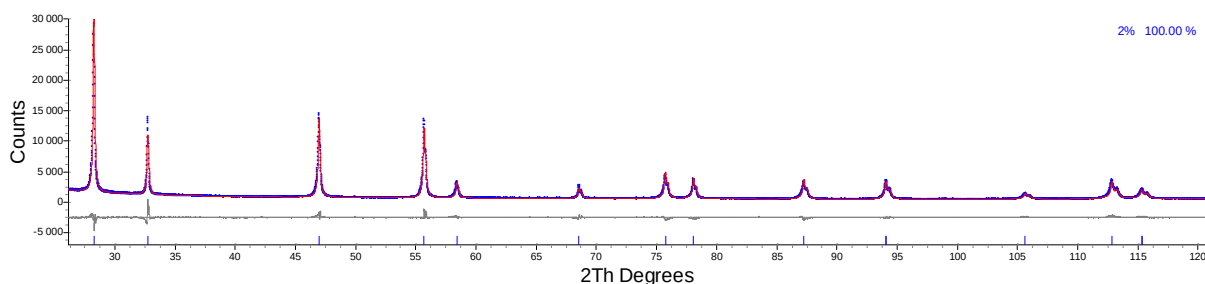


Figure 20 : Diffractogramme de l'échantillon (U_{0.97}Nd_{0.03})O₂-2013.

Résultats de l'affinement Rietveld:

R-Values

Rexp : 3.12 Rwp : 5.64 Rp : 4.27 GOF : 1.81
 Rexp` : 2.98 Rwp` : 5.39 Rp` : 4.11 DW : 0.63

Quantitative Analysis - Rietveld

Phase 1 : 2% 100.000 %

Background

One on X 0(96000000)
 Chebychev polynomial, Coefficient 0 0(19000000)
 1 0(1600000)
 2 0(690000)
 3 0(290000)
 4 0(120000)
 5 0(52000)

6	0(22000)
7	-100(9000)
8	0(3700)
9	0(1500)
10	50(600)
11	-30(230)
12	32(79)
13	-11(24)
14	15.7(56)

Instrument

Primary radius (mm)	217.5
Secondary radius (mm)	217.5
Linear PSD 2Th angular range (°)	3.348493
FDS angle (°)	0.3909358
Beam spill, sample length (mm)	7.395901
Intensity corrected	
Full Axial Convolution	
Filament length (mm)	12.33728
Sample length (mm)	15.16262
Receiving Slit length (mm)	12.06067
Primary Sollers (°)	2.870584
Secondary Sollers (°)	2.880798
Tube_Tails	
Source Width (mm)	0.08237456
Z1 (mm)	-0.9573668
Z2 (mm)	1.221476
Fraction	0.002416695
Additional convolutions	
Hat, 1/Cos(Th)	0.000(31)
Lorentzian, Tan(Th)	0.0059(12)
Hat, Tan(Th)	0.0(59)
Gaussian, Tan(Th)	0.0(47)
Circles, 1/Cos(Th)	0.00215(85)

Corrections

Zero error	-0.007(41)
Specimen displacement	-0.093(73)
LP Factor	90
Surface Roughness Pitschke et al	0.073(13)
Absorption (1/cm)	42.3(20)
Sample Thickness (mm)	7(7000000)

Miscellaneous

Excluded Regions	
Start/Finish	0 26

Structure 1

Phase name	2%
R-Bragg	3.196
Spacegroup	225
Scale	0.0006126(64)
Cell Mass	1103.0(18)
Cell Volume (Å ³)	163.636(56)
Wt% - Rietveld	100.000
Crystallite Size	
Cry size Lorentzian (nm)	117.1(33)
Strain	
Strain L	0.0666(43)
e0	0.0166(11)
Crystal Linear Absorption Coeff. (1/cm)	2974.3(10)

Crystal Density (g/cm³) 11.1934(39)

PVII peak type

FWHM = a + b/Cos(Th) + c Tan(Th)

a 0.0003(20)

b 0.0001(22)

c 0.0061(12)

Exponent m = 0.6+ma+mb/Cos(Th)+mc/Tan(Th)

ma 0.002(24)

mb 0.089(17)

mc 0.0001(39)

Lattice parameters

a (Å) 5.46965(63)

Site	Np	x	y	z	Atom	Occ	Beq
U	4	0.00000	0.00000	0.00000	U+4	0.9717(74)	0.595(17)
Nd	4	0.00000	0.00000	0.00000	Nd+3	0.0283(74)	10.3(41)
O	8	0.25000	0.25000	0.25000	O-2	1.262(14)	3.04(14)

4.3. (U_{0,91}Nd_{0,09})O₂-2010.

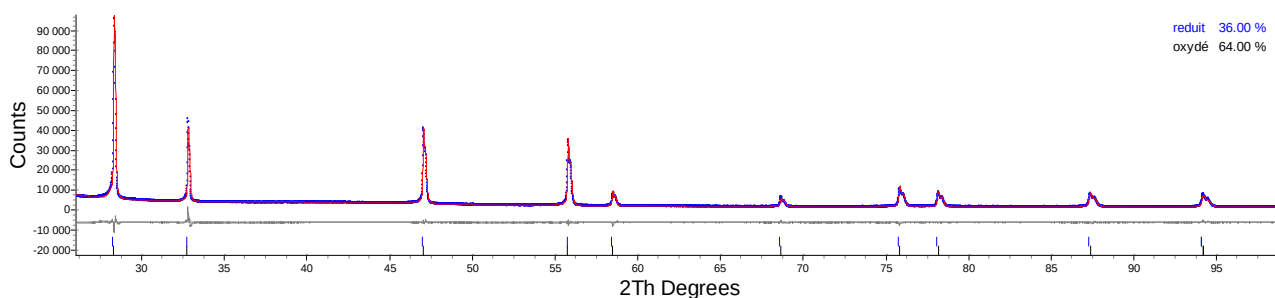


Figure 21 : Diffractogramme de l'échantillon (U_{0,81}Nd_{0,09})O₂-2010.

Résultats de l'affinement Rietveld:

R-Values

Rexp : 1.75 Rwp : 4.27 Rp : 3.26 GOF : 2.44

Rexp` : 0.05 Rwp` : 0.12 Rp` : 0.10 DW : 0.37

Quantitative Analysis - Rietveld

Phase 1 : "Phase B" 36.00(46) %

Phase 2 : "Phase A" 64.00(46) %

Background

One on X 5700000(1200000)

Chebyshev polynomial, Coefficient 0 -149000(36000)

1 138000(37000)

2 -58000(18000)

3 20300(8500)

4 -4600(3800)

5 -600(1500)

6 1310(540)

7 -620(150)

8 118(29)

Instrument

Primary radius (mm) 217.5

Secondary radius (mm)	217.5
Linear PSD 2Th angular range (°)	3.349587
FDS angle (°)	0.3898684
Beam spill, sample length (mm)	7.313162
Intensity corrected	
Full Axial Convolution	
Filament length (mm)	12.93741
Sample length (mm)	14.80468
Receiving Slit length (mm)	12.62913
Primary Sollers (°)	2.826531
Secondary Sollers (°)	2.813328
Tube_Tails	
Source Width (mm)	0.07980853
Z1 (mm)	-0.9390477
Z2 (mm)	1.269622
Fraction	0.002110952
Additional convolutions	
Hat, 1/Cos(Th)	0.007124505
Lorentzian, Tan(Th)	0.002762599
Hat, Tan(Th)	0.004113137
Gaussian, Tan(Th)	0.00330717
Circles, 1/Cos(Th)	0.009111757

Corrections

Zero error	0.014(26)
Specimen displacement	-0.179(46)
LP Factor	90
Surface Roughness Pitschke et al	0.006(12)
Absorption (1/cm)	68.0(35)
Sample Thickness (mm)	8(14000000)
Intensity correction applied	

Miscellaneous

Excluded Regions	
Start/Finish	0 26

Phase B

Phase name	Phase B
R-Bragg	2.813
Spacegroup	225
Scale	0.000594(11)
Cell Mass	988.4(44)
Cell Volume (Å ³)	163.528(35)
Wt% - Rietveld	36.00(46)
Crystallite Size	
Cry size Lorentzian (nm)	3600(1600)
Strain	
Strain L	0.0008(28)
Crystal Linear Absorption Coeff. (1/cm)	2899.29(63)
Crystal Density (g/cm ³)	10.0368(22)
PVII peak type	
FWHM = a + b/Cos(Th) + c Tan(Th)	
a	0.003(30)
b	0.002(34)
c	0.042(17)
Exponent m = 0.6+ma+mb/Cos(Th)+mc/Tan(Th)	
ma	20(730)
mb	5(500)
mc	0(76)
Lattice parameters	
a (Å)	5.46845(39)

Site	Np	x	y	z	Atom	Occ	Beq
U	4	0.00000	0.00000	0.00000	U+4	0.858(12)	3.64(21)
Nd	4	0.00000	0.00000	0.00000	Nd+3	0.142(12)	0.00(93)
O	8	0.25000	0.25000	0.25000	O-2	0.7012	19.99

Phase A

Phase name Phase A 1.028
 Spacegroup 225
 Scale 0.0009652(62)
 Cell Mass 1083.0(95)
 Cell Volume (Å³) 163.126(39)
 Wt% - Rietveld 64.00(46)
 Crystallite Size
 Cry size Lorentzian (nm) 155.5(48)
 Strain
 Strain L 0.0242(39)
 Crystal Linear Absorption Coeff. (1/cm) 2952.93(71)
 Crystal Density (g/cm³) 11.0245(26)
 PVII peak type
 FWHM = a + b/Cos(Th) + c Tan(Th)
 a 0.000(18)
 b 0.000(20)
 c 0.0754(92)
 Exponent m = 0.6+ma+mb/Cos(Th)+mc/Tan(Th)
 ma 0.0(45)
 mb 0.3(25)
 mc 1.7(12)
 Lattice parameters
 a (Å) 5.46396(43)

Site	Np	x	y	z	Atom	Occ	Beq
U	4	0.00000	0.00000	0.00000	U+4	0.921(25)	0.80(12)
Nd	4	0.00000	0.00000	0.00000	Nd+3	0.079(25)	20(16)
O	8	0.25000	0.25000	0.25000	O-2	1.254(17)	1.05(15)

4.4. (U_{0,91}Nd_{0,09})O₂-2013

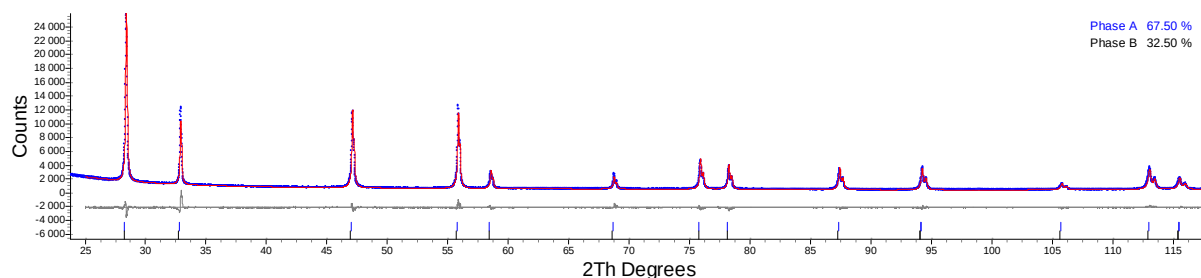


Figure 22 : Diffractogramme de l'échantillon (U_{0,81}Nd_{0,09})O₂-2013

Résultats de l'affinement Rietveld:

