

REMERCIEMENTS

Cette étude a été réalisée sur le site de Marcoule du Commissariat à l'Energie Atomique et aux énergies alternatives au sein du Laboratoire d'Etude des Matériaux à base d'Actinides (LEMA) du Service de Développement des Technologies du Cycle (SDTC), en collaboration avec le Groupe d'Etude des Matériaux Hétérogènes (GEMH) de l'Ecole Nationale Supérieure des Céramiques Industrielles de Limoges (ENSCIL).

Je remercie Philippe Dehaut, chef du service SDTC, et Nathalie Herlet, chef du laboratoire LEMA, de m'avoir respectivement accueilli au sein de leur service et de leur laboratoire ; ainsi que d'avoir soutenu l'ensemble des études réalisées dans le cadre de cette thèse.

Je remercie Daniel Chateigner, Philippe Dehaut, Jean-Marc Heintz, Rudy Konings, Jean-Paul Laval, Alexandre Maitre et Philippe Martin d'avoir accepté de juger ce travail.

J'exprime toute ma reconnaissance à mon directeur de thèse Philippe Blanchart, maître de conférences à l'ENSCIL, d'avoir accepté de diriger cette thèse et de l'avoir encadrée avec attention malgré la distance.

Je remercie Aurélien Jankowiak, docteur-ingénieur au CEA, pour avoir assuré le co-encadrement de cette thèse, pour avoir soutenu les différentes expériences menées et pour avoir su instaurer une forte dynamique de rédaction de publications.

Je remercie sincèrement Thibaud Delahaye, docteur-ingénieur au CEA pour son intérêt pour ce travail. Je le remercie d'avoir toujours pris le temps de m'écouter et de partager ses réflexions scientifiques. Qu'il reçoive ici le témoignage de ma sincère amitié et de toute mon estime.

J'adresse également ma gratitude à Jacques Lechelle, docteur-ingénieur au CEA Cadarache, pour avoir accepté de collaborer sur la modélisation thermodynamique des composés chargés en américium. Je le remercie notamment pour avoir répondu à mes nombreuses interrogations et ce, malgré les heures, parfois, tardives.

Je remercie chaleureusement Philippe Martin, docteur-ingénieur au CEA Cadarache, pour son aide précieuse lors des expériences à l'ESRF et pour le traitement des données de XAFS. Je le remercie de sa disponibilité et de m'avoir enseigné les bases de cette technique. De plus, sa culture scientifique et nos nombreuses discussions ont contribué à enrichir ce manuscrit.

Je remercie également Jean-Paul Laval, ingénieur de recherche à l'université de Limoges, pour ses nombreux conseils sur la diffraction des rayons X.

J'exprime ma gratitude à Danièle Roudil, docteur-ingénieur au CEA, pour avoir accepté de collaborer sur la spectroscopie d'annihilation de positrons et d'avoir soutenue cette expérience en dépit des difficultés.

Je remercie Philippe Coste, Nicolas Astier et Marc Bataille, techniciens au CEA, qui ont eu la patience de m'apprendre les bases de la manipulation en boîtes à gants et en cellules blindées. Sans eux, je serais certainement en train d'essayer de fabriquer ma première pastille. Etant donné les conditions de manipulation, je les félicite d'autant plus d'avoir répondu présent.

Je voudrais exprimer ma reconnaissance à tous les agents CEA que j'ai côtoyé quotidiennement et qui ont contribué au bon déroulement de cette thèse. J'en profite donc pour exprimer, en particulier, ma reconnaissance à Serge Caron, Chantal Coste, François Desmoulière, Elisabeth Gavilan, Christiane Guihard, Caroline Léorier, Béatrice Mathieu et toute l'équipe de la chaîne blindée de C9/C10.

Je ne peux oublier Jérémy Coulm, avec qui nous avons partagé un bureau pendant 3 ans. Je le remercie de son amitié et de tous nos bons moments partagés ensemble (professionnels, bien entendu...). Je lui souhaite toute la réussite qu'il mérite pour sa thèse.

Je souhaite également à Florent Lebreton, le prochain doctorant du LEMA, de profiter pleinement de ses trois années exaltantes (et parfois difficiles) à venir.

Finalement, je remercie chaleureusement mes amis qui ont su me motiver dans les moments les plus difficiles.

Je remercie mes parents et ma sœur de m'avoir soutenu et supporté tout au long de ma vie et d'autant plus pendant ces trois dernières années.

Je remercie affectueusement Sandrine pour tout son amour et son soutien qui ont contribué à l'aboutissement de ce travail. Malgré tes propres projets professionnels, tu m'as toujours soutenu et je t'en remercie.

TABLES DES MATIERES

INTRODUCTION	11
CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE.....	13
I. CYCLE DU COMBUSTIBLE	13
I.1. AMONT DU CYCLE DU COMBUSTIBLE : DE L'EXTRACTION A L'IRRADIATION	14
I.2. AVAL DU CYCLE DU COMBUSTIBLE : RETRAITEMENT DU COMBUSTIBLE USE.....	16
II. TRANSMUTATION DES ACTINIDES MINEURS.....	23
III. PROPRIETES INTRINSEQUES DU SYSTEME U-AM-O	27
III.1. DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES DANS LE SYSTEME U-O ET AM-O.....	27
III.2. ETAT D'OXYDATION ET RAYON IONIQUE.....	34
III.3. DIFFUSION DE L'U ET DE L'AM.....	35
IV. SPECIFICITES DES MATERIAUX CHARGES EN AM.....	35
IV.1. POTENTIEL D'OXYGENE.....	35
IV.2. ACTIVITE A DES COMPOSES CHARGES EN AM.....	38
V. CONCLUSION DU CHAPITRE I.....	40
CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	41
I. CONTRAINTES LIEES AU TRAVAIL EN MILIEU IONISANT.....	41
I.1. MANIPULATION EN CELLULES BLINDEES.....	41
I.2. MANIPULATION EN BOITE A GANTS.....	41
II. CARACTERISATION DES ECHANTILLONS	42
II.1. METROLOGIE DES PASTILLES.....	42
II.2. MICROSCOPIE OPTIQUE.....	44
II.3. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE	44
II.4. DIFFRACTION DES RAYONS X.....	44
II.5. SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION DES RAYONS X.....	45
II.6. SPECTROSCOPIE D'ANNIHILATION DES POSITONS	49
II.7. CALCUL DE LA DOSE INTEGREE EN DPA.....	51

CHAPITRE III : COMPORTEMENT THERMODYNAMIQUE DE LA SOLUTION SOLIDE **$U_{1-y}AM_yO_{2\pm x}$ 53**

I. MODELISATION DU COMPORTEMENT THERMODYNAMIQUE DES OXYDES D'ACTINIDES	53
I.1. DONNEES EXPERIMENTALES DISPONIBLES DANS LA LITTERATURE	53
I.2. MODELE DE LINDEMER ET BESMANN	54
I.3. APPLICATION DU MODELE DE LINDEMER ET BESMANN	55
II. MODELISATION DU COMPORTEMENT THERMODYNAMIQUE DE LA SOLUTION SOLIDE $U_{1-y}AM_yO_{2\pm x}$.....	62
II.1. ACQUISITION DE POINTS EXPERIMENTAUX SUPPLEMENTAIRES.....	62
II.2. CHOIX DES POLES	67
II.3. CHOIX DES TERMES D'INTERACTION	67
II.4. EXPRESSION DU POTENTIEL D'OXYGENE.....	68
II.5. DONNEES THERMODYNAMIQUES	72
II.6. AJUSTEMENT ET DETERMINATION DES DONNEES THERMODYNAMIQUES	73
II.7. COMPARAISON ENTRE LES POINTS EXPERIMENTAUX ET LES POINTS MODELISES.....	75
II.8. POTENTIEL D'OXYGENE DE LA SOLUTION SOLIDE $U_{0,85}AM_{0,15}O_{2\pm x}$	79
III. CONCLUSION DU CHAPITRE III.....	82

CHAPITRE IV : ETUDE DES CONDITIONS DE FRITTAGE : EFFET DU POTENTIEL D'OXYGENE ET DE LA TENEUR EN AM..... 85

I. FABRICATION DES ECHANTILLONS $U_{1-y}AM_yO_{2\pm x}$ DENSES.....	85
I.1. POUDRES DE DEPART.....	85
I.2. PROCEDE DE FABRICATION DES MATERIAUX A MICROSTRUCTURE DENSE	87
II. CONDITIONS SURSTOECHIOMETRIQUES A BASSE TEMPERATURE.....	90
II.1. CARACTERISTIQUES DES PASTILLES	91
II.2. DIFFRACTION DES RAYONS X.....	95
II.3. MICROSCOPIE OPTIQUE.....	96
II.4. SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION DES RAYONS X.....	97
II.5. FRITTAGE EN CONDITIONS SURSTOECHIOMETRIQUES : CONCLUSION	99
III. CONDITIONS REDUCTRICES A HAUTE TEMPERATURE	100
III.1. EFFET DE LA TENEUR EN AM.....	101
III.2. EFFET DU POTENTIEL D'OXYGENE	114
IV. CONCLUSION DU CHAPITRE IV.....	125

CHAPITRE V : ETUDE DE L'EFFET DE L'AUTO-IRRADIATION.....	127
I. EFFET DE L'AUTO-IRRADIATION A L'ECHELLE STRUCTURALE	127
I.1. ORDRE STRUCTURAL.....	127
I.2. DETERMINATION DU TEMPS DE RESEAU PAR SPECTROSCOPIE D'ANNIHILATION DE POSITONS	134
I.3. EFFET DE L'AUTO-IRRADIATION A L'ECHELLE STRUCTURALE : CONCLUSION	135
II. EFFET DE L'AUTO-IRRADIATION A L'ECHELLE MACROSCOPIQUE.....	136
II.1. MATERIAUX $U_{1-\gamma}Am_{\gamma}O_{2\pm x}$ ($\gamma = 0,10 ; 0,15$) A POROSITE CONTROLEE	136
II.2. GONFLEMENT MACROSCOPIQUE	141
II.3. EFFET DE L'AUTO-IRRADIATION A L'ECHELLE MACROSCOPIQUE : CONCLUSION.....	146
III. CONCLUSION DU CHAPITRE V	147
CONCLUSION.....	149
BIBLIOGRAPHIE	153
LISTE DES FIGURES	161
LISTE DES TABLEAUX	167
ANNEXE I : CODE SOURCE DU PROGRAMME « CALCULDESEIJ.EXE ».....	171
ANNEXE II : BASE DE DONNEES.....	183
RESUME / ABSTRACT	198

INTRODUCTION

Lors de l'irradiation en réacteur du combustible nucléaire, la fission de l'uranium (U) et du plutonium (Pu) conduit à la production de Produits de Fissions (PF) et s'accompagne de la formation par capture neutroniques successives de noyaux lourds appelés Actinides Mineurs (AM) tels que le neptunium (Np), l'américium (Am) et le curium (Cm). Bien que ces éléments soient formés en faibles quantités (~0,1% de l'inventaire initial en réacteur à eau pressurisée (REP)), les AM ont des niveaux de radioactivité et des périodes de demi-vie très importants. Dans ce contexte, la loi de 1991 et celle du 20 juin 2006 ont été votées afin d'orienter les recherches relatives à la gestion des déchets nucléaires. Parmi les axes de recherches définis, la séparation et la transmutation des AM consiste à séparer les AM du combustible usé puis à les intégrer dans de nouveaux combustibles recyclables. L'irradiation neutronique de ceux-ci permet de convertir les AM en radioéléments à vie plus courte par capture neutronique ou fission. L'Am étant l'AM prépondérant et présentant une radiotoxicité élevée, son recyclage est actuellement le plus étudié. L'incorporation de grandes quantités d'Am devrait donc aboutir à de nouveaux matériaux de type $U_{1-y}Am_yO_{2\pm x}$ qui seront disposés dans des assemblages placés en périphérie du cœur et appelés «couvertures». Industriellement, les pastilles de combustible conventionnel UO_2 et MOX sont fabriquées par un procédé en deux étapes principales: pressage uniaxial et frittage. La maîtrise de l'atmosphère est essentielle pour obtenir des composés denses présentant des compositions contrôlées et des microstructures homogènes. Les conditions de fabrication de l' UO_2 et du MOX sont parfaitement établies grâce aux nombreuses études menées ces dernières décennies. En revanche, pour les matériaux $U_{1-y}Am_yO_{2\pm x}$, leur élaboration ainsi que leurs caractéristiques structurales et microstructurales sont beaucoup moins connues.

Dans le cadre de cette thèse réalisée au CEA de Marcoule, les travaux visent donc à établir les conditions de fabrication des composés $U_{1-y}Am_yO_{2\pm x}$ et à évaluer l'influence spécifique de l'Am. Ce manuscrit comprend cinq chapitres.

Le Chapitre I décrit le cycle du combustible et les enjeux environnementaux liés à la transmutation des AM. La synthèse bibliographique présente l'intérêt des matériaux $U_{1-y}Am_yO_{2\pm x}$ pour le recyclage de l'Am et les procédés de fabrication actuels des combustibles conventionnels tels que l' UO_2 et le MOX. Finalement, les propriétés des systèmes U-O, Am-O et U-Am-O et les spécificités de l'Am sont décrites afin d'appréhender les difficultés liées à la fabrication des composés $U_{1-y}Am_yO_{2\pm x}$.

Le Chapitre II présente l'ensemble des techniques employées pour la mise en œuvre de matériaux céramiques hautement radioactifs et les moyens de caractérisation associés.

Le Chapitre III est consacré à la modélisation du comportement thermodynamique de la solution solide $U_{1-y}Am_yO_{2\pm x}$. Cette démarche vise à déterminer les conditions optimales de frittage de ces nouveaux combustibles. Dans ce contexte, une synthèse bibliographique des points expérimentaux disponibles et des modèles établis dans les systèmes d'oxydes d'actinides est d'abord proposée. Ensuite, l'approche thermodynamique développée dans cette étude est décrite.

Le Chapitre IV est dédié à la fabrication et la caractérisation de matériaux $U_{1-y}Am_yO_{2\pm x}$ ($y = 0,10 ; 0,15 ; 0,20 ; 0,30$). Ces composés ont été frittés soit en conditions surstœchiométriques à basse température, soit en conditions réductrices à haute température. Pour ces dernières, les effets de la teneur en Am et du potentiel d'oxygène sur les caractéristiques structurales et microstructurales sont discutés.

Le Chapitre V est consacré à l'étude de l'effet de l'auto-irradiation α de l'Am sur la structure et la microstructure des matériaux fabriqués. Deux types de microstructures ont été étudiées : dense et à porosité contrôlée. Une discussion est ensuite proposée pour établir le lien entre les phénomènes existants aux échelles structurale et macroscopique.

CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Cycle du combustible

Pour des raisons d'indépendance énergétique et économique, la France s'est lancée après le premier choc pétrolier dans un vaste programme de construction de centrales nucléaires. Il existe actuellement en France 58 centrales nucléaires de type REP : 34 de 900 MW, 20 de 1300 MW et 4 de 1450 MW. Actuellement, 78% de l'électricité produite est d'origine nucléaire [1].

L'U, principal constituant du combustible qui alimente les centrales nucléaires, doit subir différentes transformations industrielles avant de pouvoir être utilisé dans un réacteur. L'ensemble de ces opérations, de l'extraction du minerai uranifère à la gestion du combustible irradié, constitue le cycle du combustible nucléaire présenté à la Figure 1 [2].