R-Values

Rexp : 3.26 Rwp : 5.30 Rp : 3.95 GOF : 1.63
 Rexp` : 0.02 Rwp` : 0.04 Rp` : 0.03 DW : 0.78

Quantitative Analysis - Rietveld

Phase 1 : "Phase A" 67.50(34) %
Phase 2 : "Phase B" 32.50(34) %

Background

One on X 7000000(22000000)
Chebychev polynomial, Coefficient 0 -130000(400000)
1 100000(300000)
2 -40000(110000)
3 13000(41000)
4 -5000(15000)
5 1800(5800)
6 -700(2200)
7 250(800)
8 -90(300)
9 40(110)
10 -14(41)
11 5(15)
12 0.3(53)
13 6.5(19)

Instrument

Primary radius (mm) 217.5
Secondary radius (mm) 217.5
Linear PSD 2Th angular range (°) 3.348493
FDS angle (°) 0.3909358
Beam spill, sample length (mm) 7.395901
Intensity corrected
Full Axial Convolution
Filament length (mm) 12.33728
Sample length (mm) 15.16262
Receiving Slit length (mm) 12.06067
Primary Sollers (°) 2.870584
Secondary Sollers (°) 2.880798
Tube_Tails
Source Width (mm) 0.08237456
Z1 (mm) -0.9573668
Z2 (mm) 1.221476
Fraction 0.002416695
Additional convolutions
Hat, 1/Cos(Th) 0.008236279
Lorentzian, Tan(Th) 0.003067187
Hat, Tan(Th) 0.005133812
Gaussian, Tan(Th) 0.002041514
Circles, 1/Cos(Th) 0.003174441

Corrections

Zero error 0.007(27)
Specimen displacement -0.294(48)
LP Factor 90
Surface Roughness Suortti 1(1800)
Absorption (1/cm) 83.0(75)
Sample Thickness (mm) 1(520000)

Miscellaneous

Convolution Steps 7
Start X 25
Finish X 120
Excluded Regions
Start/Finish 0 0

Start/Finish 0 0
Start/Finish 0 0

Structure 1

Phase name Phase A
R-Bragg 3.295
Spacegroup 225
Scale 0.0003398(17)
Cell Mass 1056.1(34)
Cell Volume (Å³) 163.241(38)
Wt% - Rietveld 67.50(34)
Crystallite Size
 Cry size Lorentzian (nm) 311(15)
Strain
 Strain L 0.0328(19)
Crystal Linear Absorption Coeff. (1/cm) 2956.37(68)
Crystal Density (g/cm³) 10.7433(25)
Additional convolutions
 Gaussian, Constant 0.05284(80)
PVII peak type
 FWHM = a + b/Cos(Th) + c Tan(Th)
 a 0.0001(49)
 b 0.0084(56)
 c 0.0175(32)
 Exponent m = 0.6+ma+mb/Cos(Th)+mc/Tan(Th)
 ma 0.19(13)
 mb 0.329(86)
 mc 0.056(18)
Lattice parameters
 a (Å) 5.46524(42)

Site	Np	x	y	z	Atom	Occ	Beq
U	4	0.000000	0.000000	0.000000	U+4	0.9361(91)	0.632(20)
Nd	4	0.000000	0.000000	0.000000	Nd+3	0.0639(91)	8.6(33)
O	8	0.250000	0.250000	0.250000	O-2	1	6.70(21)

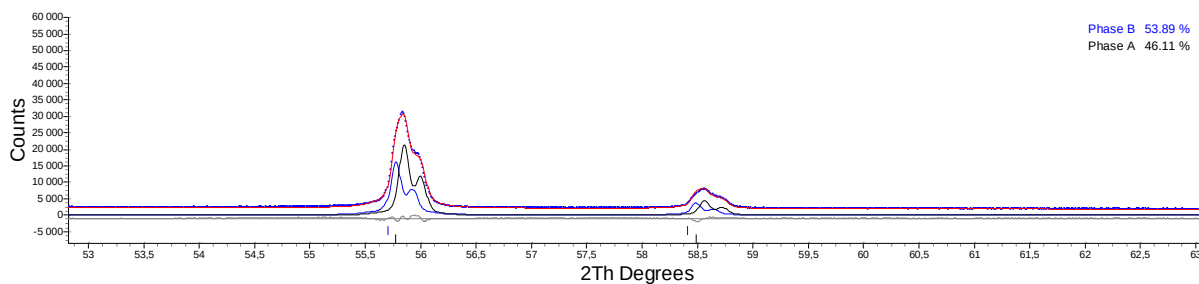
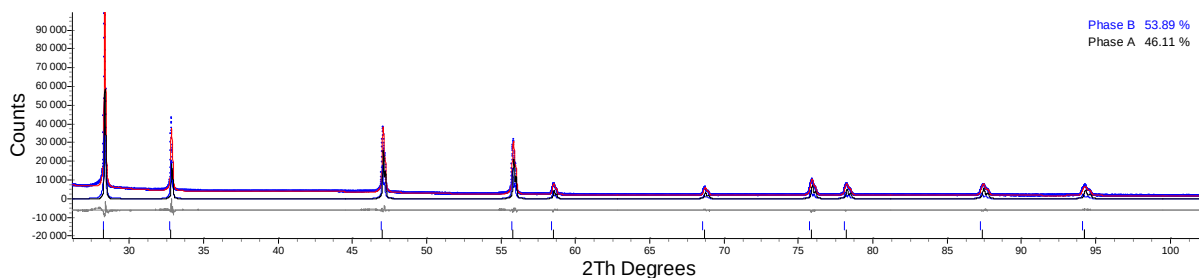
Structure 2

Phase name Phase B
R-Bragg 1.313
Spacegroup 225
Scale 0.0001634(24)
Cell Mass 1055.5(18)
Cell Volume (Å³) 163.560(37)
Wt% - Rietveld 32.50(34)
Crystallite Size
 Cry size Lorentzian (nm) 0(460000)
Strain
 Strain L 0.008(46)
Crystal Linear Absorption Coeff. (1/cm) 2901.27(66)
Crystal Density (g/cm³) 10.7156(24)
Additional convolutions
 Gaussian, Constant 0.0(80)
PVII peak type
 FWHM = a + b/Cos(Th) + c Tan(Th)
 a 0.113(22)
 b 0.017(26)
 c 0.000(16)
 Exponent m = 0.6+ma+mb/Cos(Th)+mc/Tan(Th)
 ma 0.019(57)
 mb 0.152(39)

mc 0.0282(68)
 Lattice parameters
 a (Å) 5.46881(41)

Site	Np	x	y	z	Atom	Occ	Beq
U	4	0.00000	0.00000	0.00000	U+4	0.8477(48)	0.004(31)
Nd	4	0.00000	0.00000	0.00000	Nd+3	0.1523(48)	19.4(21)
O	8	0.25000	0.25000	0.25000	O-2	1.254(27)	0.01(19)

4.5. (U_{0.87}Nd_{0.13})O₂-2010.



Résultats de l'affinement Rietveld:

R-Values

Rexp : 1.76 Rwp : 4.00 Rp : 2.91 GOF : 2.28
 Rexp` : 0.06 Rwp` : 0.14 Rp` : 0.11 DW : 0.43

Quantitative Analysis - Rietveld

Phase 1 : "Phase B" 53.89(93) %
 Phase 2 : "Phase A" 46.11(93) %

Background

One on X 5000000(85000000)
 Chebychev polynomial, Coefficient 0 -100000(2100000)
 1 200000(1900000)
 2 -100000(870000)
 3 60000(390000)
 4 -50000(170000)
 5 33000(76000)
 6 -23000(33000)
 7 15000(13000)
 8 -9400(5300)
 9 5100(1900)
 10 -2260(620)
 11 770(160)
 12 -133(29)

Instrument

Primary radius (mm)	217.5
Secondary radius (mm)	217.5
Linear PSD 2Th angular range (°)	3.348493
FDS angle (°)	0.3909358
Beam spill, sample length (mm)	7.395901
Intensity corrected	
Full Axial Convolution	
Filament length (mm)	12.33728
Sample length (mm)	15.16262
Receiving Slit length (mm)	12.06067
Primary Sollers (°)	2.870584
Secondary Sollers (°)	2.880798
Tube_Tails	
Source Width (mm)	0.08237456
Z1 (mm)	-0.9573668
Z2 (mm)	1.221476
Fraction	0.002416695
Additional convolutions	
Hat, 1/Cos(Th)	0.0001
Lorentzian, Tan(Th)	0.0001
Hat, Tan(Th)	0.134733
Gaussian, Tan(Th)	0.0001
Circles, 1/Cos(Th)	0.03586786

Corrections

Zero error	0.0005(58)
Specimen displacement	-0.154(10)
LP Factor	90
Surface Roughness Pitschke et al	0.0279(42)
Absorption (1/cm)	500(310)
Sample Thickness (mm)	7.3(25)
Intensity correction applied	

Miscellaneous

Excluded Regions	
Start/Finish	0 26

Structure 1

Phase name	Phase B
R-Bragg	1.763
Spacegroup	225
Scale	0.000908(31)
Cell Mass	939.2(53)
Cell Volume (Å ³)	163.534(75)
Wt% - Rietveld	53.89(93)
Crystallite Size	
Cry size Lorentzian (nm)	311(15)
Strain	
Strain L	0.0185(33)
e0	0.00463(83)
Crystal Linear Absorption Coeff. (1/cm)	2855(19)
Crystal Density (g/cm ³)	9.536(54)
PVII peak type	
FWHM = a + b/Cos(Th) + c Tan(Th)	
a	0.0008(79)
b	0.0007(86)
c	0.0039(39)
Exponent m = 0.6+ma+mb/Cos(Th)+mc/Tan(Th)	
ma	0.000(72)

mb 0.051(53)
 mc 0.0001(78)
 Lattice parameters
 a (Å) 5.46851(83)

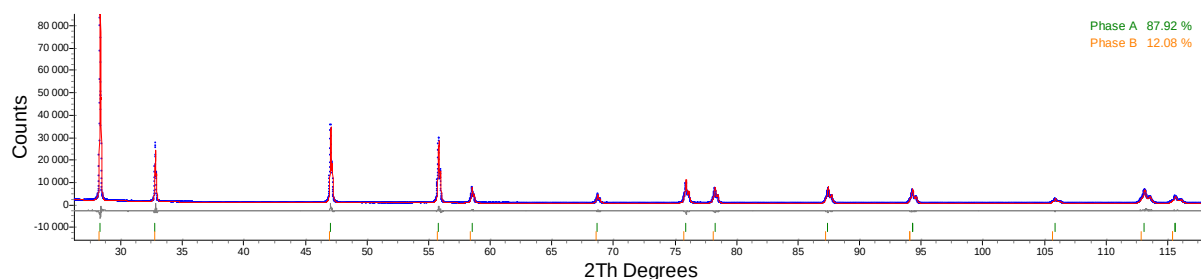
Site	Np	x	y	z	Atom	Occ	Beq
U	4	0.00000	0.00000	0.00000	U+4	0.789(13)	1.900(36)
Nd	4	0.00000	0.00000	0.00000	Nd+3	0.211(13)	8.9(16)
O	8	0.25000	0.25000	0.25000	O-2	0.518(19)	0.00(42)

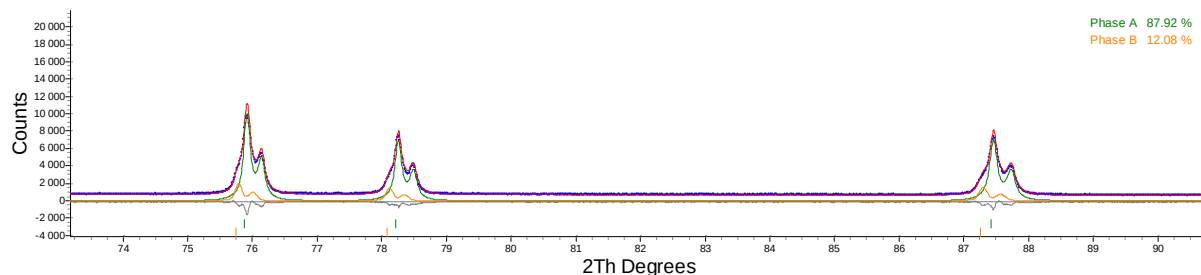
Structure 2

Phase name Phase A
 R-Bragg 1.297
 Spacegroup 225
 Scale 0.000692(11)
 Cell Mass 1058.6(40)
 Cell Volume (Å³) 162.941(74)
 Wt% - Rietveld 46.11(93)
 Crystallite Size
 Cry size Lorentzian (nm) 9000(4600)
 Strain
 Strain L 0.0819(28)
 e0 0.02048(70)
 Crystal Linear Absorption Coeff. (1/cm) 2941(14)
 Crystal Density (g/cm³) 10.788(41)
 PVII peak type
 FWHM = a + b/Cos(Th) + c Tan(Th)
 a 0.000(22)
 b 0.000(23)
 c 0.0329(94)
 Exponent m = 0.6+ma+mb/Cos(Th)+mc/Tan(Th)
 ma 0.0(27)
 mb 0.4(14)
 mc 0.79(87)
 Lattice parameters
 a (Å) 5.46189(83)

Site	Np	x	y	z	Atom	Occ	Beq
U	4	0.00000	0.00000	0.00000	U+4	0.8979(78)	0.92(45)
Nd	4	0.00000	0.00000	0.00000	Nd+3	0.1021(78)	0.0(54)
O	8	0.25000	0.25000	0.25000	O-2	1.131(22)	0.69(20)

4.5. (U_{0.87}Nd_{0.13})O₂-2013





Résultats de l'affinement Rietveld:

R-Values

Rexp : 2.73 Rwp : 5.28 Rp : 4.19 GOF : 1.93
Rexp` : 0.03 Rwp` : 0.05 Rp` : 0.05 DW : 0.57

Quantitative Analysis - Rietveld

Phase 1 : "Phase A" 87.92(23) %
Phase 2 : "Phase B" 12.08(23) %

Background

One on X 7000000(15000000)
Chebychev polynomial, Coefficient 0 -130000(280000)
1 90000(200000)
2 -34000(74000)
3 12000(27000)
4 -4500(9800)
5 1600(3600)
6 -600(1300)
7 210(470)
8 -100(170)
9 50(63)
10 -26(23)
11 8.3(77)
12 -0.8(27)

Instrument

Primary radius (mm) 217.5
Secondary radius (mm) 217.5
Linear PSD 2Th angular range (°) 3.348493
FDS angle (°) 0.3909358
Beam spill, sample length (mm) 7.395901
Intensity corrected
Full Axial Convolution
Filament length (mm) 12.33728
Sample length (mm) 15.16262
Receiving Slit length (mm) 12.06067
Primary Sollers (°) 2.870584
Secondary Sollers (°) 2.880798
Tube_Tails
Source Width (mm) 0.08237456
Z1 (mm) -0.9573668
Z2 (mm) 1.221476
Fraction 0.002416695
Additional convolutions
Hat, 1/Cos(Th) 0.008236279
Lorentzian, Tan(Th) 0.003067187
Hat, Tan(Th) 0.005133812
Gaussian, Tan(Th) 0.002041514

Circles, 1/Cos(Th) 0.003174441

Corrections

Zero error 0.025(18)
 Specimen displacement -0.071(31)
 LP Factor 90
 Surface Roughness Pitschke et al 0.0317(36)
 Absorption (1/cm) 75.53(81)
 Sample Thickness (mm) 8(3600000)
 Intensity correction applied

Miscellaneous

Convolution Steps 7
 Start X 26
 Finish X 120
 Excluded Regions
 Start/Finish 0 0
 Start/Finish 0 0
 Start/Finish 0 0

FCC A

Phase name Phase A
 R-Bragg 3.370
 Spacegroup 225
 Scale 0.0008592(30)
 Cell Mass 1035.8(25)
 Cell Volume (Å³) 162.864(25)
 Wt% - Rietveld 87.92(23)
 Crystallite Size
 Cry size Lorentzian (nm) 10000(3300)
 Strain
 Strain L 0.03195(74)
 e0 0.00798(19)
 Crystal Linear Absorption Coeff. (1/cm) 2930.37(45)
 Crystal Density (g/cm³) 10.5614(16)
 Preferred Orientation Spherical Harmonics
 Order 4
 k00 1
 k41 -0.1437206
 PVII peak type
 FWHM = a + b/Cos(Th) + c Tan(Th)
 a 0.0001(26)
 b 0.0001(29)
 c 0.0462(16)
 Exponent m = 0.6+ma+mb/Cos(Th)+mc/Tan(Th)
 ma 0.070(33)
 mb 0.270(22)
 mc 0.0456(42)
 Lattice parameters
 a (Å) 5.46103(28)

Site	Np	x	y	z	Atom	Occ	Beq
U	4	0.00000	0.00000	0.00000	U+4	0.8820(67)	0.5127(83)
O	8	0.25000	0.25000	0.25000	O-2	1	2.101(78)
Nd	4	0.00000	0.00000	0.00000	Nd+3	0.1180(67)	10.6(11)

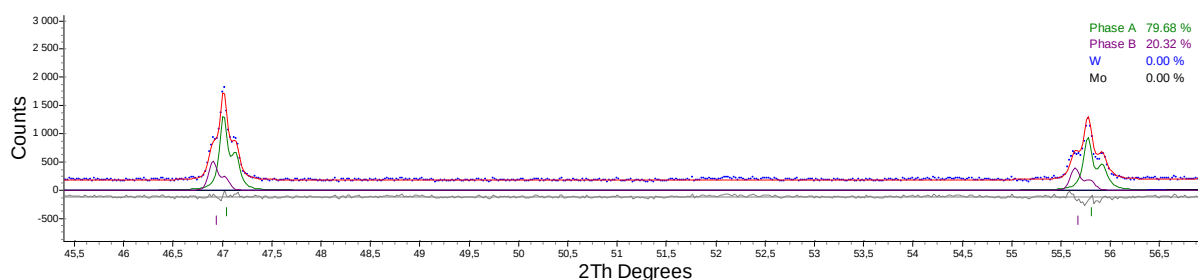
FCC B

Phase name Phase B
 R-Bragg 4.612
 Spacegroup 225

Scale 0.0001217(26)
 Cell Mass 1000(12)
 Cell Volume (Å³) 163.579(26)
 Wt% - Rietveld 12.08(23)
 Crystallite Size
 Cry size Lorentzian (nm) 9000(13000)
 Strain
 Strain L 0.0278(30)
 e0 0.00694(76)
 Crystal Linear Absorption Coeff. (1/cm) 2860.72(45)
 Crystal Density (g/cm³) 10.1549(16)
 Preferred Orientation Spherical Harmonics
 Order 4
 k00 1
 k41 -0.0769284
 PVII peak type
 FWHM = a + b/Cos(Th) + c Tan(Th)
 a 0.003(16)
 b 0.003(18)
 c 0.053(11)
 Exponent m = 0.6+ma+mb/Cos(Th)+mc/Tan(Th)
 ma 20(520)
 mb 5(280)
 mc 5(120)
 Lattice parameters
 a (Å) 5.46901(28)

Site	Np	x	y	z	Atom	Occ	Beq
O	8	0.25000	0.25000	0.25000	O-2	1.000(91)	0.82(29)
Nd	4	0.00000	0.00000	0.00000	Nd+3	0.213(31)	0(20)
U	4	0.00000	0.00000	0.00000	U+4	0.787(31)	0.0(32)

4.1. (U_{0,73}Nd_{0,27})O₂-2013- RÉDUIT



Résultats de l'affinement Rietveld:

R-Values

Rexp : 6.62 Rwp : 9.41 Rp : 7.22 GOF : 1.42
 Rexp` : 17.42    Rwp` : 24.74 Rp` : 29.02 DW : 0.98

Quantitative Analysis - Rietveld

Phase 1 : "Phase A" 79.7(24) %
 Phase 2 : W 0.000 %
 Phase 3 : Mo 0.000 %
 Phase 4 : "Phase B" 20.3(24) %

Background

One on X 0(7500000)
 Chebychev polynomial, Coefficient 0 0(130000)
 1 0(100000)
 2 0(42000)
 3 0(17000)
 4 0(6900)
 5 0(2800)
 6 0(1100)
 7 1(450)
 8 0(180)
 9 -1(68)
 10 -1(25)
 11 -0.1(85)
 12 -0.3(27)

Instrument

Primary radius (mm) 250
 Secondary radius (mm) 250
 Linear PSD 2Th angular range (°) 3
 FDS angle (°) 0.3
 Full Axial Convolution
 Filament length (mm) 12
 Sample length (mm) 15
 Receiving Slit length (mm) 12
 Primary Sollers (°) 2.5
 Secondary Sollers (°) 2.5

Corrections

Zero error -0.0001(50)
 Specimen displacement 0.064(10)
 LP Factor 90
 Surface Roughness Suortti 0.86(14)
 Absorption (1/cm) 145(36)
 Sample Thickness (mm) 2(88000000)
 Intensity correction applied

Miscellaneous

Excluded Regions
 Start/Finish 57.8 59.2
 Start/Finish 86 89
 Start/Finish 114 117
 Start/Finish 0 30
 Start/Finish 0 0
 Start/Finish 0 0
 Start/Finish 0 0

FCC A

Phase name Phase A
 R-Bragg 64.175
 Spacegroup 225
 Scale 0.0000637(93)
 Cell Mass 983(45)
 Cell Volume (Å³) 162.6993(69)
 Wt% - Rietveld 79.7(24)
 Crystallite Size
 Cry size Lorentzian (nm) 10000(68000)
 Strain
 Strain L 0.015(14)
 Crystal Linear Absorption Coeff. (1/cm) 2860(140)
 Crystal Density (g/cm³) 10.03(45)
 PVII peak type