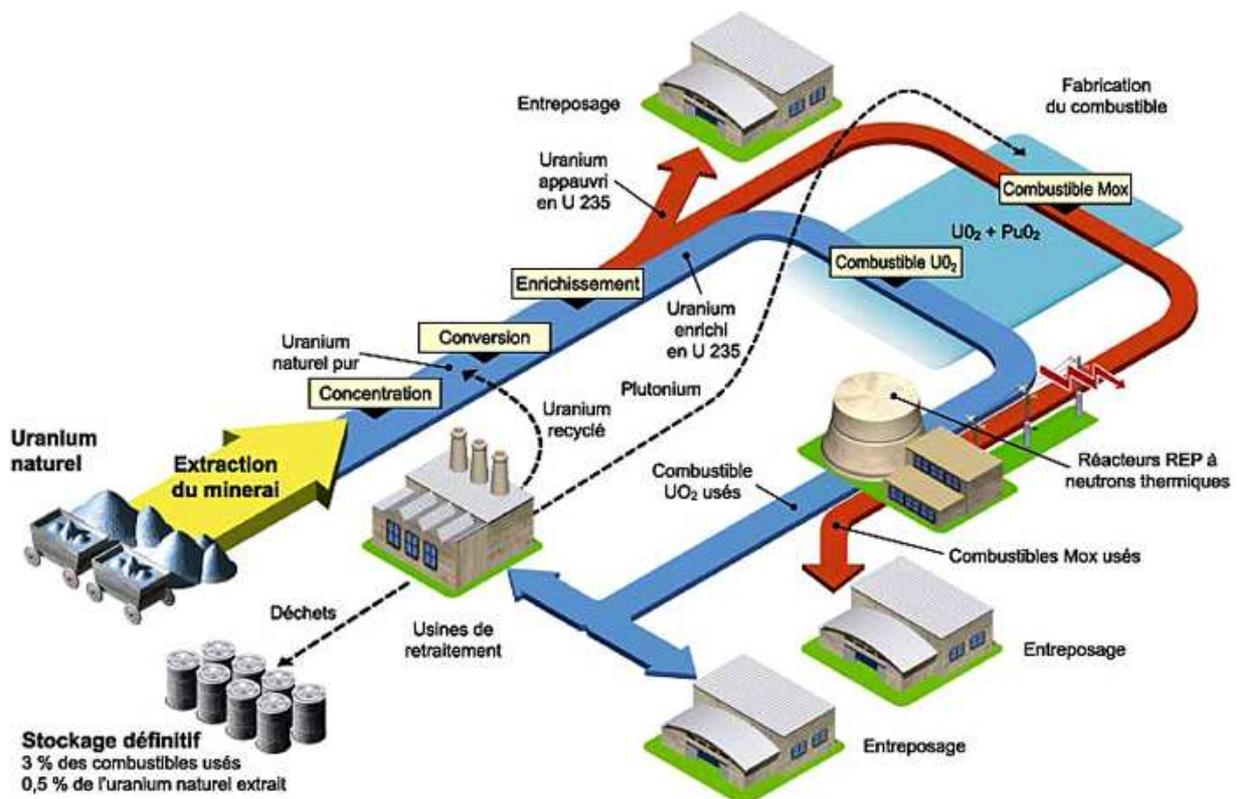


Figure 1 : cycle du combustible (monographie CEA [3]).

I.1. Amont du cycle du combustible : de l'extraction à l'irradiation

L'amont du cycle du combustible désigne l'ensemble des étapes de l'extraction du minerai uranifère à l'irradiation en réacteur du combustible nucléaire. L'U est un métal relativement répandu dans l'écorce terrestre, *i.e.* trois grammes par tonne de croûte terrestre. A l'état naturel, l'U n'est pas présent sous sa forme pure : il est combiné à d'autres éléments chimiques contenus dans les roches. L'extraction du minerai uranifère a lieu soit dans des mines à ciel ouvert soit dans des galeries souterraines. Les principaux gisements connus sont situés en Australie, en Afrique sub-saharienne, en Afrique du Sud, au Canada, aux Etats-Unis et en Russie. Le minerai uranifère est ensuite concassé et broyé finement afin de le séparer de ses impuretés. Après divers procédés chimiques, le concentré d'U résultant a l'aspect d'une pâte jaune appelée « yellow cake » dont la teneur pondérale en U est généralement comprise entre 60 et 80%. Le concentré d'U est transformé en hexafluorure d'U (UF_6) afin de faciliter son transport. Pour cela, une suite d'opérations physico-chimiques (précipitation, calcination, réduction et fluoration) est donc requise. Pour alimenter les REP, la teneur en U fissile, *i.e.* ^{235}U , doit être comprise entre 3 et 5 %. Or l'U naturel est composé de 99,3% d' ^{238}U et uniquement de 0,7% d' ^{235}U . L'enrichissement isotopique permet d'augmenter la concentration d' ^{235}U . Pour cela, deux procédés ont été développés à l'échelle industrielle : la diffusion gazeuse et l'ultracentrifugation. Ces opérations sont basées sur la différence de mobilité des isotopes de l'U due à leur différence de masse.

I.1.1. Fabrication du combustible UO_2

I.1.1.1. Conversion de l' UF_6 en UO_2

Après enrichissement isotopique, l' UF_6 est converti en poudre d' UO_2 [4]. Deux voies existent :

- la voie chimique, appelée aussi voie humide, est une méthode de précipitation ;
- la voie sèche consiste à faire réagir de l' UF_6 vaporisé avec de la vapeur d'eau afin de former de l' UO_2F_2 par oxydation. Cette poudre est ensuite défluorée par hydrogénation en présence de vapeur d'eau et d'hydrogène, soit dans un four tournant, soit dans un lit fluidisé puis dans un four tournant.

Actuellement, la voie sèche est la plus utilisée car elle présente l'avantage de ne pas générer d'effluents liquides et elle fournit des poudres très pures de qualité constante.

I.1.1.2. Fabrication de pastille d'UO₂

Comme le montre le procédé de fabrication de la Figure 2, dans le cas de la voie sèche, la poudre d'UO₂ est d'abord tamisée et broyée afin d'améliorer ses caractéristiques morphologiques telles que sa granulométrie et sa surface spécifique qui modifient la frittabilité de la poudre. Un lubrifiant et un agent porogène peuvent être utilisés pour faciliter le pressage et obtenir la densité relative souhaitée. Après pressage uniaxial, les pastilles sont alors frittées à 2023K pendant plusieurs heures sous atmosphère réductrice (H₂). Le choix de cette atmosphère est motivé par la nécessité d'obtenir un ratio O/M de l'oxyde très proche de 2,00 afin d'améliorer les propriétés thermiques du combustible.

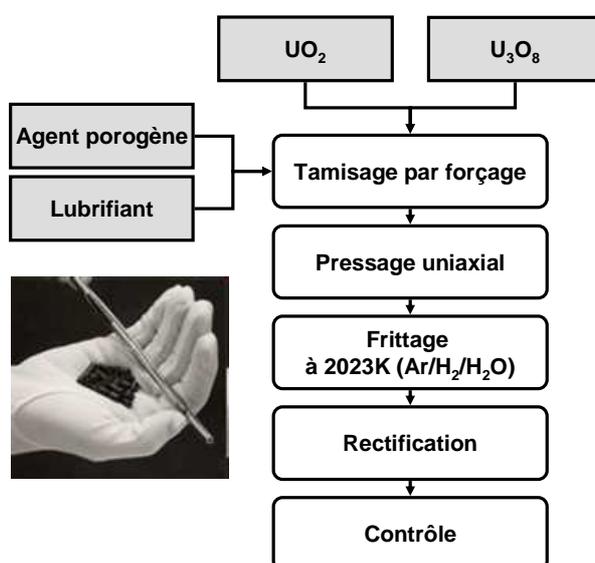


Figure 2 : procédé de fabrication des pastilles d'UO₂.

I.1.2. Irradiation en réacteur

Les pastilles sont ensuite insérées dans des gaines d'alliage de zirconium présentées en Figure 3. Les extrémités sont soudées pour constituer les crayons de combustible dont la longueur est égale à 4 mètres. Pour une centrale, plus de 40 000 crayons sont préparés pour être rassemblés en "fagots" de section carrée, appelés assemblages de combustible. Chaque assemblage contient 264 crayons. Le chargement d'un réacteur nucléaire de 900 MW nécessite 157 assemblages contenant en tout 11 millions de pastilles.

Les assemblages de combustibles sont disposés dans le réacteur selon une géométrie précise et y séjournent pendant 3 à 5 ans. Durant cette période, la fission d'un atome de ²³⁵U, induite par un neutron, aboutit à la formation de deux noyaux dont l'énergie cinétique se dissipe sous forme de chaleur. Les noyaux issus de la fission sont appelés les PF. L'²³⁸U est un noyau fertile qui par capture neutronique forme du ²³⁹Pu fissile. Les

captures neutroniques et réactions nucléaires successives produisent également des noyaux lourds instables de la famille des AM. A l'issue de leur passage en réacteur, le combustible est composé de 95% d'U et de Pu, de 4,9% de PF et de 0,1% d'AM.

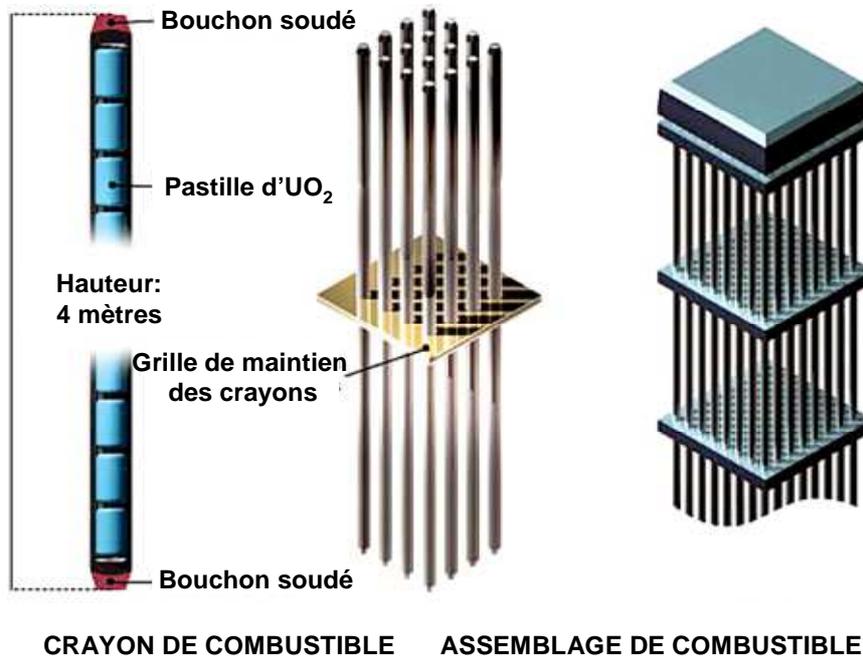


Figure 3 : représentation schématique d'un crayon et d'un assemblage de combustible (monographie CEA [3]).

I.2. Aval du cycle du combustible : retraitement du combustible utilisé

Le mode de gestion du combustible utilisé diffère selon la législation des pays. Certains, comme les Etats-Unis et la Suède, adoptent le circuit ouvert ; c'est-à-dire que le combustible utilisé est considéré comme un déchet. D'autres pays, tels que la France et le Japon, ont adopté le cycle fermé : le combustible utilisé est retraité afin de récupérer les matériaux valorisables tels que l'U et le Pu. Cette dernière filière permet d'accroître l'indépendance énergétique du pays et de réduire l'inventaire des déchets radioactifs.

I.2.1. Les déchets nucléaires

L'ensemble des opérations du cycle du combustible présentées précédemment produisent des déchets nucléaires qui doivent être convenablement identifiés, classés puis gérés suivant leur radiotoxicité.

I.2.1.1. Définition

Selon la définition de l'Agence Internationale de l'Energie Atomique (AIEA) [5], est considéré comme déchet radioactif « toute matière pour laquelle aucune utilisation n'est prévue et qui contient des radionucléides en concentration supérieure aux valeurs que les autorités compétentes considèrent comme admissibles dans des matériaux propres à une utilisation sans contrôle ». Cette définition sous-entend que la qualité de déchet nucléaire d'une matière est spécifique à la politique d'un pays. Par exemple, aux Etats-Unis, aucun usage n'est prévu pour le Pu ; il est donc qualifié de déchet nucléaire. En revanche, en France, le Pu est valorisé sous forme de combustible mixte afin d'exploiter son potentiel énergétique.

I.2.1.2. Classification

La classification des déchets radioactifs est fonction de leur niveau d'activité et de leur période radioactive qui désigne la durée de nuisance potentielle. Ces deux critères permettent d'établir le classement suivant :

- les déchets de Haute Activité (HA) et les déchets de Moyenne Activité à Vie Longue (MAVL) sont principalement les déchets issus du cœur du réacteur, hautement radioactifs pendant des centaines de milliers, voire des millions d'années.
- les déchets de Faible et Moyenne Activité à Vie Courte (FMA-VC) sont les déchets technologiques (gants, combinaisons, outils, *etc.*) qui ont été contaminés pendant leur utilisation en centrale ou dans une installation du cycle. Leur nocivité ne dépasse pas 300 ans.
- les déchets de Très Faible Activité (TFA) sont principalement des matériaux activés provenant du démantèlement de sites nucléaires : ferraille, gravats, béton, *etc.* Ils sont peu radioactifs mais les volumes attendus sont plus importants que ceux des autres catégories.
- les déchets de Faible Activité à Vie Longue (FA-VL) sont les déchets radifères et les déchets graphites. Les déchets radifères sont issus de l'industrie du radium et de ses dérivés, mais aussi de l'extraction des terres rares. Les colis de déchets de graphite, proviennent principalement du démantèlement des réacteurs de la filière uranium naturel graphite gaz.

I.2.1.3. Généralités sur les actinides mineurs et l'américium

Parmi ces déchets nucléaires, les AM sont des contributeurs majoritaires de l'inventaire radiotoxique et sont classés dans la catégorie des déchets de haute activité. Ces éléments sont produits dans un réacteur nucléaire par la succession de captures neutroniques, de captures électroniques et de désintégrations α , β^+ et β^- . La chaîne principale de formation des AM est présentée à la Figure 4.