FWHM = a + b/Cos(Th) + c Tan(Th)
 a 0.003(22)
 b 0.000(26)
 c 0.059(16)
 Exponent m = 0.6+ma+mb/Cos(Th)+mc/Tan(Th)
 ma 0.00(29)
 mb 0.13(18)
 mc 0.127(56)
 Lattice parameters
 a (Å) 5.459194(77)

Site	Np	x	y	z	Atom	Occ	Beq
U	4	0.000000	0.000000	0.000000	U+4	0.77(12)	6.3(15)
Nd	4	0.000000	0.000000	0.000000	Nd+3	0.23(12)	-3.3(14)
O	8	0.250000	0.250000	0.250000	O-2	0.930(58)	0.41(76)

FCC B

Phase name Phase B
 R-Bragg 56.652
 Spacegroup 225
 Scale 0.00001697(38)
 Cell Mass 934(14)
 Cell Volume (Å^3) 163.7667(82)
 Wt% - Rietveld 20.3(24)
 Crystallite Size
 Cry size Lorentzian (nm) 10000(140000)
 Strain
 Strain L 0.019(27)
 Crystal Linear Absorption Coeff. (1/cm) 2750.73(14)
 Crystal Density (g/cm^3) 9.47547(47)
 PVII peak type
 FWHM = a + b/Cos(Th) + c Tan(Th)
 a 0.006(54)
 b 0.002(63)
 c 0.069(37)
 Exponent m = 0.6+ma+mb/Cos(Th)+mc/Tan(Th)
 ma 0(13)
 mb 0.7(60)
 mc 1.7(41)
 Lattice parameters
 a (Å) 5.471106(91)

Site	Np	x	y	z	Atom	Occ	Beq
U	4	0.000000	0.000000	0.000000	U+4	0.609(36)	2.15(65)
Nd	4	0.000000	0.000000	0.000000	Nd+3	0.391(36)	0.00(94)
O	8	0.250000	0.250000	0.250000	O-2	1.01(12)	0.0(12)

hkl Phase - 2 Pawley method

Phase name W
 R-Bragg 3.085
 Spacegroup Im-3m
 Scale 4(16000000)
 Cell Mass 0.000
 Cell Volume (Å^3) 33.565(51)
 Wt% - Rietveld 0.000
 PV_TCHZ peak type
 U 1.732064
 V -0.2000442
 W 0.8791616

Z 0
X 0.2482341
Y 0
Lattice parameters
a (Å) 3.2257(16)

h	k	l	m	d	Th2	I
0	1	1	12	2.28095	39.47480	4.23(57)
0	0	2	6	1.61287	57.05672	1.0(12)
2	1	1	24	1.31691	71.59615	4.4(14)
0	2	2	12	1.14047	84.97346	0.0(22)
0	3	1	24	1.02007	98.07555	0.0(19)
2	2	2	8	0.93119	111.62772	4.6(25)
3	2	1	48	0.86212	126.63178	3.8(26)

hkl Phase - 3 Pawley method

Phase name Mo
R-Bragg 54.405
Spacegroup Im-3m
Scale 0(5500000)
Cell Mass 0.000
Cell Volume (Å^3) 31.4814(52)
Wt% - Rietveld 0.000
PV_TCHZ peak type
U 0.01634722
V -0.001587268
W 0.002333372
Z 0
X 0.1111839
Y 0
Lattice parameters
a (Å) 3.15756(17)

h	k	l	m	d	Th2	I
0	1	1	12	2.23273	40.36390	14.4(17)
0	0	2	6	1.57878	58.40624	28(39)
2	1	1	24	1.28907	73.39095	15.9(25)
0	2	2	12	1.11637	87.26101	0(120)
0	3	1	24	0.99851	100.96838	13.0(22)
2	2	2	8	0.91151	115.36103	11(67)
3	2	1	48	0.84389	131.78783	22.8(25)

ANNEXE 5 : LE MODELE IONIQUE POUR DETERMINATION DES CONODES.

5.1. LE MODELE IONIQUE DE COMPENSATION DE CHARGES.

Dans une structure CFC, c'est la valeur du paramètre de maille « a » qui caractérise le cristal.

Le paramètre de maille d'une fluorine est fonction de la fraction d'atomes d'uranium, oxygène et néodyme, avec une expression donnée par :

$$a = \frac{4}{\sqrt{3}} (\bar{r}_c + \bar{r}_a) = \frac{4}{\sqrt{3}} \left(\sum_i X_{c_i} r_{c_i} + \sum_i X_{a_i} r_{a_i} \right)$$

a = paramètre de maille

$\bar{r}_c + \bar{r}_a$ = distance anion cation

X_{c_i} = fraction du cation dans le réseau cationique

r_{c_i} = rayon ionique du cation

X_{a_i} = fraction de l'anion dans le réseau anionique

r_{a_i} = rayon ionique de l'anion.

Les valeurs du rayon impliquées dans le calcul du paramètre de maille pour l'(U,Nd)O₂ sont [Ohmichi, 1981] :

Ions	Rayon ionique (nm)
O ²⁻ (CN=4)	0.1368
U ⁴⁺ (CN=8)	0.1001
U ⁵⁺ (CN=8)	0.088
Nd ³⁺ (CN=8)	0.1109

Tableau 2

Lorsqu'un atome de Nd³⁺ vient s'incorporer au réseau par substitution d'un U⁴⁺, le système doit déclencher un mécanisme de compensation de charges pour que le réseau reste électriquement neutre. Trois mécanismes sont possibles dans le cas de l'(U_{1-y}Nd_y)O₂ :

a) Oxydation de l'U⁴⁺.

Si pour chaque atome de Nd³⁺ incorporé dans le réseau, un atome d'U⁴⁺ est oxydé à U⁵⁺, le système est compensé sans qu'il ait un changement de stœchiométrie du système.

b) Formation de lacunes d'oxygène.

Dans ce cas, le manque de charges positives produites par l'incorporation d'un cation Nd³⁺ est compensée par la « disparition » d'atomes d'oxygène, données par la formation de lacunes d'oxygène.

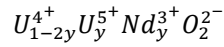
c) Oxydation de l'U⁴⁺ et formation de lacunes d'oxygène.

Ce dernier correspond au cas le plus complexe, où les deux phénomènes précédents sont présents en même temps.

Chacun de ces mécanismes a une influence différente sur l'évolution du paramètre de maille :

5.1.1. Oxydation de l' U^{4+} .

Dans ce cas, la formule chimique du système devient :



Si on développe l'équation 1 en fonction de cette formule chimique, on obtient :

$$a = \frac{4}{\sqrt{3}} \{ (1-2y)r_{U^{4+}} + yr_{U^{5+}} + yr_{Nd^{3+}} + r_{O^{2-}} \}$$

Et si on organise les termes de l'équation différemment, on peut observer la contribution de chaque ion à la valeur du paramètre de maille :

$$a = \underbrace{\frac{4}{\sqrt{3}} (1-2y)r_{U^{4+}}}_{\text{Contribution de l}'U^{4+}} + \underbrace{\frac{4}{\sqrt{3}} yr_{U^{5+}}}_{\text{Contribution de l}'U^{5+}} + \underbrace{\frac{4}{\sqrt{3}} yr_{Nd^{3+}}}_{\text{Contribution de l}'Nd^{3+}} + \underbrace{\frac{4}{\sqrt{3}} r_{O^{2-}}}_{\text{Contribution de l}'O^{2-}}$$

Si on met dans une graphique le paramètre « a » en fonction de la teneur en Nd « y », on obtient les graphiques de la Figure 23. On peut observer que pour ce type de mécanisme, il y aura une réduction des paramètres de maille avec la teneur en néodyme, qui est du non pas à l'incorporation du Nd^{3+} (qui a un rayon atomique supérieur à U^{4+}) mais à l'apparition de l'atome U^{5+} , qui a un rayon ionique assez nettement inférieur à celui de U^{4+} ou du Nd^{3+} . C'est pourquoi la présence de U^{5+} devient un phénomène important pour le système.

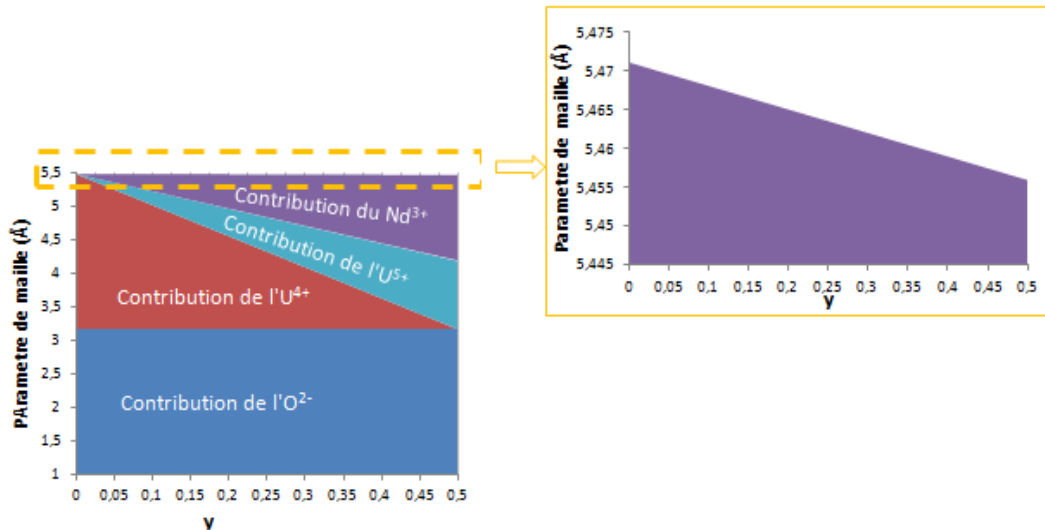
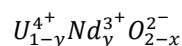


Figure 23 : Evolution du paramètre de maille en fonction de « y » pour un système compensé par l'oxydation de l' U^{5+} .

5.1.2. Formation de lacunes d'oxygène

Dans ce cas, la formule chimique du système peut être décrite comme :



Si on fait le balance des charges, il peut être déterminé que :

$$|4 + | * (1 - y) + |3 + | * y = |2 - | * (2 - x) \rightarrow \boxed{x = y/2}$$

En conséquence, pour un système dont la seule forme de compensation de charges sont les lacunes d'oxygène, le rapport x sur y est fixé et égal à 0,5.

Nous pouvons également appliquer l'équation 1 à ce cas. Mais il est nécessaire alors d'ajouter un nouveau terme à l'équation pour tenir compte de:

- Le numéro de coordination pour chaque cation change puis que le réseau anionique n'est pas rempli, et pour conséquence les rayons ioniques changent également,
- Une lacune d'oxygène occupe une « place » dans le réseau, et donc il faut considérer la lacune comme un atome contenant un certain rayon équivalent.

Ohmichi [Ohmichi, 1981], a ainsi obtenu une adaptation de l'équation 1 :

$$a = \frac{4}{\sqrt{3}}(\bar{r}_c + \bar{r}_a) = \frac{4}{\sqrt{3}}\left(\sum_i X_{c_i} r_{c_i} + \beta + \left(\frac{2-x}{2}\right) r_{O^{2-}} + \frac{x}{2} r_{O_{VA}}\right)$$

$\beta = \sum_i X_{c_i} \frac{\Delta r_{c_i}}{\Delta x} x$: Terme de correction du aux modifications issues des changements du numéro de coordination.

$r_{O_{VA}}$ = Terme de rayon équivalent de la lacune d'oxygène.

Ainsi, de la même façon que pour le cas précédent, nous pouvons écrire :

$$a = \underbrace{\frac{4}{\sqrt{3}}(1-y)r_{U^{4+}}}_{\text{Contribution de l'U}^{4+}} + \underbrace{\frac{4}{\sqrt{3}}yr_{Nd^{3+}}}_{\text{Contribution de Nd}^{3+}} + \underbrace{\frac{4}{\sqrt{3}}\left(\frac{2-x}{2}\right)r_{O^{2-}}}_{\text{Contribution de l'O}^{2-}} + \underbrace{\frac{4}{\sqrt{3}}\frac{x}{2}r_o^*}_{\text{Contribution de lacune}}$$

Contribution de l'U⁴⁺ Contribution de Nd³⁺ Contribution de l'O²⁻ Contribution de lacune

$$r_o^* = 2\beta + r_{O_{VA}} = 0.095 \text{ nm (adapté de Ohmichi pour le Nd [Ohmichi, 1981])}$$

Et comme on sait que $x=y/2$, on peut évaluer « a » en fonction de y. Nous déterminons que, au contraire du cas précédent, dans le cas d'un système compensé uniquement par la formation de lacunes d'oxygène, le paramètre de maille augment avec y. Ceci est dû l'apparition des lacunes, qui ont un rayon atomique aussi supérieur à celui de l'O²⁻.

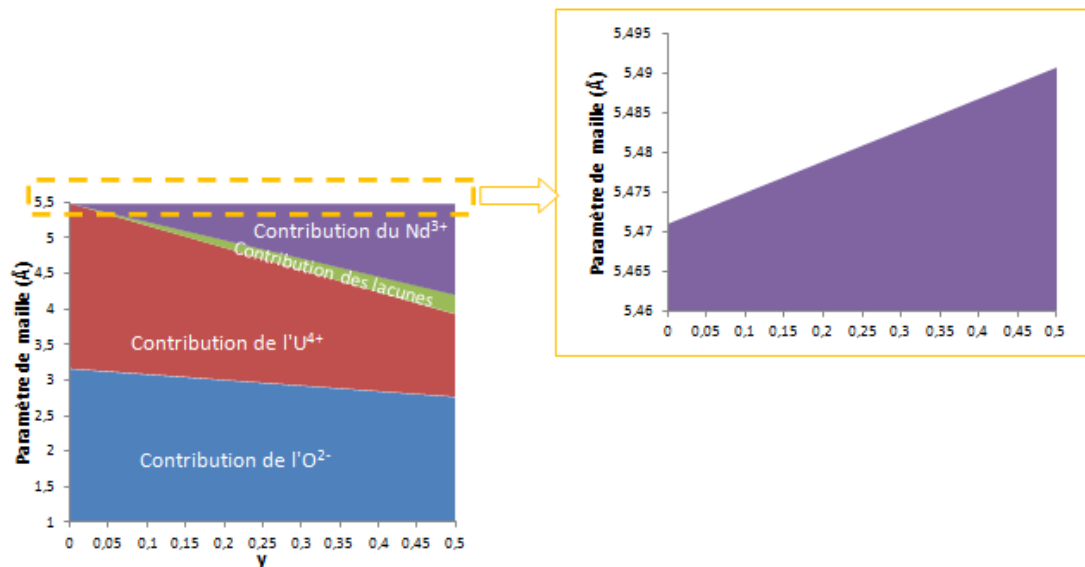
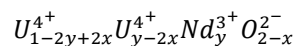


Figure 24 : Evolution du paramètre de maille en fonction de « y » pour un système compensé par la formation de lacunes d'oxygène.

5.3.3. Formation de lacunes d'oxygène et oxydation d' U^{5+} .

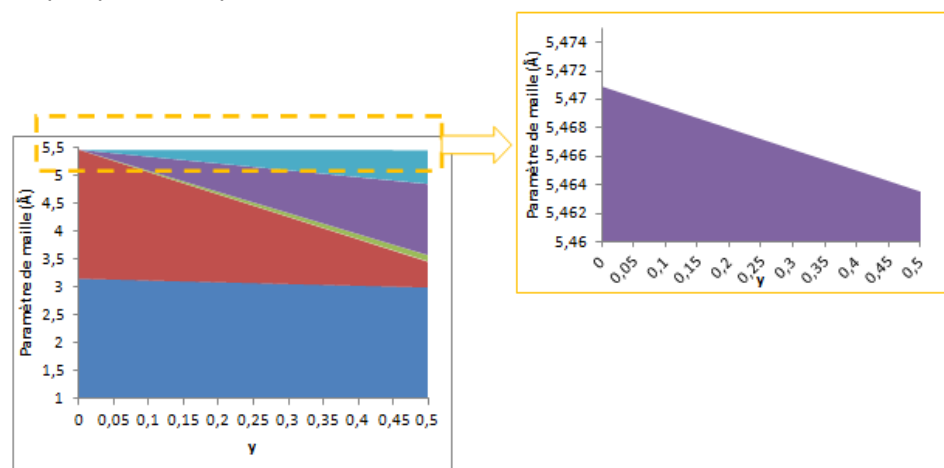
La formule chimique dans cette situation résulte d'une combinaison de deux précédentes :



Si on réalise le bilan de charges, on voit qu'il existe une indétermination entre x et y, le rapport x/y peut avoir différentes valeurs.

$$|4 + | * (1 - 2y - 2x) + |5 + | * (y - 2x) + |3 + | * y = |2 - | * (2 - x)$$

Pour pouvoir évaluer le changement du paramètre de maille avec la teneur en Nd il faut d'abord fixer une valeur de x/y. Voici quelques exemples :



- Si $x = 0.2 y$:

Figure 25 : Evolution du paramètre de maille en fonction de « y » pour un système compensé par la formation de lacunes d'oxygène et oxydation de l' U^{5+} si $x = 0.2 y$.

- Si $x = 0.4 y$:

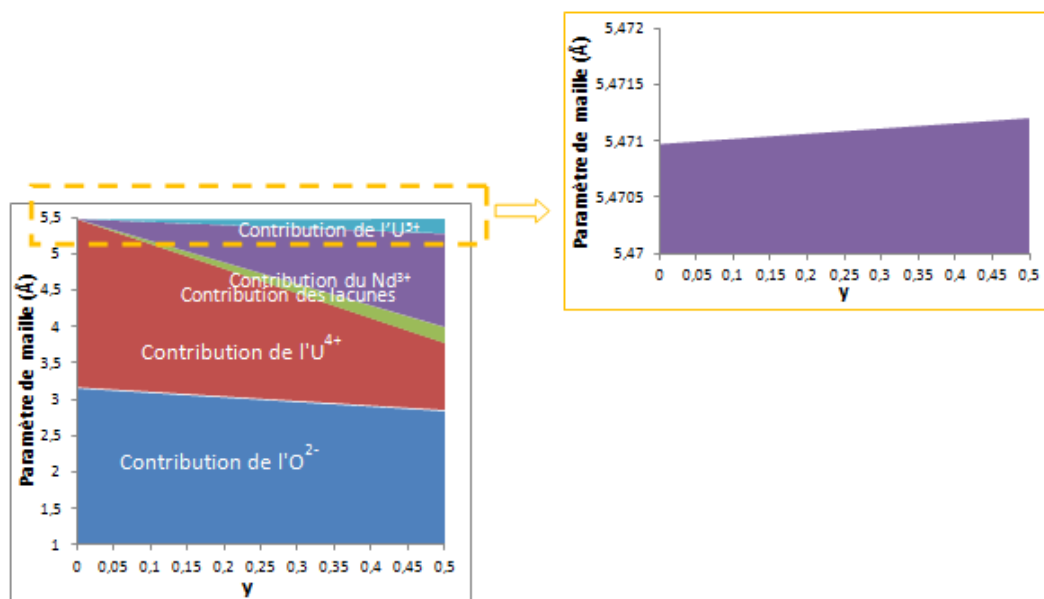


Figure 26 : Evolution du paramètre de maille en fonction de « y » pour un système compensé par la formation de lacunes d'oxygène et oxydation de l' U^{5+} si $x=0,4 y$.

C'est-à-dire que le paramètre de maille peut évoluer ou rester constant, en fonction du rapport y/x .

5.3.4. Synthèse

Les modèles ioniques et de compensation de charges présentés montrent que si l'on connaît la variation du paramètre de maille du matériau modèle en fonction de la teneur y , cela peut donner des informations importantes concernant la stœchiométrie du système.

Sur la Figure 27 on peut observer l'ensemble des évolutions possibles lors de différents rapports x/y , allant de $x=0$ (mécanisme 1) à $x=y/2$ (mécanisme 2), passant par des rapports x/y intermédiaires (mécanisme 3). Il peut être conclu que la valeur de la droite « a » vs « y », peut nous amener à estimer le rapport y/x . Sur la Figure 28, on voit explicitement la variation de cette pente en fonction du rapport y/x .

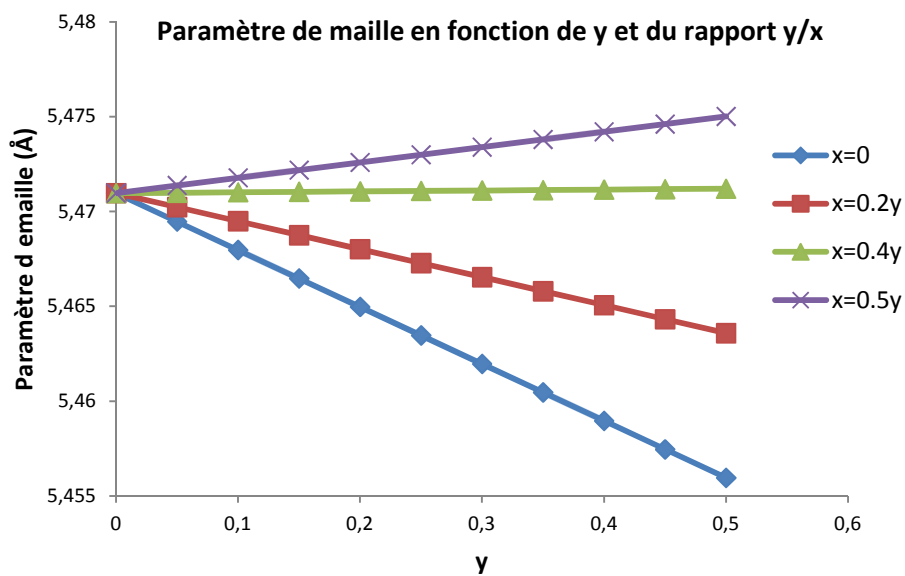


Figure 27 : Possibles évolutions du paramètre de maille en fonction de la teneur en Nd.