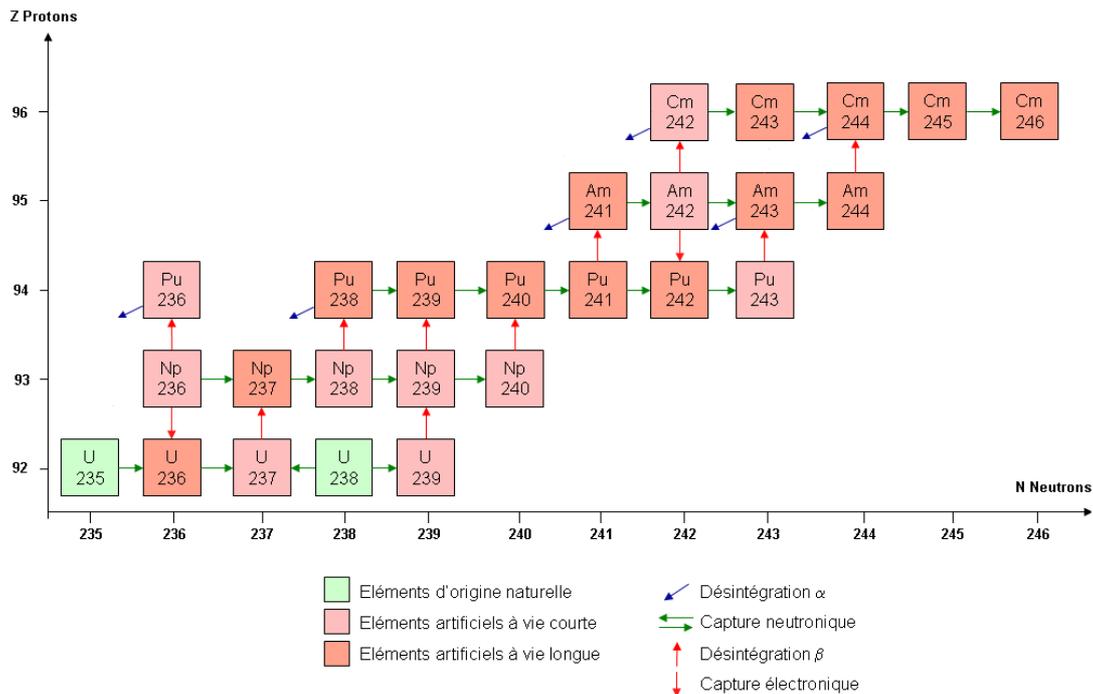


Figure 4 : chaîne principale de formation des AM dans un réacteur nucléaire.

Parmi les AM, l'Am est particulièrement étudié car il s'agit de l'AM dont la concentration est la plus importante. Par conséquent, sa gestion permettrait de réduire considérablement l'inventaire radiotoxique. L'Am est un élément de la série des actinides résultant du ^{238}Pu par captures neutroniques successives et désintégration β (Figure 5). Cet élément présente 18 isotopes dont 3 ont une période de demi-vie supérieure à un an. Les propriétés radioactives de ces isotopes sont présentées dans le Tableau 1.

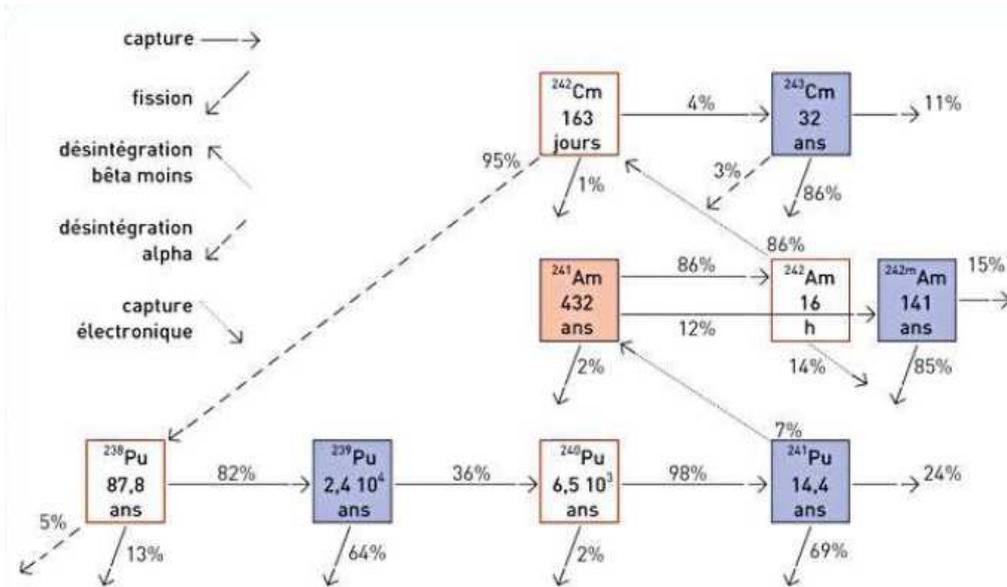


Figure 5 : chaîne de désintégration de ^{241}Am (monographie CEA [3]).

Tableau 1 : propriétés radioactives des isotopes principaux de l'Am.

Isotope	Demi-vie (années)	Activité ($\alpha \cdot \text{g}^{-1}$)	Mode de désintégration	Energies des radiations émises (MeV)		
				α	β	γ
^{241}Am	432,2	$1,27 \cdot 10^{11}$	α	5,5	$5,2 \cdot 10^{-2}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$
^{242}Am	150	-	β, EC	-	$1,8 \cdot 10^{-1}$	$5,1 \cdot 10^{-3}$
^{243}Am	7400	$7,37 \cdot 10^9$	α	5,3	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$5,5 \cdot 10^{-2}$

I.2.2. Retraitement de l'uranium et du plutonium

Après irradiation et entreposage en piscine, les assemblages refroidis sont cisailés et plongés dans une solution d'acide nitrique afin de dissoudre le combustible utilisé et le dissocier de la gaine. L'U et le Pu sont séparés des PF et des AM par extraction liquide-liquide grâce à un solvant organique, le tributylphosphate (TBP). Ce procédé, appelé PUREX (Plutonium and Uranium Refining by Extraction) [6], permet également de récupérer 99% du Np et de l'I et plus de 95% du Te. Une fois l'U séparé, une partie est réutilisée après un nouvel enrichissement isotopique tandis que la fraction restante est entreposée. Le Pu est, quant à lui, transformé en oxyde PuO_2 puis utilisé pour la fabrication d'un combustible d'oxyde mixte d'U et de Pu appelé MOX (Mixed OXide). Un organigramme récapitulatif de ces étapes est présenté en Figure 6.

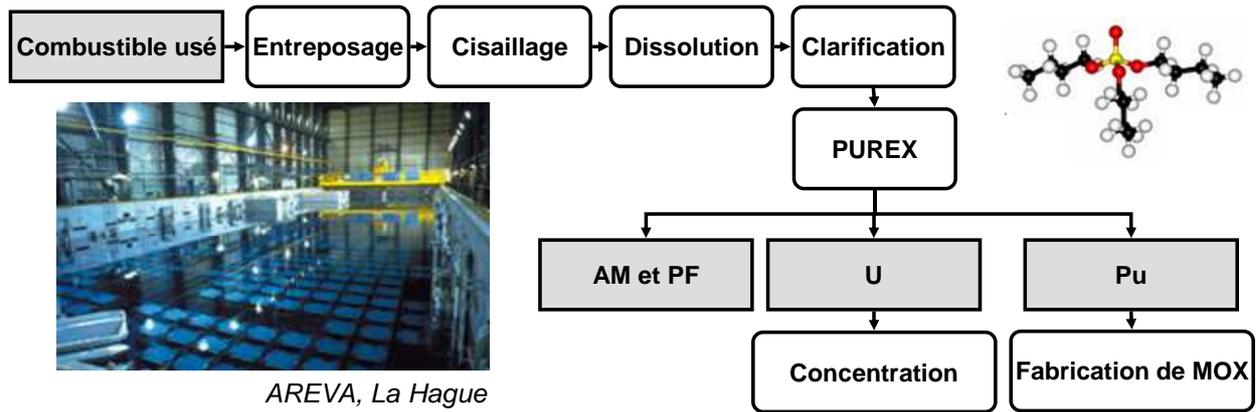


Figure 6 : retraitement du combustible usé.

Par analogie avec le combustible UO_2 , le MOX est mis en réacteur sous la forme d'assemblages constitués de 264 crayons où des pastilles $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ ont été gainées. Deux procédés de fabrication sont à distinguer pour obtenir ces pastilles d'oxydes mixtes :

- la voie humide par coprécipitation de solution d'U et de Pu ;
- la voie sèche consistant en un mélange mécanique des poudres d' UO_2 et de PuO_2 .

Seule la voie sèche a été mise en œuvre industriellement.

I.2.2.1. Fabrication du combustible MOX : procédé MIMAS

Deux procédés ont été développés pour la fabrication du MOX : le procédé COCA (CObroyage Cadarache) [7] qui consiste à cobroyer les deux oxydes et le procédé MIMAS (Micronized MASTer blend) [6], utilisé industriellement, et qui est décrit à la Figure 7. La version industrielle du procédé MIMAS appelé MELOX Process est mise en œuvre à l'usine MELOX pour la fabrication de combustible MOX. Un mélange primaire est préparé à partir des poudres d' UO_2 , de PuO_2 et de chamotte afin que la teneur en Pu soit environ de 30%. Ce lot est broyé jusqu'à l'obtention d'une poudre micronique homogène. Ce mélange mère est ensuite dilué avec de la poudre d' UO_2 et éventuellement une fraction de chamotte, ramenant ainsi le mélange à la teneur visée en Pu (entre 3 et 10%). Ce mélange final est homogénéisé puis un agent porogène et un lubrifiant y sont ajoutés. Les pastilles sont mises en forme par pressage uniaxial et frittées à 2023 K sous $\text{Ar}/\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ avant les ultimes étapes de rectification et de contrôle. Comme le montre la micrographie de la Figure 8 [8], [9], le combustible issu de ce procédé MIMAS présente une répartition homogène de plusieurs phases à différentes teneurs en Pu.

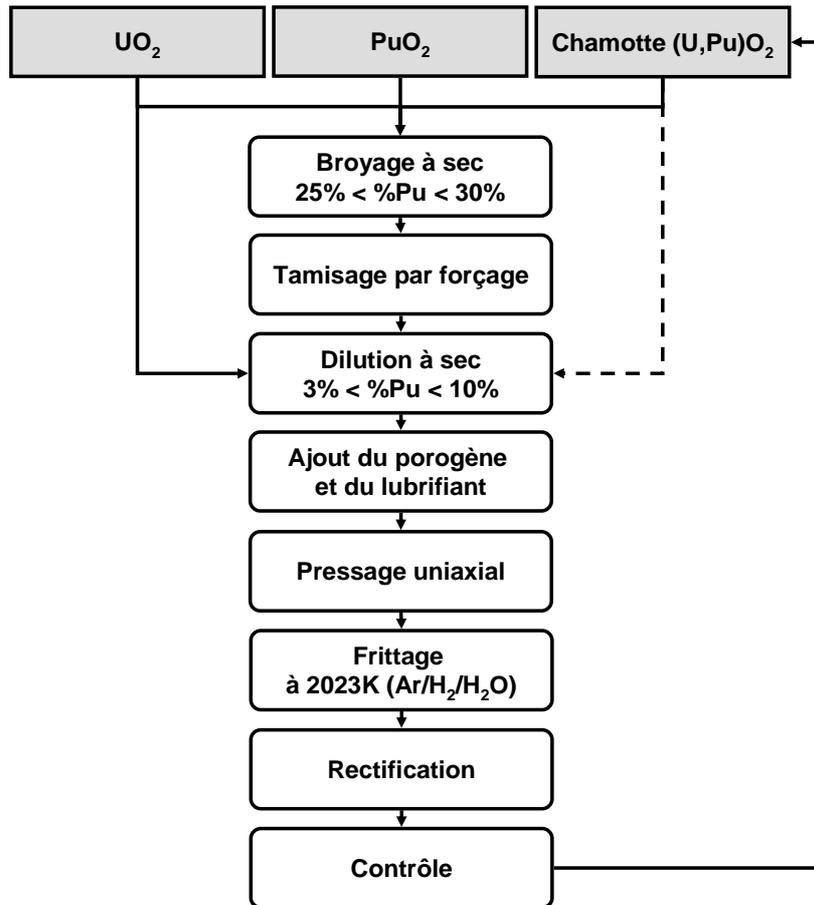


Figure 7 : procédé MIMAS.

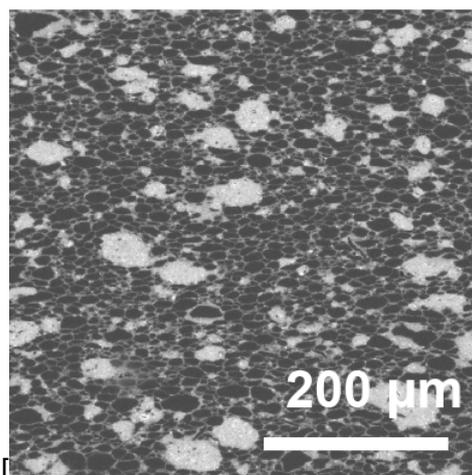


Figure 8 : micrographie MEB en mode électrons rétrodiffusés d'une pastille de MOX fabriquée par le procédé MIMAS [6].

I.2.3. Retraitement des PF et des AM

Les déchets de haute activité et ceux de moyenne activité à vie longue correspondent à la fraction restante du combustible après retraitement. Il s'agit des PF tels que l'I, le Cs, le Xe, *etc.*, et des AM. Actuellement, ces éléments sont incorporés dans une matrice vitreuse (procédé de vitrification à l'atelier de retraitement AREVA de la Hague) et entreposés dans des installations ventilées. Cependant, dans le cadre de la loi Bataille du 30 décembre 1991 [10] prévoyant l'amélioration de la gestion des déchets nucléaires, trois axes de recherche ont été définis :

- axe 1 : « la recherche de solutions permettant la séparation et la transmutation des éléments radioactifs à vie longue présents dans les déchets » ;
- axe 2 : « l'étude des possibilités de stockage réversible ou irréversible dans les formations géologiques profondes, notamment grâce à la réalisation de laboratoires souterrains » ;
- axe 3 : « l'étude de procédés de conditionnement et d'entreposage de longue durée en surface de ces déchets ».

La loi sur les déchets radioactifs de juin 2006 [11] précise les dates auxquelles les différentes solutions résultant des recherches entreprises dans le cadre de la loi Bataille devront entrer en vigueur. Ainsi, cette loi fixe des délais pour la mise en place de stockages profonds et demande d'évaluer la faisabilité de la transmutation. Les perspectives industrielles liées aux recherches sur la quatrième génération de réacteurs devront être arrêtées en 2012 pour la séparation et la transmutation. La date de 2016 serait l'objectif pour l'entrée en service de l'entreposage de longue durée et 2020-2025 pour celle du stockage géologique.

II. Transmutation des actinides mineurs

Les recherches définies dans le cadre de la loi de 1991 et de la loi de juin 2006 sur la séparation et la transmutation sont menées au CEA [12]. Concernant la séparation des AM du combustible usé, plusieurs voies sont actuellement en cours de développement afin d'extraire une partie ou l'intégralité des AM et des PF du combustible usé. Pour cela, ces procédés sont principalement basés sur l'extraction sélective par une molécule « piège » et permettent une gestion séparée ou simultanée des éléments. Ceux-ci ont pour but d'être intégrés dans des assemblages dédiés en vue de leur transmutation en réacteur qui consiste à transformer par un bombardement neutronique des radionucléides à vie longue en éléments non radioactifs ou à durée de vie beaucoup plus courte. Pour y parvenir, la solution consiste à utiliser le flux de neutrons produit en grande quantité dans les réacteurs nucléaires. Comme le montre la Figure 9, les différents scénarios prédictifs de la radiotoxicité des déchets nucléaires mettent en évidence l'intérêt de la transmutation. Ce mode de gestion permet d'obtenir une radiotoxicité inférieure à celle de l'U naturel en moins de 500 ans alors que cette durée est supérieure à 10000 ans dans les cas d'un cycle ouvert ou du monorecyclage actuel.