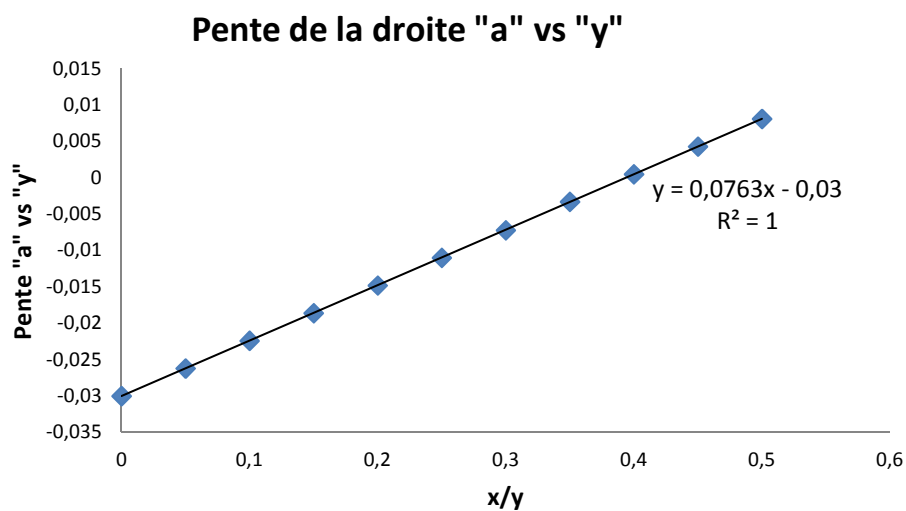


Figure 28 : Pente de la droite "a" vs "y"

ANNEXE 6 : LES FOURS MERARG ET DURANCE.

5.1. L'INSTALLATION DE TRAITEMENT THERMIQUE MERARG.

L'installation MERARG II a été implantée en cellule chaude du LECA (INB55 du CEA Cadarache), elle se compose d'un four à induction haute fréquence (HF) et de l'ensemble de ses équipements annexes. L'ensemble expérimental est présenté sur la Figure 29.

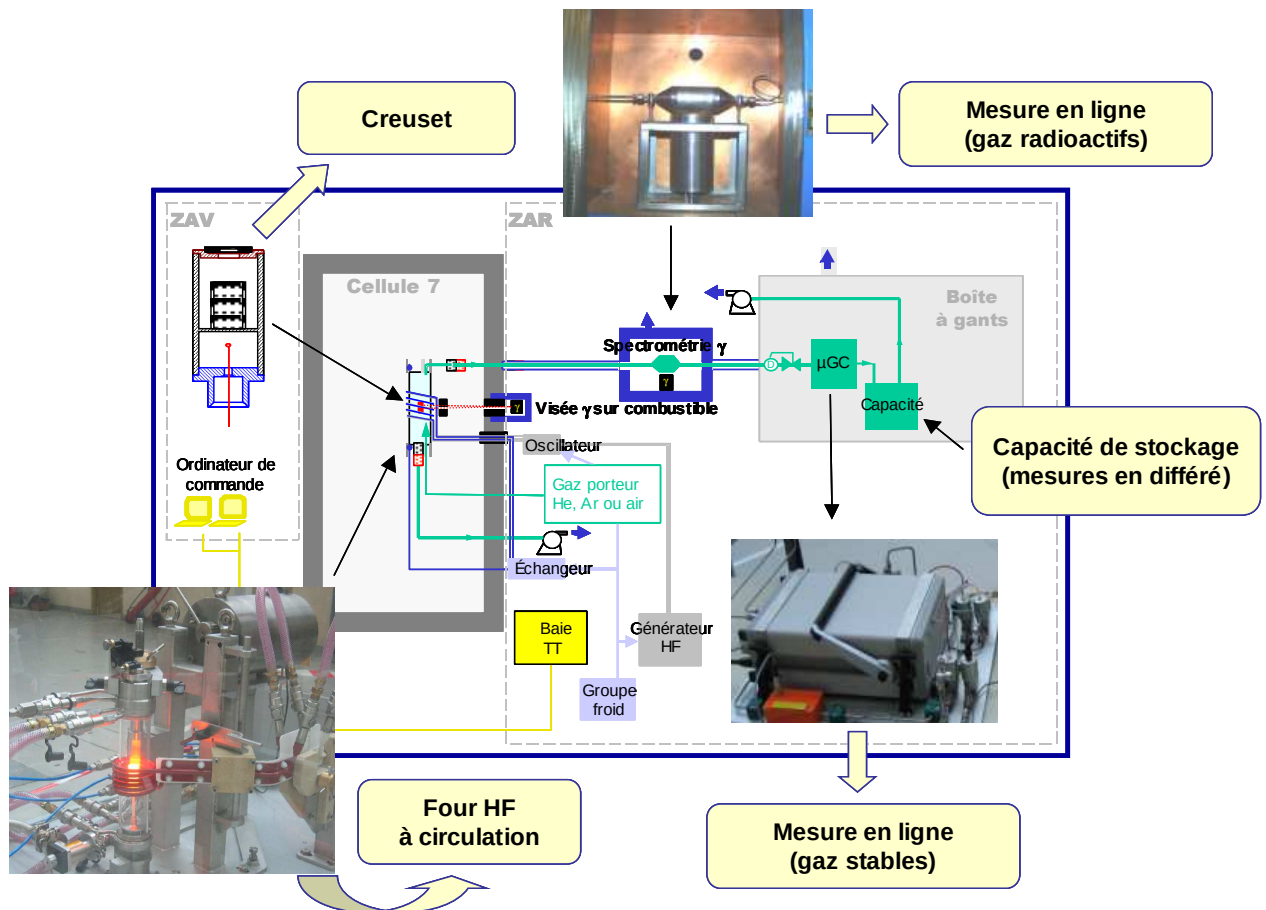


Figure 29 : Schéma du dispositif MERARG II

Le dispositif expérimental se compose de trois parties principales:

Le four de traitement thermique à proprement parler situé en cellule de haute activité. La pastille de combustible à caractériser (généralement avec sa gaine) est placée dans un creuset métallique. Celui-ci est formé de deux chambres et est positionné au centre de la spire à induction du four HF. Il fait donc également office de suscepteur vis-à-vis du chauffage HF. L'enceinte étanche du four est constituée par un tube en quartz à l'intérieur duquel est placé le creuset. Cette enceinte est balayée par circulation d'un gaz porteur (argon ou air sec) de faible débit (environ $60 \text{ cm}^3/\text{min}$).

Le détecteur de spectrométrie gamma. Lors de la montée en température, les gaz qui s'échappent du combustible chauffé sont entraînés par le gaz porteur et passent par deux filtres Poral en sortie de

four (rétention des produits de fission volatils et des aérosols). Les gaz relâchés sont ensuite conduits en zone arrière vers un poste de spectrométrie gamma mesurant leur activité en ligne.

Boîte à gants et μ -GC. Après leur passage devant la diode de comptage en ligne, les gaz sont redirigés vers une boîte à gants où ils sont, si cela est nécessaire pour la campagne envisagée, analysés par micro-chromatographie en phase gazeuse (μ -GC) et ensuite recueillis dans des capacités de 6, 12 ou 25 litres. A l'issue du traitement thermique, des prélèvements de gaz sont généralement effectués sur ces capacités pour des analyses en différé.

Sur la Figure 29 on peut observer le four en fonctionnement, dans son environnement. En premier plan on observe les bras mécaniques du télémanipulateur.

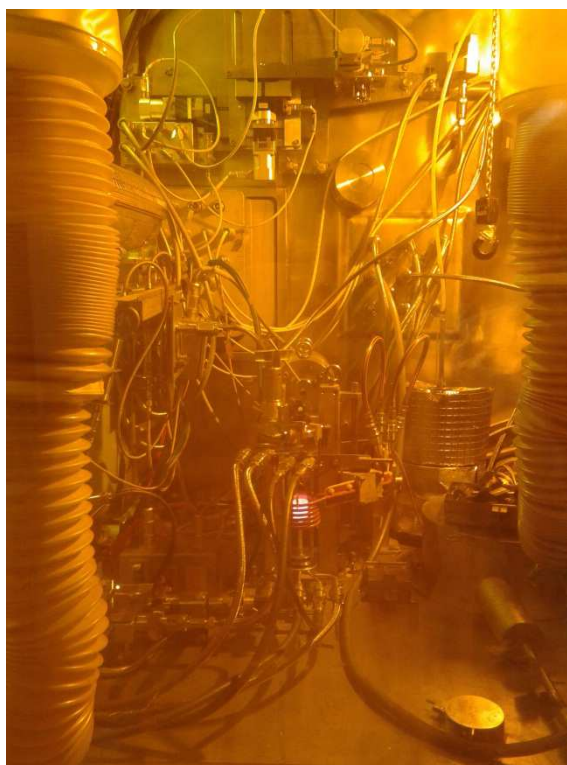


Figure 30 : Four MERARG dans la cellule blindée.

5.2. L'INSTALLATION DE TRAITEMENT THERMIQUE DURANCE.

Le four DURANCE reprend le principe général de chauffage par induction HF de la plate-forme MERARG. Il permet cependant d'être utilisé selon deux configurations différentes : une configuration de type « MERARG », avec les mêmes caractéristiques que le four précédente, c'est-à-dire un échauffement homogène de la pastille. Ou bien une deuxième configuration qui intègre un circuit de refroidissement extérieur et qui permet d'obtenir un gradient thermique de température dans l'échantillon (Figure 31).

Nous avons utilisé ce four dans sa première configuration.

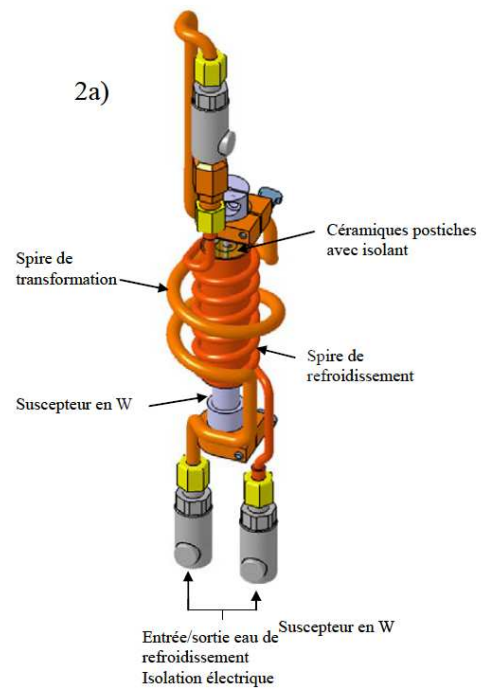


Figure 31 : Dispositif DURANCE permettant d'obtenir un gradient thermique de température dans la pastille.

ANNEXE 6 : RESULTATS DRX-LECA

Les diffractogrammes obtenus pour les 6 échantillons sont montrés sur les Figure 32 à Figure 37. On observe des diffractogrammes « propres » avec des raies bien définies et d'un bruit de fond acceptable, malgré la présence de l'irradiation qui génère une distorsion des pics (élargissement) et une augmentation du bruit de fond. Dans le Tableau 3 et la Figure 12, on observe les paramètres de maille de chacun des échantillons analysés.

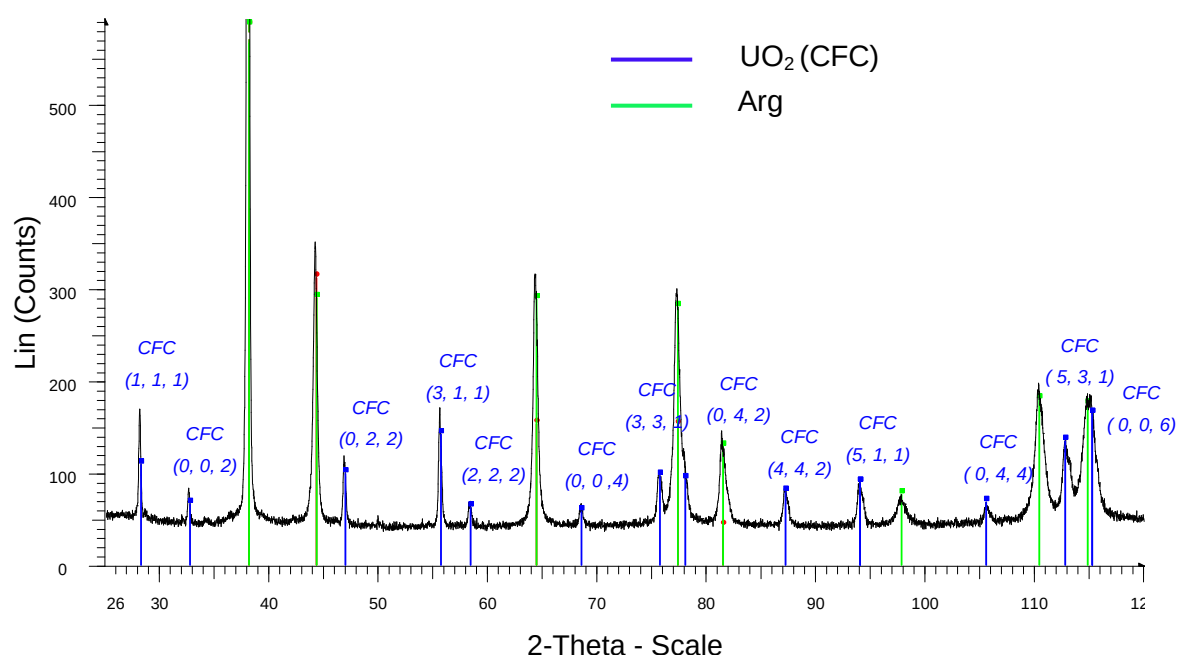


Figure 32 : Diffractogramme obtenu pour NFIR 75 Gw/t après TT sous Ar

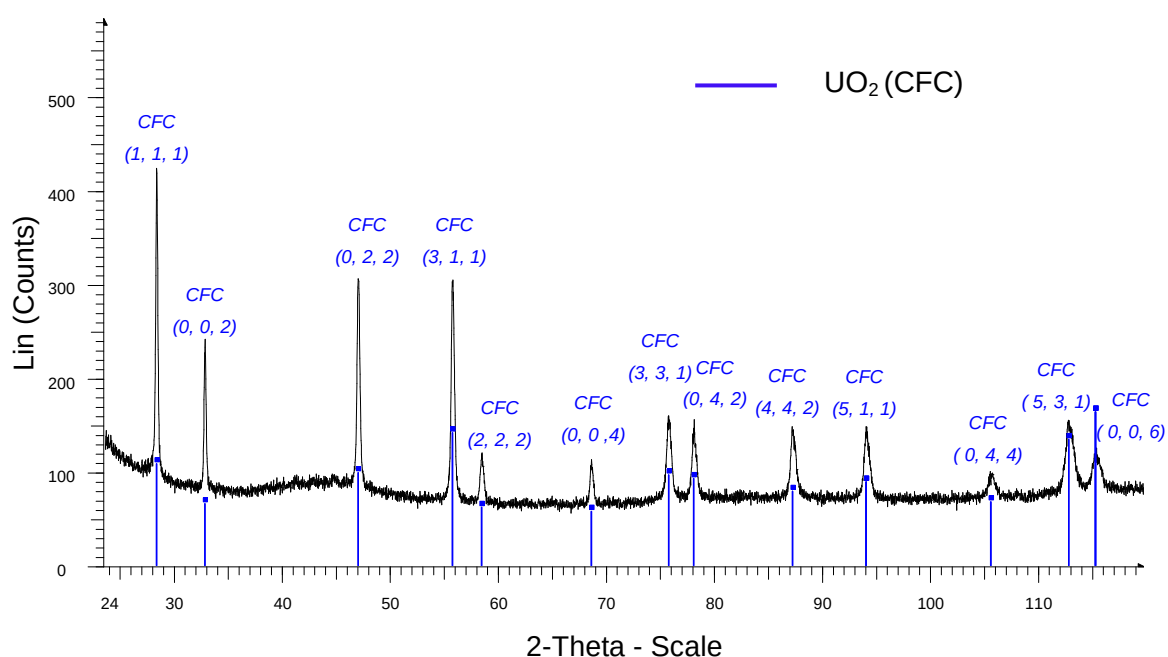


Figure 33: Diffractogramme obtenu pour NFIR 103 Gw/t avant TT

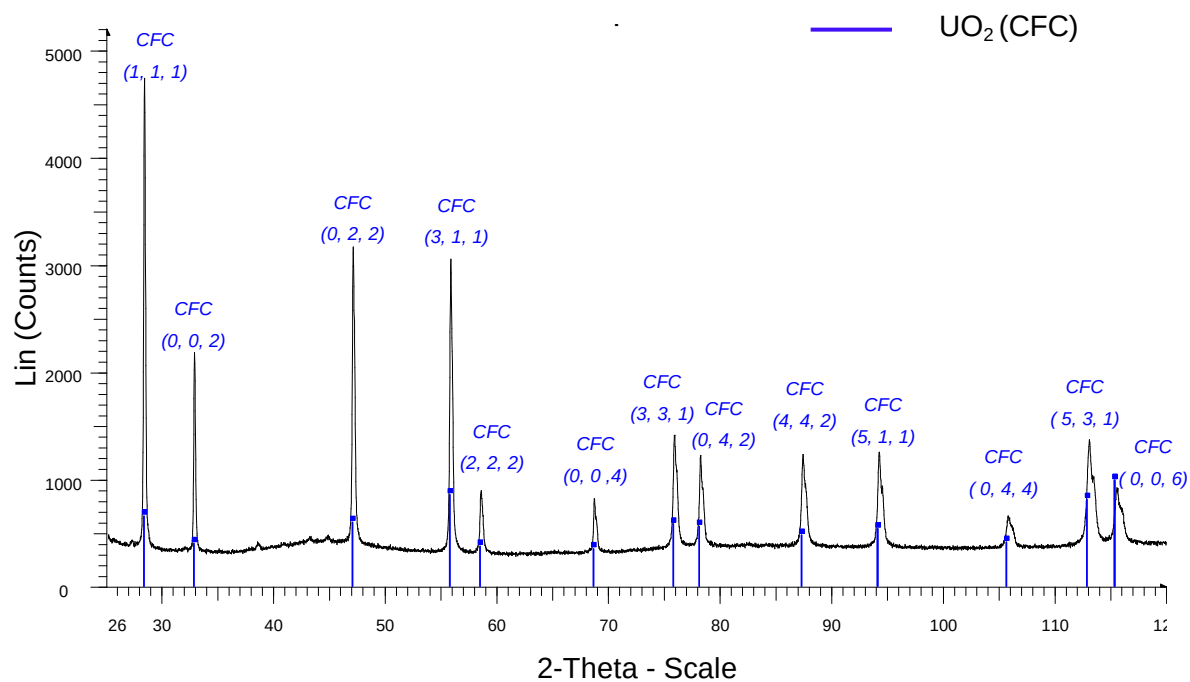


Figure 34 : Diffractogramme obtenu pour NFIR 100 Gw/t après TT sous Argon

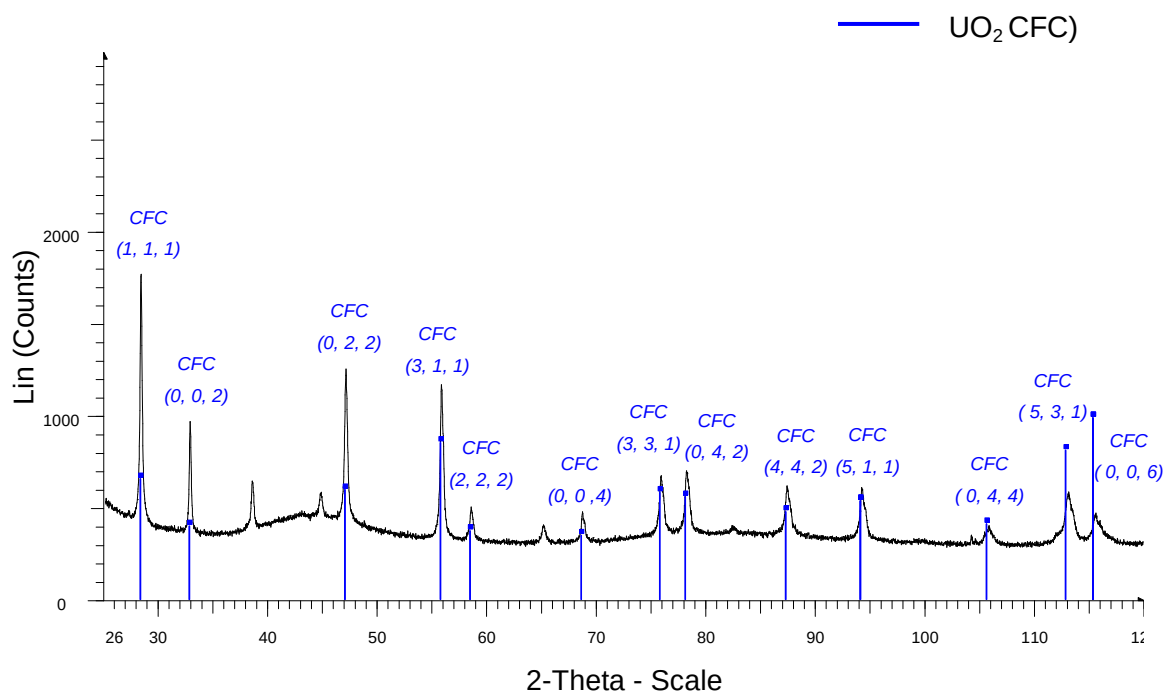


Figure 35 : Diffractogramme obtenu pour NFIR 100 Gw/t après TT sous Ar+ 2% H_2

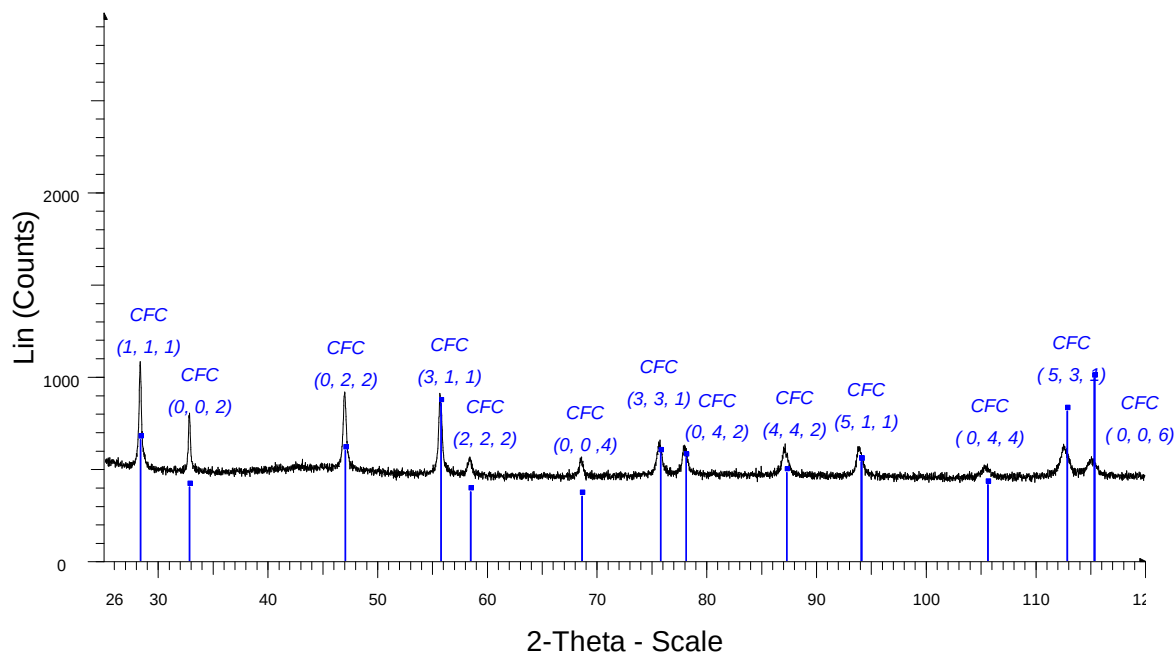


Figure 36 : Diffractogramme obtenu pour NFIR 100 Gwj/t avant TT

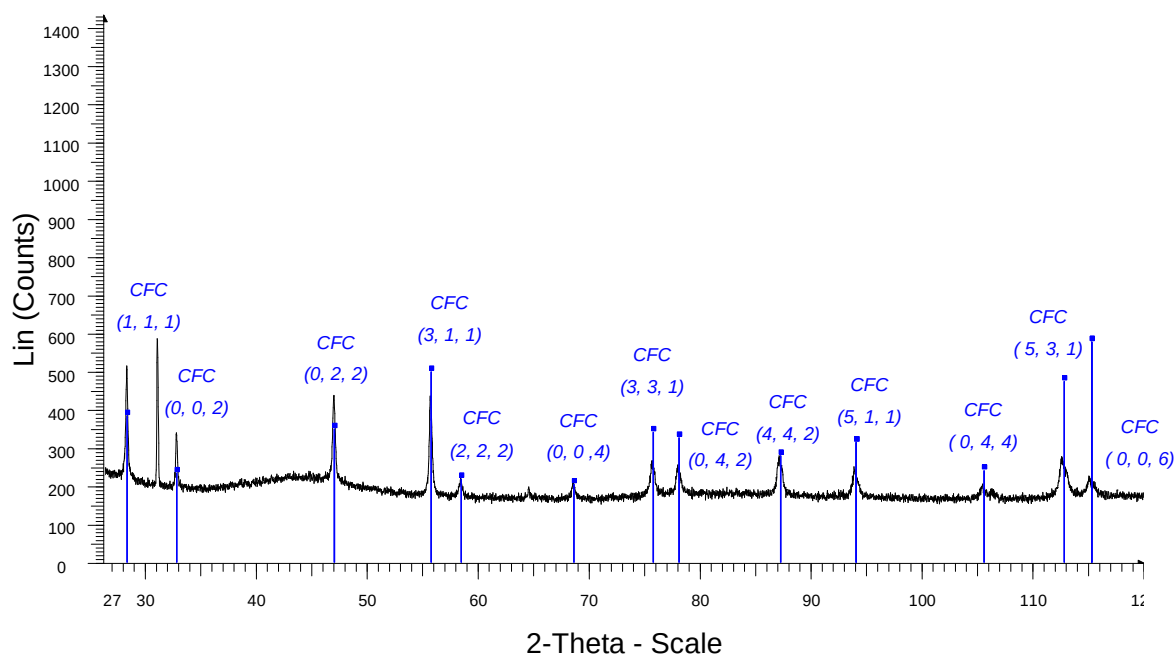


Figure 37 :Diffractogramme obtenu pour NFIR 100 Gwj/t après TT sous Ar

Echantillon	P. de Maille (Å)
75 Après TT Ar	5,465
103 Avant TT	5,467
103 Après TT Ar	5,462
103 Après TT Ar-H ₂	5,463
120 Avant TT	5,480
120 Après TT Ar	5,482

Tableau 3 : Paramètres de maille

REFERENCES DES ANNEXES

DIFFRACPlus TOPAS Technical Reference..

De Keijser, T., Mittemeijer, E. J., & Rozendaal, H. C. F. (1983). The determination of crystallite-size and lattice-strain parameters in conjunction with the profile-refinement method for the determination of crystal structures. *Journal of Applied Crystallography*, 16(3), 309-316.

Ohmichi, T., Fukushima, S., Maeda, A., & Watanabe, H. (1981). On the relation between lattice parameter and O/M ratio for uranium dioxide-trivalent rare earth oxide solid solution. *Journal of Nuclear Materials*, 102(1-2), 40-46.

Williamson, G. K., & Hall, W. H. (1953). X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram. *Acta Metallurgica*, 1(1), 22-31.

Young, R. A., & Young, R. A. (1995). *The Rietveld Method*. Oxford University Press.

Résumé :

Le combustible nucléaire utilisé dans les réacteurs à eau pressurisée du parc électronucléaire français est une céramique d'oxyde d'uranium, UO_2 . Sous irradiation, cette céramique subit de nombreuses modifications dont une consiste en l'incorporation des produits de fission cationiques (Nd,Ce,Eu..) dans la structure cristalline de l' UO_2 .

Dans cette thèse, nous nous intéressons plus particulièrement aux modifications de la structure cristalline du combustible irradié induites par l'incorporation de ces produits de fission. Pour réaliser cette étude, nous avons mis en œuvre une démarche par étapes de complexité croissante impliquant deux types de matériaux : des combustibles modèles non irradiés du type $(\text{U}_{1-y}\text{Nd}_y)\text{O}_2$ (le néodyme étant le produit de fission cationique le plus abondant), et des combustibles UO_2 irradiés à fort taux de combustion.

En premier lieu nous avons étudié l'évolution de la structure cristalline d'un échantillon d' $(\text{U}_{1-y}\text{Nd}_y)\text{O}_2$ en fonction de la température. Avec ce résultat, nous avons confirmé l'hypothèse faite précédemment dans notre équipe selon laquelle le Nd n'était pas complètement soluble dans l' UO_2 , comme traditionnellement considéré, mais qu'il conduisait à la formation d'une lacune de miscibilité dans le ternaire (U-Nd-O). Ensuite, nous avons caractérisé cette lacune de miscibilité en déterminant ses conodes par une double approche : 1) expérimentalement, des mesures de diffraction de rayons X ont permis de déterminer, pour quelques points, la composition chimique des deux phases présentes dans la lacune de miscibilité, 2) théoriquement, une modélisation par la méthode CALPHAD du diagramme de phase U-Nd-O, incluant les conodes déterminées précédemment, a permis de déterminer ces conodes pour toutes les compositions et toutes les températures.