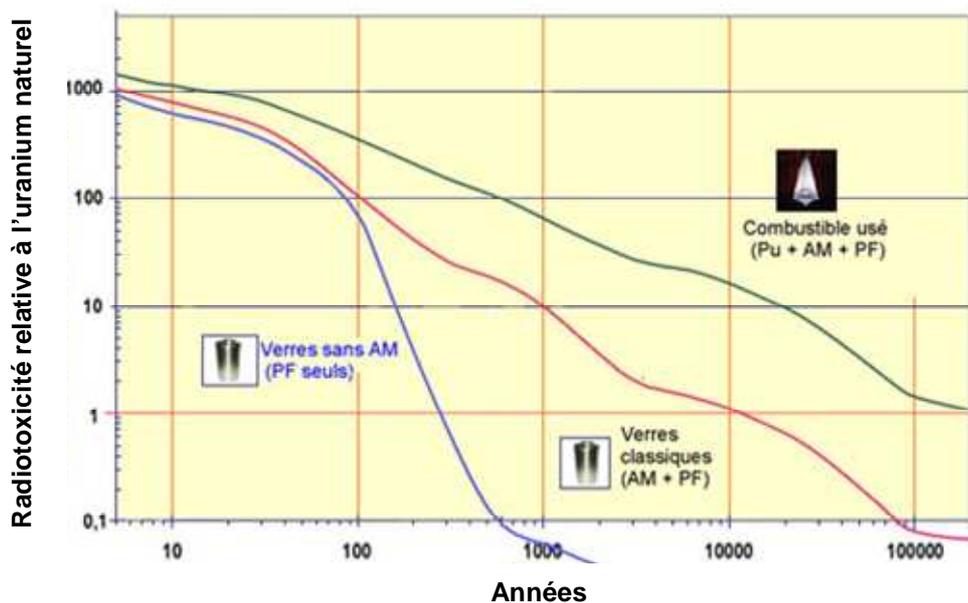


Figure 9 : radiotoxicité relative à l'U naturel (—) des verres pour l'entreposage dans le cas : du cycle ouvert (—), du cycle fermé (—) et du cycle fermé avec transmutation des AM (—) (monographie CEA [3]).

La transmutation peut se réaliser soit par fission, soit par capture neutronique. Dans le premier cas, le radioélément à transmuter est transformé en PF majoritairement à vie courte (inférieure à 50 ans) alors que le noyau est transformé en radionucléide dans le cas d'une réaction par capture, ce qui ne permet pas la réduction significative de la radiotoxicité. Pour parvenir à des rendements de transmutation élevés, il est donc nécessaire de favoriser les réactions de fission.

II.1.1. Les réacteurs pour la transmutation

L'utilisation d'un flux de neutrons rapides permet de favoriser les réactions de fission et, par conséquent, d'assurer de meilleures conditions pour une transmutation efficace. C'est pour cette raison que les études de transmutation des AM s'orientent actuellement vers les Réacteurs à Neutrons Rapides (RNR) [13]. Dans un RNR, la transmutation apporte un surplus de neutrons alors qu'elle en consomme en réacteur à neutrons thermiques tels que les REP. Ceci s'explique par les valeurs des sections efficaces des AM qui modifient le bilan neutronique du réacteur (Tableau 2). Le rapport (σ_c/σ_f) entre la section efficace de capture (σ_c) et la section efficace de fission (σ_f) est environ dix fois plus faible en RNR que dans les réacteurs à neutrons thermiques [14]. La transmutation par fission est donc favorisée en RNR et limite ainsi la formation par capture neutronique d'actinides supérieurs dont les radiotoxicité sont plus importantes que celles des AM.

Tableau 2 : sections efficaces des AM [14].

	Réacteur à neutrons thermiques			Réacteur à neutrons rapides		
	Flux de neutrons: $3.10^8 \text{ n.s}^{-1}.\text{m}^2$			Flux de neutrons: $4.10^9 \text{ n.s}^{-1}.\text{m}^2$		
	σ_f	σ_c	σ_c/σ_f	σ_f	σ_c	σ_c/σ_f
²³⁷ Np	0,52	33	63	0,32	1,7	5,3
²⁴¹ Am	1,1	110	100	0,27	2	7,4
²⁴³ Am	0,44	49	111	0,21	1,8	8,6
²⁴⁴ Cm	1	16	16	0,42	0,6	1,4
²⁴⁵ Cm	116	17	0,15	5,1	0,9	0,18

Bien que d'autres matériaux soient à l'étude, tous les réacteurs RNR en fonctionnement actuellement sont conçus avec un circuit de refroidissement composé de sodium liquide. Cet élément assure le rôle de caloporteur ; c'est-à-dire qu'il permet le transfert de la chaleur jusqu'au circuit secondaire. L'énergie mécanique fournie par la vapeur est transformée en énergie électrique grâce à un turboalternateur. Le principe de fonctionnement d'un RNR est schématisé à la Figure 10 [15].

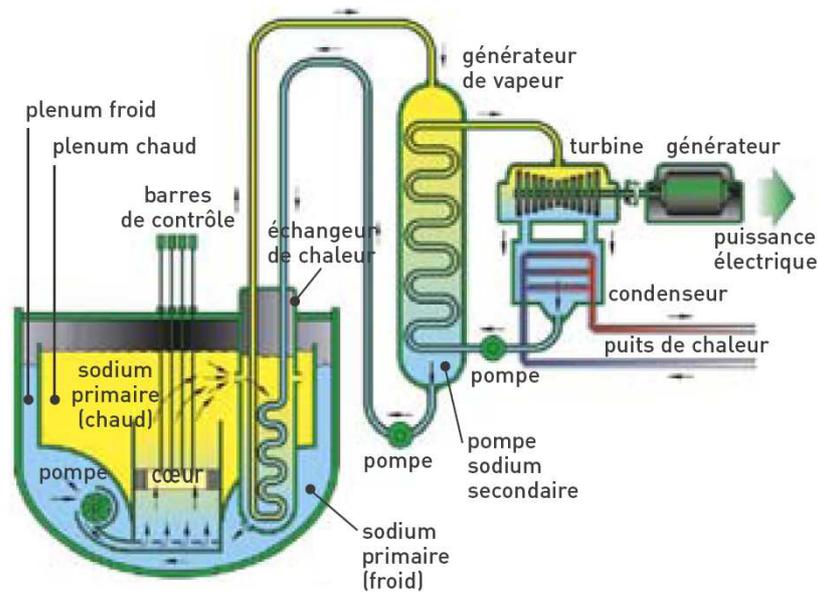


Figure 10 : principe de fonctionnement d'un RNR à caloporteur sodium (monographie CEA [3]).

II.1.2. Filières de transmutation

II.1.2.1. Mode de transmutation

Deux modes de transmutation sont actuellement étudiés au CEA [16]. Dans le cadre du mode homogène, présenté à la Figure 11, les radionucléides à transmuter sont ajoutés en faibles proportions (< 5%) au combustible standard pour former un nouveau combustible [17]. Le choix de faibles pourcentages d'AM dans le combustible est justifié par la nécessité de minimiser les conséquences de leur présence sur la neutronique du cœur.

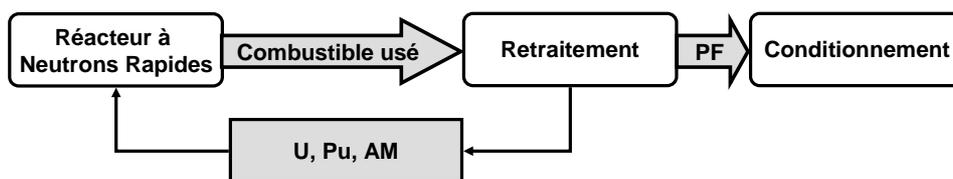


Figure 11 : transmutation en mode homogène.

Le mode hétérogène, décrit à la Figure 12, consiste à séparer les AM du flux U-Pu pour les placer dans des assemblages spécifiques appelés CCAM (Couvertures Chargées en Actinides Mineurs). Celles-ci sont disposées en périphérie du cœur du réacteur [18], ce qui présente l'avantage d'assurer la production de Pu tout en limitant son caractère proliférant dans les phases en amont de l'irradiation (fabrication et transport). Ce mode de transmutation permet une gestion séparée du combustible et des CCAM dans le cœur.

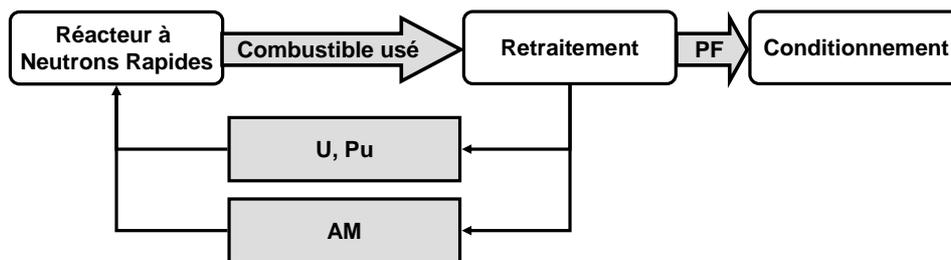


Figure 12 : transmutation en mode hétérogène.

II.1.3. Fabrication des combustibles de transmutation

Les combustibles pour la transmutation doivent présenter des propriétés particulières en vue de leur irradiation en réacteur. Pour cela, ces matériaux doivent avoir une tenue physique à des flux élevés de neutrons et de particules α , être transparent à ces neutrons, avoir une très haute température de fusion, une conductibilité thermique élevée, de bonnes propriétés thermomécaniques (pas de gonflement, pas de fissuration) et assurer un bon confinement des radionucléides formés lors de la transmutation [19]. Dans ce contexte, des procédés de fabrication ont été développés pour fabriquer de tels matériaux en assurant la prise en compte des contraintes radiologiques et thermiques imposées par la présence d'AM.

La métallurgie des poudres, voie traditionnellement utilisée pour la fabrication des combustibles conventionnels (UO_2 et MOX), est bien adaptée pour mettre en œuvre une grande variété de combustibles répondant aux exigences liées à la mise en réacteur. Ce type de procédé a notamment permis l'élaboration de cibles d'Am dans le cadre de l'expérience ECRIX [20], [21] et des pastilles $(\text{U,Pu,Am})\text{O}_2$ présentant diverses compositions [22] à l'échelle du laboratoire. L'un des inconvénients majeurs, pouvant compromettre l'utilisation de procédés métallurgiques pour une fabrication à l'échelle industrielle, est la difficulté de gérer les poudres lors des étapes de dosage, broyage, granulation, remplissage de la presse, *etc.*

Dans la perspective de s'affranchir des étapes de broyage et de granulation, des procédés de synthèse par coprécipitation [23], par sol-gel [24] ou par fixation sur résine d'échangeuse d'ions ont été développés pour fabriquer des matériaux chargés en AM. Le procédé VIPAC/SPHEREPAC, consistant à remplir des aiguilles par vibrocompaction à partir de granulés denses, propose même la suppression de l'étape de pressage [25]. De plus, il est important de noter que des cibles de transmutation contenant de l'Am ont été fabriquées par le procédé INRAM (INfiltration of Radioactive Materials) développé par l'ITU [26], [27]. Cette voie de synthèse consiste à infiltrer une solution concentrée de nitrate d'actinides dans un matériau poreux à base d' UO_2 .

II.1.4. Faisabilité de la transmutation

De nombreuses études menées à la fois en REP et en RNR ont été entreprises afin de comprendre les conséquences de l'introduction d'AM dans le combustible sur le fonctionnement, le contrôle et la sûreté des réacteurs [28-32]. Pour cela, l'ensemble des propriétés de ces matériaux et leurs comportements sous irradiation sont étudiés en particulier au CEA [21], [33]. L'Am étant l'AM majoritaire, les études se focalisent donc principalement sur son incorporation dans le combustible. C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail de thèse dont l'objectif est d'élaborer et de caractériser des CCAM de type $U_{1-y}Am_yO_{2\pm x}$ ($0,10 \leq y \leq 0,30$) [34].

III. Propriétés intrinsèques du système U-Am-O

III.1. Données cristallographiques dans le système U-O et Am-O

Les diagrammes de phase et les structures cristallographiques des oxydes des systèmes U-O et Am-O sont présentés dans ce paragraphe. Ces données sont essentielles pour appréhender l'étude des matériaux $U_{1-y}Am_yO_{2\pm x}$ pour lesquels aucun diagramme de phase n'est reporté dans la littérature.

III.1.1. Système U-O

III.1.1.1. Diagramme de phase U-O

Le diagramme de phase du système U-O, présenté en Figure 13 [35], est constitué de plusieurs phases :

- α - U_4O_{9-y} : phase U_4O_{9-y} rhomboédrique ;
- β - U_4O_{9-y} : phase U_4O_{9-y} cubique basse température ;
- γ - U_4O_{9-y} : phase U_4O_{9-y} cubique haute température ;
- U_3O_7 : phase U_3O_7 quadratique ;
- α - U_3O_{8-z} : phase U_3O_8 orthorhombique basse température ;
- β - U_3O_{8-z} : phase U_3O_8 orthorhombique haute température.

Comme le montre le diagramme de phase U-O, le domaine de composition des oxydes d'U est étendu en raison de l'existence de nombreux degrés d'oxydation de l'U (+IV, +V, +VI). L'existence de la phase fluorine $UO_{2\pm x}$ s'étend dans un grand domaine de stœchiométrie :

- O/U = 2,00 à 2,22 à 1073 K;
- O/U = 1,60 à 2,30 à 2673 K.

III.1.1.2. Structure des oxydes d'uranium

III.1.1.2.1. Dioxyde d'uranium UO_2

L' UO_2 cristallise avec une structure de type fluorine (CaF_2) dans le groupe d'espace Fm-3m avec un paramètre de maille égal à 5,4706 Å [36]. Comme le montre la Figure 14, cette structure peut être décrite soit à partir du réseau anionique (cubique simple) soit à partir du réseau cationique (cubique faces centrées).

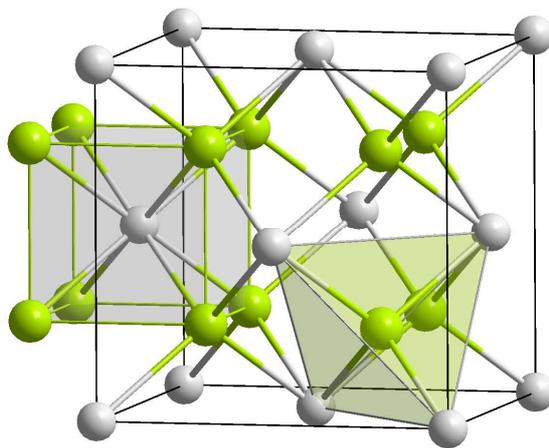


Figure 14 : structure de type fluorine de l'oxyde stœchiométrique UO_2 (vert : O ; gris : U).