Nous avons également mis en avant que cette lacune de miscibilité existe aussi dans d'autres systèmes ternaires $(\text{U},\text{L})\text{O}_2$ ou quaternaires $(\text{U},\text{L},\text{L}')\text{O}_2$, où « L » correspond à des lanthanides et/ou actinides présents dans le combustible irradié. En conséquence nous avons formulé l'hypothèse qu'une lacune de miscibilité pourrait aussi exister dans le combustible fortement irradié, qui serait alors considéré comme un pseudo diagramme de phases U-PFs-O (PFs : produits de fissions cationiques et actinides).

Pour confirmer cette hypothèse, nous avons, dans un troisième temps, caractérisé par diffraction de rayons X différents combustibles irradiés en fonction notamment de leur teneur en produits de fission cationiques et de leur rapport O/M. Les résultats obtenus sont cohérents avec l'hypothèse d'une lacune de miscibilité au sein d'un pseudo diagramme de phases U-PFs-O.

Ce résultat nous amène à reconsidérer l'évolution du combustible irradié en fonction de l'existence d'une lacune de miscibilité. Dans cette optique, nous proposons un lien entre l'existence de cette lacune de miscibilité et l'apparition des microstructures dites « High Burn-up Structures » qui apparaissent dans le combustible irradié au-delà d'un taux de combustion seuil.

Abstract :

Today, the most used nuclear fuel in pressurized water reactors operating in French power plants is uranium dioxide UO_2 . Under irradiation, this ceramic undergoes many modifications, a very interesting one is the incorporation of fission products (Nd,Ce,Eu..) in the crystallographic structure of the fuel.

In this thesis, we focused on the modifications of the crystallographic structures of the fuel caused by fission product incorporation. In order to achieve this objective, we conceived a plan formed by steps of increasing complexity and involving two types of materials: non irradiated nuclear fuel $(\text{U}_{1-y}\text{Nd}_y)\text{O}_2$ (neodymium is the most abundant cationic fission product), and highly irradiated UO_2 fuels.

Firstly, we have studied the evolution of crystallographic structure of a sample $(\text{U}_{1-y}\text{Nd}_y)\text{O}_2$ during an annealing treatment. The results allowed us to confirm a previous hypothesis formulated in the group suggesting that Nd is not totally soluble in UO_2 , as traditionally considered. Instead of that, there is a miscibility gap in the ternary system U-Nd-O. Afterwards, we have characterized this miscibility gap, determining its tie-lines by means of two approaches: a) experimentally, by means of XRD measurements, to estimate the chemical composition of both phases in the biphasic samples, b) theoretically, by means of the thermodynamic assessment of the phase diagram U-Nd-O by the CALPHAD method, including for the assessment the tie-lines previously calculated for our samples, in order to determine the tie-lines for all composition and temperatures of this miscibility gap.

We have also distinguished many others systems $(\text{U},\text{L})\text{O}_2$ $(\text{U},\text{L},\text{L}')\text{O}_2$, in which "L" means lanthanides or actinides existing in the irradiated fuel, that exhibit a miscibility gap. As a consequence, we formulated the hypothesis that a miscibility gap could also exist in the irradiated fuel, which could be, consequently, considered as a pseudo phase diagram U-PF-O (PF: cationic fission products actinides or lanthanides).

In order to investigate this hypothesis we have characterized by XRD different irradiated fuels as a function of lanthanides and actinides content and the O/M ratio. The results obtained are consistent with the hypothesis formulated.

These last results lead us to reconsider the evolution of irradiated fuel as a function of the existence of a miscibility gap. From this perspective, we propose a relationship between the existence of the miscibility gap and the formation of the so-called high burnup structures which appears in the nuclear fuel for local burn-ups higher than 60 GWj/t.