III.1.1.2.2. Oxydes surstœchiométriques UO_{2+x}

La structure de la phase surstœchiométrique UO_{2+x} présente la même structure de type fluorine et le même groupe d'espace que l'oxyde stœchiométrique UO_2 . Le sous-réseau cationique n'est pas perturbé par l'insertion d'anions supplémentaires. En effet, Willis *et al.* [37] ont montré que ces derniers se positionnent dans des sites particuliers s'associant avec des lacunes anioniques pour former des clusters anioniques. Au fur et à mesure de l'insertion d'anions, la valence de l'U augmente afin de conserver l'électroneutralité du système. En conséquence, le paramètre de maille évolue en fonction de l'excédent anionique sous l'effet synergique et antagoniste du changement de valence du cation et de la modification de l'arrangement anionique local.

III.1.1.2.3. Oxyde U_4O_{9-y}

Comme le montre le diagramme de phase U-O présenté en Figure 13, l'oxyde U_4O_{9-y} possède trois variétés allotropiques. La phase α - U_4O_{9-y} possède une maille rhomboédrique, quasi-cubique, avec pour paramètres $a = 5,4338$ Å et $\alpha = 90,078^\circ$ [38]. Au dessus de 338 K, cette phase n'est plus stable et la déformation disparaît pour donner la phase β - U_4O_{9-y} . Celle-ci est cubique avec un paramètre de maille de $a = 5,441$ Å et son groupe d'espace est I -43d

[39]. De plus, un nombre important de raies de surstructure de période égale à 4 fois le paramètre de maille primitive d' U_4O_9 a été mis en évidence. La phase $\gamma-U_4O_{9-y}$, présente entre 833 et 1396 K, résulterait d'un désordre partiel au sein de la structure cristalline mais conserverait la symétrie cubique [40].

III.1.1.2.4. Oxyde U_3O_{8-z}

L' U_3O_{8-z} présente deux variétés allotropiques de structure orthorhombique ou hexagonale pouvant présenter des phénomènes complexes d'ordre-désordre qui sont assez mal connus [41] :

- la phase $\alpha-U_3O_{8-z}$ a pour paramètre de maille $a = 6,715 \text{ \AA}$, $b = 11,960 \text{ \AA}$, $c = 4,146 \text{ \AA}$ et pour groupe d'espace Cmcm pour les températures inférieures à 1073 K;
- la phase $\beta-U_3O_{8-z}$ a pour paramètre de maille $a = 7,070 \text{ \AA}$, $b = 11,445 \text{ \AA}$, $c = 8,303 \text{ \AA}$ et pour groupe d'espace Cmcm pour les températures supérieures à 1073 K.

Cet oxyde est particulièrement intéressant car il se réduit en UO_2 en conditions réductrices à haute température. Cette transformation de phase s'accompagne d'un retrait important du volume de la maille menant à un retrait de 36% de la taille des particules à l'échelle microscopique et peut ainsi générer de la porosité dans la microstructure.

III.1.2. Système Am-O

III.1.2.1. Diagramme de phase Am-O

Le système Am–O est encore mal connu mais supposé analogue à celui du système Pu–O car ils présentent des états d'équilibre similaires mais pour des compositions de phases différentes. Les deux diagrammes disponibles sont ceux de Zari et Zamorani présenté en Figure 15 [42] et de Konings et Cordfunke décrit en Figure 16 [43]. Les principales différences sont observées pour des valeurs d'O/Am comprises entre 1,50 et 1,70. Dans les deux cas, les phases rencontrées sont :

- A : phase Am_2O_3 hexagonale haute température ;
- C : phase Am_2O_3 cubique basse température ;
- C' : phase Am_2O_{3+y} cubique haute température ;
- α : phase AmO_{2-x} cubique haute température ;
- α_1 : phase AmO_{2-x} cubique basse température ;
- α_2 : phase AmO_{2-x} cubique température intermédiaire ;
- L : phase liquide.

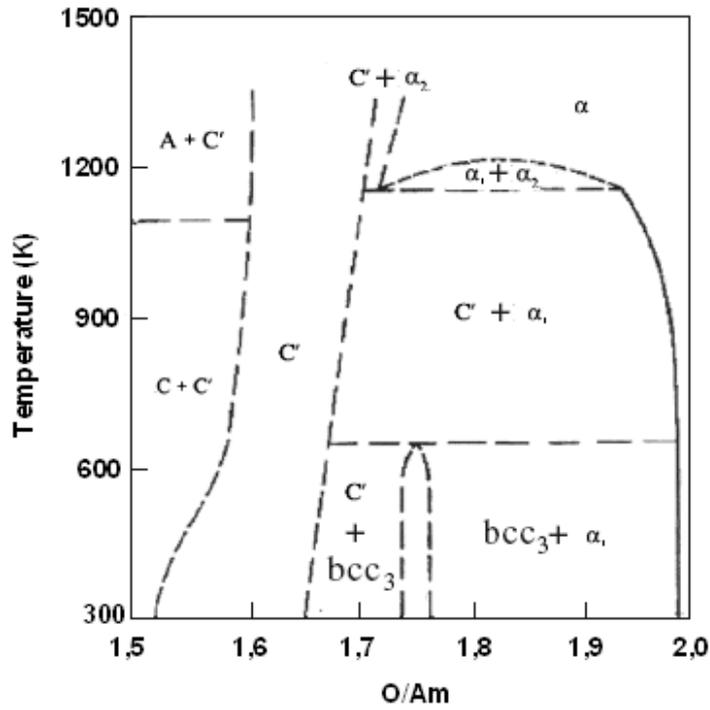


Figure 15 : diagramme de phase du système Am-O [42].

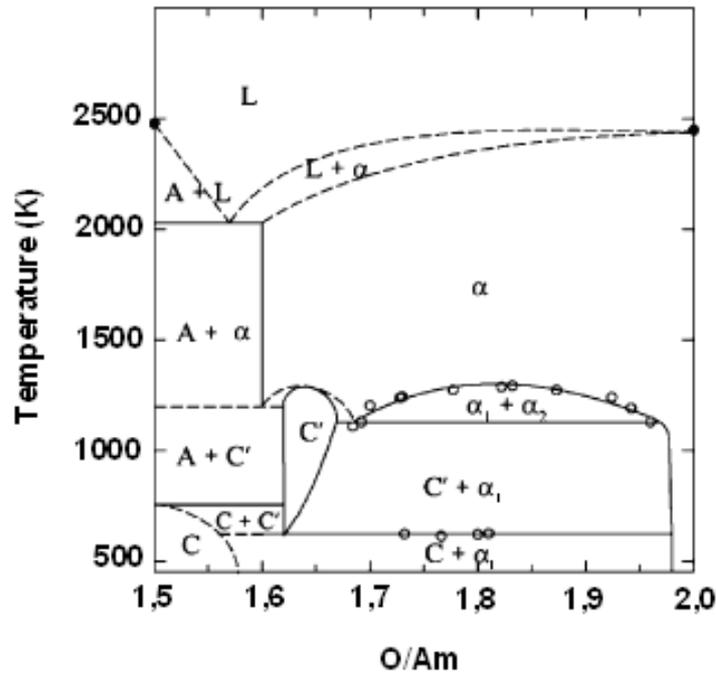


Figure 16 : diagramme de phase du système Am-O [43].

III.1.2.2. Structure des oxydes d'Am

Les oxydes d'Am peuvent cristalliser sous différentes formes en fonction des conditions de température et du rapport O/Am. L'ensemble de ces données est répertorié dans le Tableau 3.

III.1.2.2.1. Dioxyde d'américium AmO_2

La structure d' AmO_2 est de type fluorine isomorphe d' UO_2 et de PuO_2 [44]. En fonction des conditions de température et de pression, ce composé possède un large domaine de sousstœchiométrie où le réseau cationique reste inchangé tandis que le réseau anionique est lacunaire [45]. Dans cette structure, les espèces cationiques sont en coordinence VIII.

III.1.2.2.2. Sesquioxyde d'américium Am_2O_3

D'après la littérature, Am_2O_3 existe sous différentes structures.

- Phase Am_2O_3 cubique :

Dans ce type de symétrie, l'Am a un degré d'oxydation égal à (+III) et une coordinence de VIII.

Pour des températures inférieures à 620K, la phase Am_2O_3 a une structure cubique de type C [46].

Pour des températures comprises entre 620K et 1470K et quand le rapport O/Am est égale à 1,62, l'oxyde Am_2O_3 cristallise dans un système cubique F isomorphe à Mn_2O_3 avec 16 motifs par maille élémentaire.

Pour des températures supérieures à 1470K, Casalta [47] rapporte que l'indexation de certaines raies n'est pas possible et que cela révélerait l'existence d'une nouvelle phase.

Pour les températures élevées proches de 1720K, il semble qu'une structure cubique, similaire à la forme haute température de la variété cubique de Pu_2O_3 soit formée [47].

- Phase Am_2O_3 hexagonale type A

La phase Am_2O_3 hexagonale, de composition O/Am = 1,504, cristallise dans le système hexagonal avec une structure de type La_2O_3 [48]. L'Am(+III) est en coordinence VI.

Tableau 3 : structures cristallines et paramètres de maille des oxydes d'Am.

	Formule	Structure	Type	Paramètres de maille				Auteur	Référence
				a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)		
Dioxyde	AmO ₂	Cubique F	CaF ₂	5,388				W. H. Zachariasen	[44]
				5,3772				T. D. Chikalla	[46]
				5,3897				S. Casalta	[45]
				5,375				A. Jankowiak, C. Maillard	[49]
Sesquioxyde	Am ₂ O ₃	Cubique C	Mn ₂ O ₃	11,03				D.H. Templeton,	[50]
								C. H. Dauben	
				10,85				S. Casalta	[47]
	AmO _{1,62}	Cubique F		10,99 - 10,77				S. Casalta	[47]
Sesquioxyde	Am ₂ O ₃			11,000				S. Casalta	[47]
Sesquioxyde	Am ₂ O ₃	Hexagonal	La ₂ O ₃	3,817		5,971		T. D. Chikalla	[46]
				3,8100		5,957		S. Casalta	[47]
Sesquioxyde	Am ₂ O ₃	Monoclinique	Sm ₂ O ₃	14,38	3,52	8,92	100,4	S. Casalta	[47]
Monoxyde	AmO	Cubique F	NaCl	4,95				D. H. Templeton	[48]

- Phase Am₂O₃ monoclinique type B

La phase Am₂O₃ monoclinique a été observée par Chikalla pour des composés dont le rapport O/Am est compris entre 1,51 et 1,54. Cette phase est selon lui, une structure monoclinique de type B comparable à celle de Sm₂O₃. L'existence d'une telle structure au sein du système Am-O reste à confirmer [47].

III.1.2.2.3. Monoxyde d'américium AmO

La phase AmO de structure cubique à faces centrées a été reportée deux fois dans la littérature mais les paramètres de maille ne sont pas cohérents (4,95 Å [44] et 5,045 Å [51]). A l'heure actuelle, l'existence du monoxyde d'Am est toujours en discussion.

III.2. Etat d'oxydation et rayon ionique

Comme le présente la Figure 17, les actinides légers (de l'Ac à l'Am) possèdent plusieurs degrés d'oxydation car les orbitales sont actives chimiquement. Par opposition, les actinides plus lourds ont moins de degrés d'oxydation possibles car les électrons sont localisés et les orbitales inertes chimiquement [52].

Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw
	2					2							2	
3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3		3
	4	4	4	4	4	4	4	4	4					
		5	5	5	5	5								
			6	6	6	6								
				7	7									

Figure 17 : degrés d'oxydation en solution des actinides (en rouge : degré le plus stable).

Les valeurs des rayons ioniques des espèces U, Am et O sont rapportées dans le Tableau 4. Comme les valeurs des rayons ioniques d'U⁴⁺ et d'Am⁴⁺ sont très proches, ils peuvent théoriquement se substituer dans le réseau cationique. C'est également le cas de l'Am³⁺ lorsqu'il est en coordinence VI ou VIII.

Tableau 4 : rayons ioniques des espèces U, Am et O selon Shannon et al. [53] et Kato et al. [54].

Ion	Coordinnence	Rayon ionique (Å)	
		[53]	[54]
U ⁴⁺	VIII	1,00	0,9972
U ⁵⁺	VIII	0,89	x
Am ³⁺	VI	1,09	x
	VIII	0,97	x
Am ⁴⁺	VIII	0,95	0,9539
O ²⁻	IV	1,38	1,3720
	VI	1,40	x
	VIII	1,42	x

III.3. Diffusion de l'U et de l'Am

La diffusion de l'U dans l'UO_{2±x} a fait l'objet de nombreuses études. A 1773K, le coefficient de diffusion de l'U dans l'UO_{2,00} est de l'ordre de 10⁻¹⁹ cm².s⁻¹ et de l'ordre de 10⁻²¹ m².s⁻¹ dans l'UO_{2,20} [55], [56]. A 1873K, le coefficient de diffusion de l'U dans l'UO_{2,00} est égal à 10⁻¹⁸ cm².s⁻¹.

Concernant la diffusion de l'Am dans l'UO_{2±x}, peu de données sont disponibles. Sato *et al.* [57] ont mis en évidence que le coefficient de diffusion de l'Am est de l'ordre de 10⁻¹⁰ cm².s⁻¹ dans l'UO_{2,00} à 1873K. Aucune donnée n'est disponible sur la diffusion de l'Am dans l'UO_{2±x} à 2023K. Cependant, puisqu'il existe six ordres de grandeur sur les coefficients à 1873K, il peut être supposé que cette différence reste significative à 2023K, ce qui peut amener à la formation d'une porosité intergranulaire par effet Kirkendall.

IV. Spécificités des matériaux chargés en Am

La présence d'AM et notamment d'Am dans les combustibles impose de nouvelles contraintes par rapport aux combustibles classiques. Celles-ci concernent principalement le procédé de fabrication (contrôle de l'atmosphère de frittage) et l'évolution des matériaux (auto-irradiation).

IV.1. Potentiel d'oxygène

Le potentiel d'oxygène, noté $\Delta \bar{G} O_2$, est un paramètre essentiel à prendre en compte lors de la fabrication des couvertures U_{1-y}Am_yO_{2±x}. En effet, celui-ci détermine la stœchiométrie finale du composé, *i.e.* le rapport oxygène sur métal noté O/M, et affecte notamment les propriétés intrinsèques du combustible telles que sa conductivité thermique, sa température de fusion,

l'interaction entre la gaine et le combustible et une réactivité plus ou moins prononcée vis-à-vis du fluide caloporteur.

De plus, les diagrammes de phases des systèmes binaires U-O et Am-O ont mis en évidence de nombreuses transitions allotropiques et transformations de phases. Celles-ci dépendent notamment essentiellement de la pression partielle d'oxygène lors du traitement thermique des matériaux.

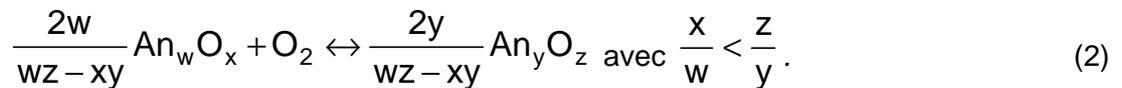
IV.1.1. Généralités

Le potentiel d'oxygène du combustible, ou enthalpie libre molaire partielle d'oxygène, est calculé en utilisant la relation (1) qui exprime l'égalité des potentiels entre phases solides et gazeuses à l'équilibre thermodynamique :

$$\overline{\Delta G}_{O_2} = RT \ln p_{O_2}^* \quad (1)$$

où R est la constante des gaz parfaits, T est la température absolue et $p^*_{O_2}$ la pression partielle d'oxygène.

Dans un système An-O, l'équilibre entre deux phases An_wO_x et An_yO_z , considérées comme les deux pôles d'une solution solide, est exprimé par l'équation-bilan (2) :



A partir de l'équation (1) donnant le potentiel d'oxygène pour une température fixée, la pression partielle d'oxygène du système à l'équilibre $p_{O_{2eq}}$ peut être déterminée.

Lorsque $p_{O_2} > p_{O_{2eq}}$, le système évolue spontanément dans le sens de la formation d' An_yO_z comme le montre la Figure 18. La surface située au dessus de la droite d'équilibre constitue donc le domaine de stabilité d' An_yO_z . De la même façon, pour $p_{O_2} < p_{O_{2eq}}$, l'évolution du système conduit à la formation d' An_wO_x . La surface située en dessous de la droite d'équilibre constitue alors le domaine de stabilité d' An_wO_x .

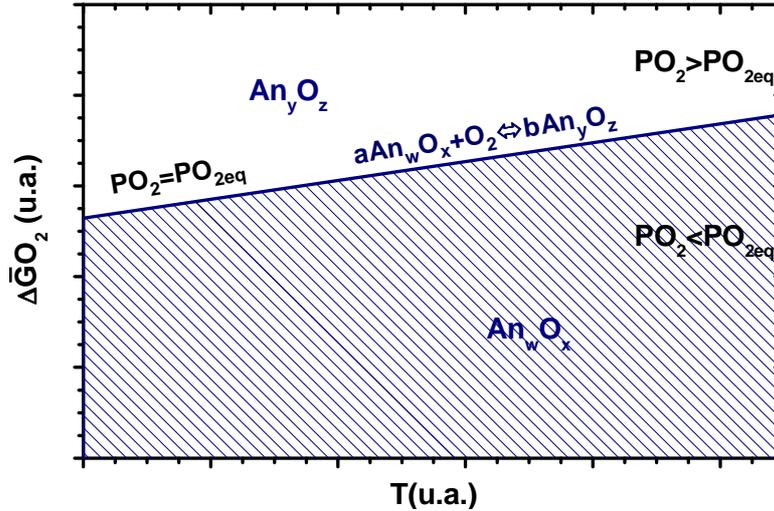


Figure 18 : diagramme d'équilibre dans le système An-O.

IV.1.2. Diagramme de potentiel d'oxygène en fonction de la température

La Figure 19 présente le potentiel d'oxygène des composés AmO_{2-x} et $UO_{2\pm x}$ en fonction de la température pour un écart à la stœchiométrie donné.

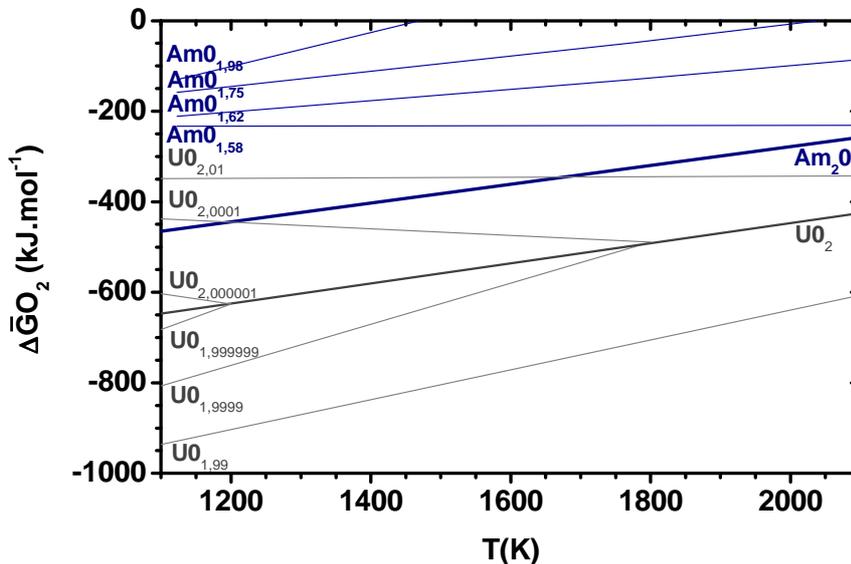


Figure 19 : potentiel d'oxygène d' AmO_{2-x} (bleu) et d' $UO_{2\pm x}$ (gris) en fonction de la température.

Pour un même écart à la stœchiométrie, ce diagramme met en évidence que les composés AmO_{2-x} ont des potentiels d'oxygène plus élevés que ceux des espèces $UO_{2\pm x}$, ce qui conduit à l'impossibilité de faire coexister des cations $Am(+IV)$ avec des cations $U(+IV)$ dans les conditions de frittage conventionnelles de l' UO_2 . En effet, à 2023K sous H_2 sec, l' AmO_{2-x} est largement

sousstœchiométrique voire en dehors de son domaine de stabilité. Une réduction excessive de l'oxyde peut donc avoir lieu, y compris à basse température, et conduire à la formation d'espèces gazeuses de type AmO et de précipités Am sous la forme d'inclusions métalliques.

Les principaux risques pouvant alors y être associés sont :

- une perte de l'homogénéité de répartition des éléments (gradient de composition) ;
- une stœchiométrie mal maîtrisée ;
- un non respect de la composition visée ;
- un risque de sublimation puis d'accumulation d'Am dans les zones « froides » du four.

Il est donc essentiel de contrôler précisément l'atmosphère de frittage des composés $U_{1-y}Am_yO_{2\pm x}$ par le biais d'une approche théorique préliminaire visant à décrire précisément leurs comportements thermodynamiques sur une large gamme d'atmosphères.

IV.2. Activité α des composés chargés en Am

L' ^{241}Am a une activité α très élevée, *i.e.* $1,27 \cdot 10^{11} \text{ Bq} \cdot \text{g}^{-1}$, et décroît selon le mécanisme de désintégration suivant (3) :



La particule α de 5,45 MeV a un parcours de 20 μm dans le matériau et cède 99% de son énergie par interaction avec les électrons. L'énergie restante est dissipée en fin de parcours par collisions élastiques en produisant une centaine de déplacements atomiques [58]. Le noyau de recul ^{237}Np a une énergie de 91 keV et un parcours moyen de 200 Å. Il est à l'origine de 1000 à 2000 déplacements atomiques pouvant conduire à l'amorphisation de la structure [59].

L'auto-irradiation α aboutit à des modifications structurales (transition de phases, amorphisation, expansion du paramètre de maille, *etc.*) [60-65]. Dans les matériaux chargés en Am, la transition cristal-amorphe a souvent été mise en évidence [66], [67]. L'auto-irradiation conduit aussi au gonflement des pastilles à l'échelle macroscopique [59], [68], [69]. Ce phénomène est accentué par la formation de PF et d'He de décroissance en réacteur [70-74]. C'est pour cette raison qu'il peut être intéressant d'optimiser la microstructure de ces nouveaux combustibles pour favoriser le relâchement de ces espèces gazeuses.

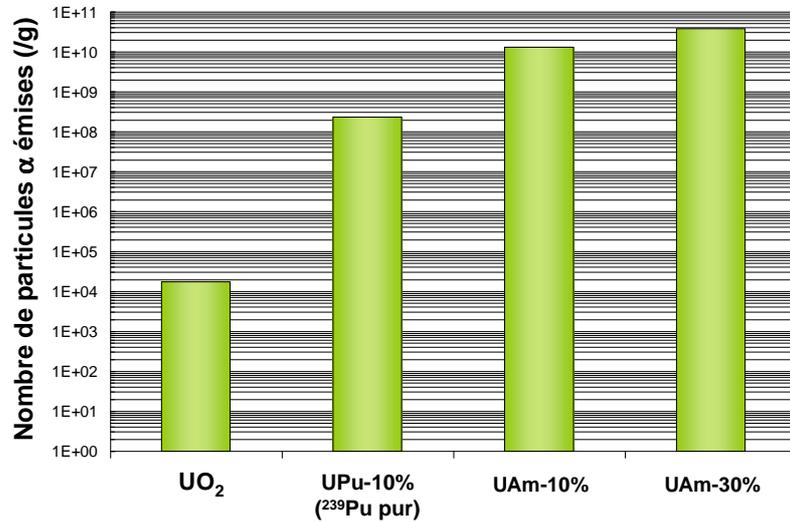


Figure 20 : nombre de particules α émises par seconde par différents matériaux chargés en AM.

Tableau 5 : activité des principaux actinides mineurs.

Elément	Période (années)	Activité (Bq.g ⁻¹)
²⁴¹ Am	432,2	1,27.10 ¹¹
²³⁸ Pu	87,7	6,33.10 ¹¹
²³⁹ Pu	24110	2,29.10 ⁹
²⁴⁰ Pu	6537	8.43.10 ⁹
²⁴¹ Pu	14,4	3,81. 10 ¹²
²³⁷ Np	2,14.10 ⁶	2,61.10 ⁷
²³⁵ U	7.04.10 ⁸	7.99.10 ⁴
²³⁸ U	4,47.10 ⁹	1,24.10 ⁴

V. Conclusion du chapitre I

Le recyclage des AM et leur transmutation est un enjeu environnemental et énergétique très important. Parmi les différents scénarios envisagés, la transmutation en mode hétérogène est une des voies privilégiées. Cette option consiste à séparer les AM du combustible usé et à les concentrer dans des assemblages dédiés de type $U_{1-y}Am_yO_{2\pm x}$ situés en périphérie du cœur du réacteur. Cette revue bibliographique met en évidence les difficultés associées à la maîtrise de la fabrication de ce type de matériau. Les propriétés thermodynamiques particulières des composés AmO_{2-x} , dont les potentiels d'oxygène sont nettement plus élevés que ceux des $UO_{2\pm x}$, nécessitent un contrôle précis de l'atmosphère de frittage pour la fabrication de combustibles $U_{1-y}Am_yO_{2\pm x}$. En effet, dans les conditions conventionnelles de frittage du combustible UO_2 , il existe un risque de réduction excessive de l'oxyde AmO_{2-x} qui peut mener à des transformations de phase et à la sublimation de l'Am. Un moyen de parvenir à cette maîtrise est d'établir les conditions optimales de frittage à partir d'un modèle thermodynamique décrivant la solution solide sur une large gamme de stœchiométrie, ce qui requiert un nombre suffisamment important de points expérimentaux. Dans un système très peu étudié tel que U-Am-O, il est donc nécessaire d'acquérir des données expérimentales supplémentaires à partir d'échantillons élaborés dans diverses atmosphères de frittage. En outre, l'activité α élevée de l'Am conduit à une forte auto-irradiation du matériau nécessitant une étude multi-échelle des mécanismes impliqués dans ce phénomène. Celui-ci étant exacerbé lors de l'irradiation en réacteur, des combustibles à microstructures optimisées limitant la dégradation des propriétés seront élaborés et caractérisés.

CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I. Contraintes liées au travail en milieu ionisant

La fabrication d'échantillons de type $U_{1-y}Am_yO_{2\pm x}$ requiert la mise en œuvre de poudres d'oxydes d'U et d'Am qui est soumise à des contraintes spécifiques en raison de leur radiotoxicité importante. Des méthodes de travail ont ainsi été développées pour prévenir les risques d'irradiation et de contamination liés à l'utilisation de ces composés.

I.1. Manipulation en cellules blindées

Comme le montre la Figure 21, les composés sont manipulés en cellules blindées constituées d'une coque en acier de forte épaisseur et de hublots en verre au plomb. Ces cellules sont maintenues en dépression par rapport au bâtiment afin d'assurer le confinement dynamique de la matière en plus du confinement statique garanti par la présence de joints d'étanchéité. La préhension des échantillons s'effectue au moyen de télémanipulateurs.



Figure 21 : cellules blindées.

I.2. Manipulation en boîte à gants

Au sein du laboratoire, certains équipements de caractérisation sont implantés en boîtes à gants car leur manipulation, plus complexe, exige une plus grande sensibilité que celle permise par les télémanipulateurs. La quantité de matière est alors limitée afin d'éviter une exposition trop importante des expérimentateurs au rayonnement ionisant. Comme le montre la Figure 22, une

boîte à gants est constituée de panneau en Kiowaglass et de gants qui peuvent être plombés pour assurer une meilleure protection des membres antérieurs.

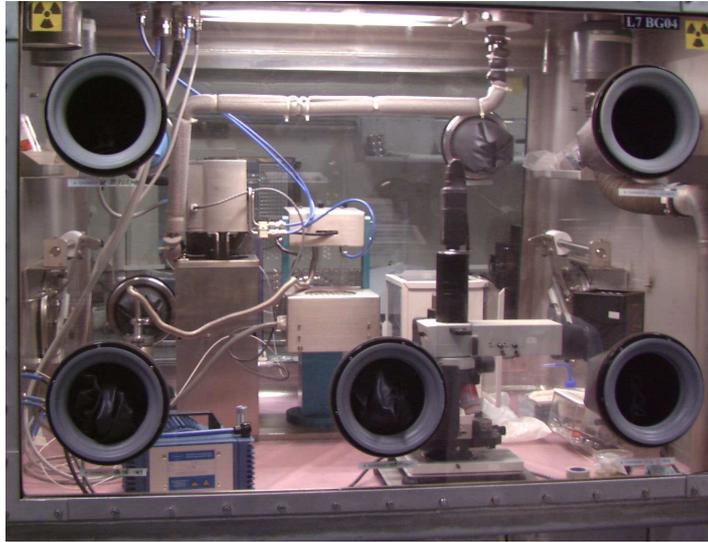


Figure 22 : boîte à gants.

Parallèlement aux aspects propres à la radiotoxicité de l'U et de l'Am, la gestion et la manipulation de ces matériaux doivent répondre aux prescriptions imposées par le référentiel de sûreté de l'installation. Ainsi, toutes les opérations effectuées sur ces éléments telles que la division d'un lot, la mise aux déchets, le transfert de matière d'un poste de travail à un autre, *etc.*, sont soumises à un suivi spécifique appelé Gestion des Matières Nucléaires (GMN).

II. Caractérisation des échantillons

II.1. Métrologie des pastilles

Les mesures de diamètre ont été réalisées avant et après chaque frittage par métrologie laser en cellules blindées. L'équipement, présenté en Figure 23, a été conçu au sein du laboratoire et permet d'effectuer 300 mesures de diamètres avec une précision de $2 \mu\text{m}$ à intervalles réguliers de $16 \mu\text{m}$ sur toute la hauteur de l'échantillon. Comme l'indique la Figure 24, les diamètres mesurés sont reportés sur un graphique en 3D permettant une visualisation des profils en fonction de la température de frittage et de la teneur en Am. La masse volumique des échantillons est alors déterminée à partir de la moyenne des diamètres, de la hauteur obtenue au comparateur ($\pm 0,05 \text{ mm}$) et de la masse mesurée par une balance de précision ($\pm 0,1 \text{ mg}$). Dans ce travail, les densités relatives n'ont pas été utilisées en raison de l'incertitude sur la détermination de la densité théorique des matériaux $\text{U}_{1-y}\text{Am}_y\text{O}_{2\pm x}$. Bien que celles-ci puissent être calculées à partir du paramètre de maille, l'activité α élevée de l'Am entraîne une augmentation de celui-ci et donc une

incertitude sur la valeur de la densité théorique. De plus, la masse molaire utilisée dans ce calcul nécessite la détermination de l'écart à la stœchiométrie, ce qui est relativement difficile pour les matériaux étudiés entraînant ainsi une incertitude supplémentaire dans le calcul de la densité théorique.

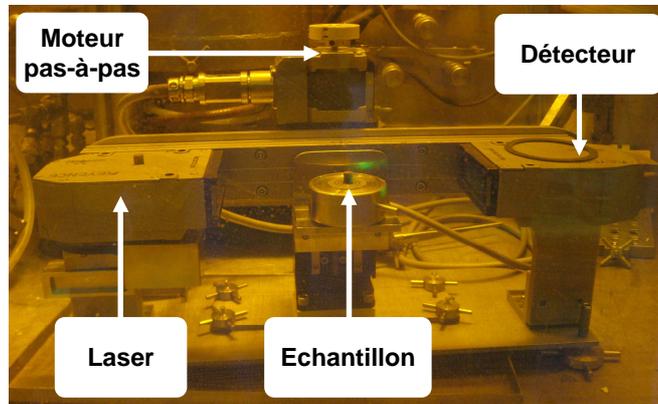


Figure 23 : dispositif de métrologie laser.

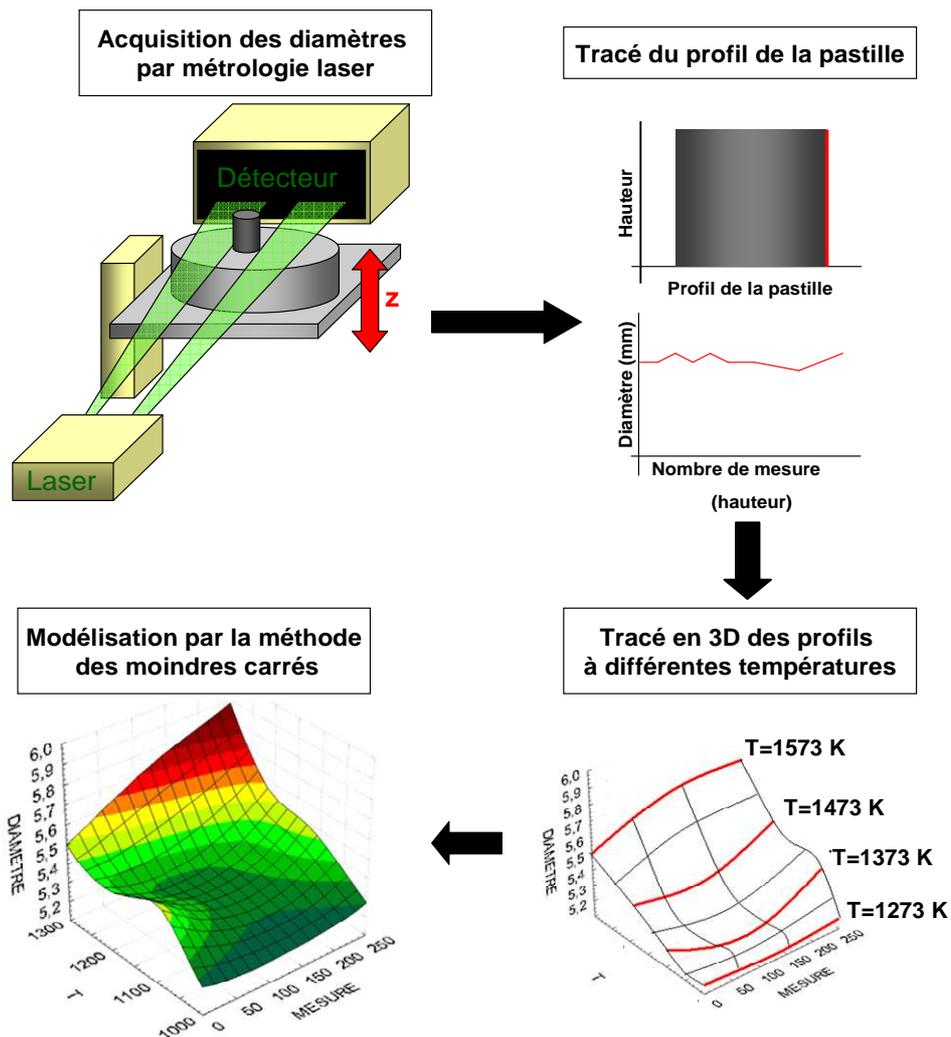


Figure 24 : principe du tracé des représentations 3D des profils des pastilles.

II.2. Microscopie optique

Les microstructures des échantillons ont été observées au moyen d'un microscope optique OLYMPUS modèle BX30M. Les échantillons sont préalablement enrobés dans une résine et polis au moyen de papiers SiC de granulométrie décroissante (52, 35, 22 et 14 μm). L'état de surface final est obtenu avec un feutre imbibé successivement de solutions diamantées de granulométrie égale à 9, 3 et 1 μm . Entre chaque polissage, un nettoyage de la surface est effectué dans un bac à ultrason.

II.3. Microscopie électronique à balayage

L'appareillage utilisé est un microscope électronique ZEISS à effet de champ de type SUPRA 55/55VP. Il est associé à un détecteur EDS (Energy Dispersion Scanning) et un détecteur WDS (Wavelength Dispersion Scanning) de marque OXFORD INSTRUMENTS qui permet de différencier les raies de l'U et de l'Am et réaliser ainsi des cartographies élémentaires.

II.4. Diffraction des rayons X

Les échantillons radioactifs sont préparés en boîte à gants et placés dans un container en acier inoxydable avec une fenêtre de béryllium transparente aux rayons X. Le container est ensuite fixé sur le diffractomètre Bruker D8 Advance présenté à la Figure 25 et utilisant la raie $K\alpha_1$ du molybdène ($K\alpha_1 = 0,7093 \text{ \AA}$). Le calage des pics en 2θ est assuré par l'ajout d'un étalon d'or (fiche JCPDS n° 04-0784) à la poudre à analyser. Les programmes EVA et FULLPROF [75] ont été utilisés pour le traitement des diffractogrammes et l'affinement des paramètres de maille par pattern-matching.

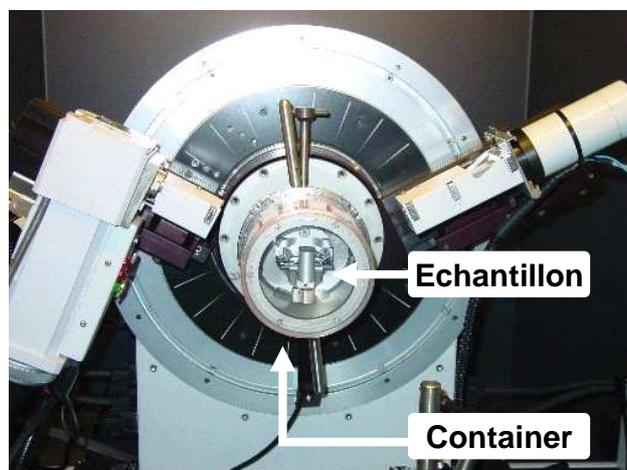


Figure 25 : diffractomètre Bruker D8 Advance nucléarisé.

II.5. Spectroscopie d'absorption des rayons X

La spectroscopie d'absorption par rayons X (XAFS) permet d'étudier les propriétés électroniques et l'environnement local autour d'un élément donné à l'échelle atomique ou moléculaire [76]. Cette technique présente l'avantage de pouvoir sonder tous les types d'atomes et peut s'appliquer à un grand nombre de matériaux tels que les cristaux, les matériaux amorphes, les verres, les liquides, les membranes, *etc.* Les analyses par XAFS sur les matériaux contenant de l'Am sont limités aux composés AmO_2 [77], [78], $(\text{Zr,Y,Am})\text{O}_2$ [79-81], AmAlO_3 [82], $\text{Pb}_2\text{Se}_2\text{AmCu}_3\text{O}_8$ [83] et $\text{Am}(\text{OH})_3$ [84].

II.5.1. Principe

La XAFS repose sur les phénomènes d'interaction photon X – matière et plus particulièrement sur l'effet photoélectrique. L'échantillon soumis à un flux de photons X absorbe une partie des photons, ce qui conduit à l'éjection d'un électron de cœur de l'atome sondé vers un niveau de plus haute énergie ou vers le continuum (selon l'énergie des photons incidents). Ces transitions d'un état initial $|\psi_i\rangle$ vers un état final $|\psi_f\rangle$ sont permises uniquement si la règle d'or de Fermi est respectée. Celle-ci est exprimée selon l'équation (4) :

$$\mu(E) = \frac{4\pi^2 n e^2}{\hbar c} \sum_f |\langle \psi_i | H | \psi_f \rangle|^2 \delta(E_i - E_f + \hbar\omega) \quad (4)$$

où :

- $\mu(E)$ est le coefficient d'absorption ;
- n est la densité d'atomes considérés ;
- $|\psi_i\rangle$ est la fonction d'onde de l'état initial ;
- $|\psi_f\rangle$ est la fonction d'onde décrivant l'état final de l'électron éjecté de l'atome absorbeur ;
- H est l'hamiltonien d'interaction entre les états $|\psi_i\rangle$ et $|\psi_f\rangle$;
- δ est la distribution de Dirac qui exprime le fait que la transition ne peut avoir lieu que pour des énergies du photon X définies (conservation de l'énergie).

Lorsque l'énergie du photon incident est suffisante pour causer l'éjection d'un électron de l'atome absorbant vers le continuum, il y a une augmentation importante du coefficient d'absorption $\mu(E)$: c'est le seuil d'absorption. Ainsi, les énergies de ces seuils sont égales aux énergies de liaisons des électrons des couches K, L, M, *etc.* Les seuils d'absorption notés K, L_I , L_{II} , L_{III} , M_I , *etc.* correspondent respectivement à l'excitation d'un électron des orbitales 1s, 2s, $2p_{1/2}$, $2p_{3/2}$, 3s.

Expérimentalement, la grandeur physique mesurée est le coefficient d'absorption $\mu(E)$ qui décrit l'absorption des rayons X en fonction de l'énergie incidente E. D'après la loi de Beer-

Lambert, ce coefficient dépend de l'intensité du rayonnement incident I_0 et du rayonnement transmis I_t . Pour un échantillon homogène d'épaisseur x , la fonction $\mu(E)$ est décrite par l'équation (5) :

$$\mu(E).x = \ln\left(\frac{I_t(E)}{I_0(E)}\right) \quad (5)$$

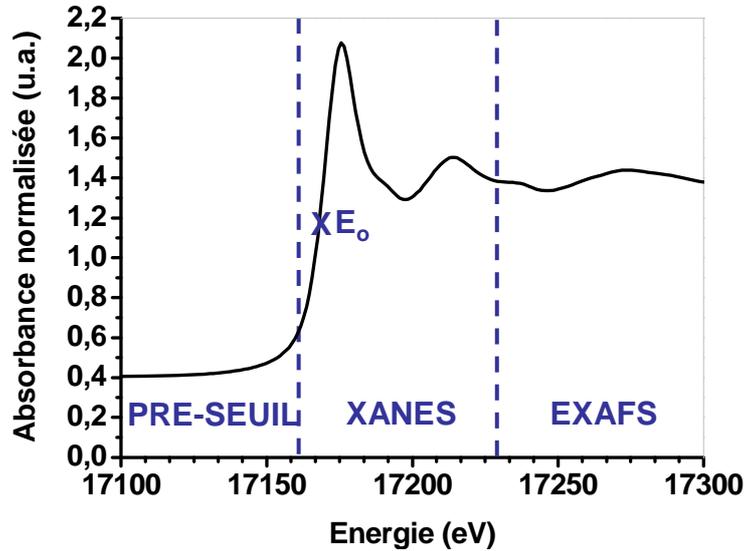


Figure 26 : exemple de spectre d'absorption des rayons X.

Comme le montre la Figure 26, un spectre d'absorption des rayons X présente trois régions correspondant chacune à une gamme d'énergies du photon incident et à trois processus électroniques distincts.

Lorsque l'énergie du photon est inférieure à l'énergie d'ionisation E_0 de l'atome sondé, alors il n'y a pas d'absorption. Cette région est appelée pré-seuil.

La partie du spectre située quelques eV en dessous et 50eV au-delà du seuil constitue la région XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure). L'onde du photoélectron est rétrodiffusée par plusieurs voisins, c'est un régime de diffusion multiple. Ce domaine d'énergie contient des informations électroniques et géométriques de l'atome absorbeur sondé.

Enfin, quand l'énergie du photon incident est plus élevée, l'électron est éjecté vers le continuum avec une énergie cinétique importante. Dans cette région appelée EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure), le phénomène de diffusion simple domine ; c'est-à-dire que l'onde photoélectrique est rétrodiffusée par un seul voisin. Un traitement mathématique des interférences ainsi créées permet d'accéder à la distribution radiale autour de l'élément absorbeur (nature et distance des atomes voisins).

Le signal EXAFS correspond à l'état final d'interférence mettant en jeu la diffusion du photon-électron émis sous forme d'une onde sphérique. Les modulations du coefficient d'absorption sont décrites par la fonction $\chi(E)$ suivante :

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)} \quad (6)$$

où $\mu(E)$ est le coefficient d'absorption de l'atome dans l'échantillon et $\mu_0(E)$ est le coefficient de l'atome isolé (appelé coefficient d'absorption atomique).

Pour relier χ aux paramètres structuraux, il est indispensable de convertir l'énergie E en vecteur d'onde du photoélectron k . Cette transformation donne alors la grandeur $\chi(k)$:

$$\chi(k) = S_0^2 \frac{-N_j |f_j(k, \pi)|}{kr_j^2} \sin(2k\bar{r}_j + 2\delta_j + \Phi) \times \left[\exp(-2\sigma_j^2 k^2) \times \exp\left(\frac{-2R_j}{\lambda}\right) \right] \quad (7)$$

Cette relation met en jeu deux types de paramètres :

- les paramètres structuraux : N_j , nombre de voisins de type j , r_j est la longueur effective du chemin j entre les atomes émetteurs et rétrodiffuseurs, σ_j est le facteur de Debye-Waller qui correspond aux désordres statistiques et thermiques pour le chemin de diffusion j .
- les paramètres électroniques : S_0^2 définit les pertes intrinsèques dues aux effets multiélectroniques, $f_j(k, \pi)$ est l'amplitude de rétrodiffusion au site j , δ_j est le déphasage dû à l'atome absorbeur et ϕ celui dû à l'atome rétrodiffuseur, λ est le libre parcours moyen de l'électron éjecté.

En règle générale, les expériences de XAFS sont réalisées à des températures inférieures à 30K pour que le désordre thermique tende vers 0. Dans ces conditions, le facteur de Debye-Waller correspond approximativement au désordre statistique.

II.5.2. Préparation des échantillons

La préparation des échantillons a été réalisée en boîte à gants. Après broyage, 1,2 mg d'échantillon à étudier sont mélangés intimement avec 15 mg de nitrure de bore qui est un composé transparent aux rayons X. Ce mélange est ensuite mis en forme par pressage au moyen d'une matrice dédiée pour obtenir une pastille de forme oblongue ($L = 10$ mm, $l = 3$ mm, $e = 1$ mm) qui est introduite dans deux capsules en téflon. La dernière enveloppe est soudée de manière à assurer son étanchéité.

II.5.3. Réalisation des mesures

Les expérimentations de spectroscopie d'absorption des rayons X ont été réalisées à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) situé à Grenoble sur la ligne de lumière ROBL qui permet l'analyse d'échantillons radioactifs donc l'activité est inférieure à 185 MBq.

Les spectres d'absorption des rayons X ont été collectés en transmission et en fluorescence au seuil L_{II} et L_{III} pour l'U et au seuil L_{III} pour l'Am. En outre, un spectre d'un élément de référence (Y, Mo ou Zr) dont le seuil d'absorption est proche de l'élément sondé a été systématiquement collecté (Tableau 6). Cet élément de référence est une feuille métallique positionnée derrière l'échantillon.

Tableau 6: énergie des éléments de référence

Seuil	Elément de référence	Energie de l'élément (eV)
U L_{II}	Y	17038
U L_{III}	Mo	20000
Am L_{III}	Zr	17998

Les spectres de XAFS ont été collectés dans un intervalle de vecteurs d'onde compris entre 0 et 18 \AA^{-1} pour les seuils L_{III} de l'U et de l'Am et entre 0 et $13,2 \text{ \AA}^{-1}$ pour le seuil L_{II} de l'U. Cette limitation est due à la présence d'une faible quantité de Np dans les échantillons (0,3% massique).

Le logiciel ATHENA [85] est utilisé pour extraire les oscillations du spectre EXAFS. L'affinement des courbes a été réalisé avec le logiciel ARTEMIS [85] en k^3 pour R compris entre 1,0 et $4,4 \text{ \AA}$. Les phases et les amplitudes des chemins de diffusion ont été calculées avec le code *ab initio* FEFF8.40 [86].

II.5.4. Traitement du signal XANES

Pour déterminer le degré d'oxydation de l'U et de l'Am, les spectres XANES ont été comparés à des données collectées dans des conditions expérimentales identiques sur des composés de référence. Pour l'U, les composés de référence sont l' $UO_{2,00}$ et l' $U_4O_{9,6}$. Concernant l'Am, l' AmO_2 [80] et un oxalate mixte $(U^{+IV}_{0,9}, Am^{+III}_{0,1})_2(C_2O_4)_5,6H_2O$ [87] sont respectivement utilisées pour les valences (+IV) et (+III). Les fractions molaires des espèces cationiques sont ensuite déterminées par combinaison linéaire des spectres expérimentaux et de référence. Il est alors possible de déterminer les fractions molaires des espèces cationiques dans le matériau étudié. Pour cela, il est important de préciser que l'U présente une valence mixte U(+IV)/U(+V) dans le composé de référence U_4O_9 et que les fractions molaires respectives sont de 50%.

II.5.5. Traitement du signal EXAFS

Un traitement mathématique des données permet d'obtenir des informations sur l'environnement électronique et structural de l'atome sondé. Les oscillations EXAFS (fonction $\chi(k)$) sont extraites du spectre d'absorption par soustraction du bruit de fond correspondant à

l'absorption du même atome isolé. Une transformée de Fourier est effectuée sur la fonction sinusoïdale afin d'obtenir une fonction possédant une partie réelle et une partie imaginaire. Le module de cette fonction étant composé d'un ensemble de pics correspondant aux différentes sphères de coordination, il est alors possible de traiter le signal pic par pic (sinusoïde par sinusoïde). Les oscillations EXAFS extraites sont ajustées avec des oscillations calculées en utilisant les fonctions de phase et d'amplitude (paramètres électroniques) obtenues par calcul *ab-initio* et/ou par analyse d'un système modèle 'structuralement proche'. A partir de cette modélisation, les paramètres structuraux (N_i , r_i et σ_i) de la sphère de coordination sélectionnée sont déterminés.

II.6. Spectroscopie d'annihilation des positons

La Spectroscopie d'Annihilation des Positons (SAP) est une méthode non destructive pour l'étude des défauts et des vides dans les solides. Dans les solides parfaits, il est possible d'obtenir des informations sur la densité électronique, la quantité de mouvement des électrons et la structure de bandes. La présence d'imperfections (lacunes, dislocations, impuretés, surfaces, *etc.*) modifie ces paramètres dont l'évolution constitue donc une traduction des propriétés des défauts de réseaux. Cette technique a déjà été mise en œuvre pour caractériser des matériaux contenant des actinides tels que UO_2 et $(U,Pu)O_2$ [88], [89].

II.6.1. Principe

La SAP est basée sur les phénomènes d'interaction positon-matière. Le positon (e^+), antiparticule de l'électron (e^-), a des caractéristiques identiques à celles de l'électron ; à l'exception de sa charge et de son moment magnétique qui sont de signes opposés. Lors de la pénétration d'un positon dans la matière, l'énergie cinétique de celui-ci diminue très rapidement ; celui-ci est alors thermalisé par collisions élastiques successives. Le positon est ensuite annihilé avec un électron, ce qui s'accompagne généralement de l'émission de deux photons [90]. Il existe différents processus d'annihilation d'une paire positon-électron. En effet, le positon peut s'annihiler à partir d'un état délocalisé dans le réseau ou à partir d'états localisés où il est piégé dans des puits de potentiel associés à des défauts (lacune, dislocation, *etc.*).

Les principaux paramètres caractéristiques du processus d'annihilation sont le temps de vie du positon, la corrélation angulaire des deux photons et les spectres d'énergie des photons. Le temps de vie d'un positon, noté τ , est la durée qui s'écoule entre l'instant où le positon entre dans le solide et celui où il s'annihile selon un des processus décrit ci-dessus. En présence d'un processus d'annihilation caractérisé par un taux λ , la loi de répartition des annihilations dans le temps s'écrit selon l'équation (8) :

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda N_0 e^{-\lambda t} \quad (8)$$

Le temps de vie τ du positon est alors :

$$\tau = \lambda^{-1} \quad (9)$$

Expérimentalement, le temps de vie d'un positon est déterminé en mesurant la différence entre les émissions d'un photon γ émis par une source radioactive β^+ et d'un photon γ émis par l'annihilation d'une paire e^+e^- . L'activité de la source doit être suffisamment faible pour assurer la présence d'un seul positon dans l'échantillon afin d'éviter toute confusion entre le photon émis par la source et ceux émis par l'annihilation.

Dans un solide, le temps de vie résulte de la superposition des annihilations dans les différents états qui sont accessibles. La détermination de différentes composantes exponentielles du spectre de temps de vie du positon dans le solide permet donc de remonter aux différents états accessibles aux positons [91]. Cependant, la déconvolution des différentes composantes est souvent difficile à résoudre car les différents temps de vie sont assez voisins les uns des autres.

II.6.2. Préparation des échantillons et réalisation des mesures

Les mesures de SAP ont été réalisées sur deux disques ($\varnothing = 4,5$ mm ; $h = 1$ mm) préalablement polis. Ceux-ci sont installés d'une part et d'autre d'une source de ^{22}Na puis placés sur un support en alumine spécialement conçu. Le porte-échantillon, présenté à la Figure 27, est ensuite positionné sur le spectromètre. Cet équipement permet d'enregistrer le temps qui sépare la détection d'un gamma d'énergie 1,28 MeV de celle d'un gamma d'annihilation à 511 keV. Le schéma d'un spectromètre est présenté à la Figure 28. Celui-ci, est composé de deux voies de détection : la première détecte le photon émis par la source de ^{22}Na (voie start) et la seconde détecte le photon d'annihilation (voie stop). Les signaux sont envoyés dans le convertisseur temps-amplitude qui génère un signal dont l'amplitude est proportionnelle au temps qui sépare leurs détections et donc au temps de demi-vie.



Figure 27 : porte-échantillon en alumine.

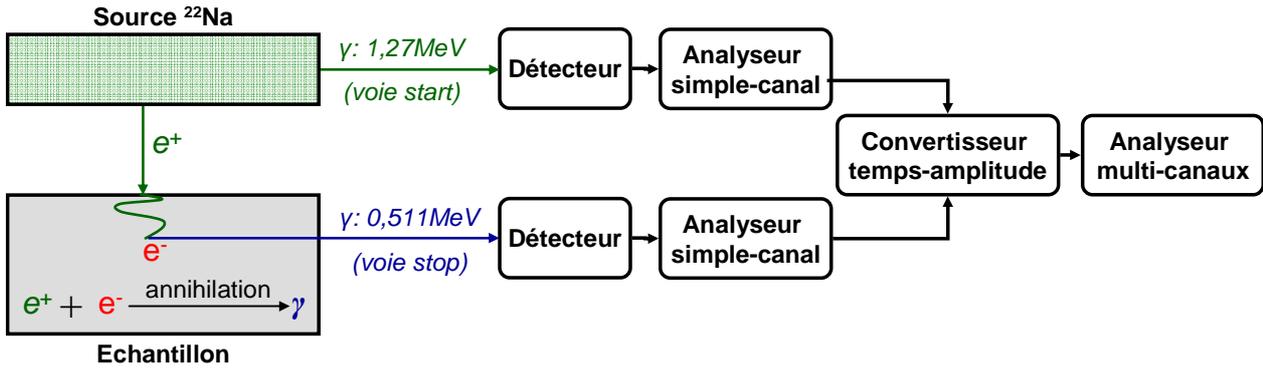


Figure 28 : schéma d'un spectromètre pour la mesure du temps de vie d'un positon.

II.7. Calcul de la dose intégrée en dpa

La dose intégrée dans un matériau est souvent exprimée en déplacement par atome (dpa). Par conséquent, ce formalisme a été adopté dans ce manuscrit. A partir de la dose intégrée en $\alpha \cdot \text{g}^{-1}$, la dose en dpa est calculée selon l'expression (10) :

$$\alpha(\text{dpa}) = \frac{N_d \times \alpha(\alpha/\text{g})}{N} \quad (10)$$

où $\alpha(\text{dpa})$ et $\alpha(\alpha \cdot \text{g}^{-1})$ sont respectivement la dose intégrée en dpa et en $\alpha \cdot \text{g}^{-1}$, N_d est le nombre de défauts créés sous l'effet de l'auto-irradiation, N est le nombre d'atomes par gramme. Par analogie avec les valeurs considérées dans l' UO_2 et l' $(\text{U,Pu})\text{O}_2$, le nombre de défauts créés par la désintégration α dans les matériaux $(\text{U,Am})\text{O}_2$ a été considéré comme égale à 1600.

CHAPITRE III : COMPORTEMENT THERMODYNAMIQUE DE LA SOLUTION SOLIDE $U_{1-y}Am_yO_{2\pm x}$

Comme il a été exposé au Chapitre I, la fabrication des couvertures $U_{1-y}Am_yO_{2\pm x}$ requiert un contrôle précis du potentiel d'oxygène qui implique une étape préalable de modélisation du comportement thermodynamique de ces matériaux lors du frittage. L'ajustement d'un tel modèle nécessite des données expérimentales qui sont peu disponibles dans la littérature pour le système U-Am-O [92]. Il est donc essentiel de disposer de données supplémentaires pour améliorer sa robustesse. Ce chapitre décrit la méthodologie qui a été adoptée pour développer ce modèle basé sur une description du type Lindemer et Besmann [93-96].

I. Modélisation du comportement thermodynamique des oxydes d'actinides

I.1. Données expérimentales disponibles dans la littérature

I.1.1. Système Am-O

Il existe très peu de données expérimentales concernant les potentiels d'oxygène des composés AmO_{2-x} . Chikalla et Eyring [97] ont mesuré la pression de dissociation de l' O_2 dans AmO_{2-x} par thermogravimétrie à l'Institut des TransUranien (ITU, Allemagne) pour des températures comprises entre 1139 et 1445K. Des mesures de potentiel d'oxygène d' AmO_{2-x} ont également été réalisées par Casalta *et al.* [45] en utilisant une cellule galvanique pour des températures comprises entre 930 et 1420K et des valeurs de x comprises entre 0,00 et 0,50. Enfin, des points expérimentaux supplémentaires ont été obtenus par mesure de la force électromotrice par Otake *et al.* [98] pour des températures comprises entre 1000 et 1300K et des valeurs de x comprises entre 0,01 et 0,50. La validité de ces données a d'ailleurs été très discutée par Besmann [99] qui a montré qu'elles ne sont pas en accord avec celles de Chikalla et Eyring [97].

I.1.2. Système U-Am-O

Dans le système U-Am-O, les seules données expérimentales disponibles dans la littérature sont celles de Bartscher et Sari [92] qui sont présentées à la Figure 29. Leur étude par thermogravimétrie a porté sur la composition $U_{0,50}Am_{0,50}O_{2\pm x}$ pour des températures comprises entre 873 et 1573K et des rapports O/M allant de 1,87 à 2,09.

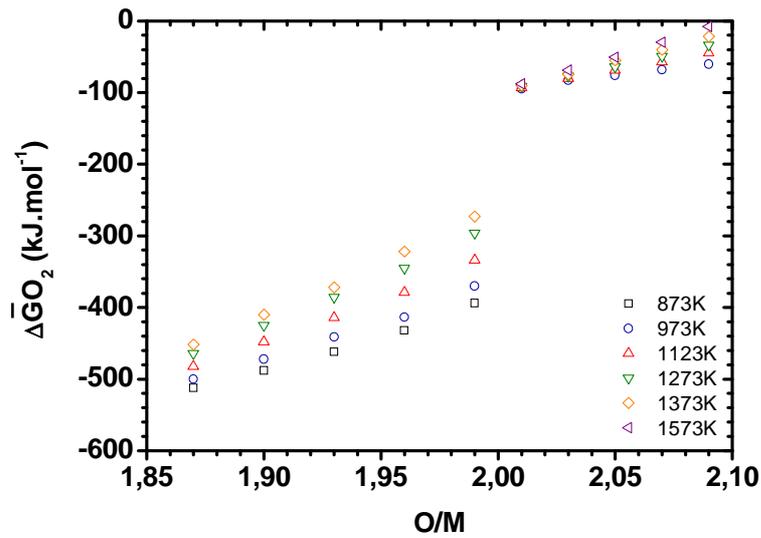


Figure 29 : potentiels d'oxygène d' $U_{0,50}Am_{0,50}O_{2\pm x}$ en fonction du rapport O/M et de la température.

I.2. Modèle de Lindemer et Besmann

Le modèle de Lindemer et Besmann est une méthode semi-empirique permettant de décrire le comportement thermodynamique d'une solution solide [93], [95], [96], [100]. Ce modèle suppose que la solution solide puisse être représentée par une solution sub-régulière avec un ensemble de pôles en interaction. Le but du modèle consiste donc à exprimer le potentiel d'oxygène comme une fonction de la stœchiométrie de la solution solide, de la stœchiométrie des pôles et de la température. Généralement, cette relation s'exprime sous la forme :

$$\Delta\bar{G}(O_2) = \sum \alpha_i \Delta G_f^0(i) + RTf(x,y,a,b,c,d) + \sum \beta_{ij} E_{ij} \quad (11)$$

avec :

- $\Delta G_f^0(i)$, l'enthalpie libre molaire de formation du i-ème pôle ;
- $f(x,y,a,b,c,d)$, la fonction décrivant l'entropie de configuration qui dépend de la stœchiométrie des pôles et de la composition de la solution solide $U_{1-y}Am_yO_{2\pm x}$;
- E_{ij} , le terme d'interaction entre le pôle i et le pôle j ;
- $\alpha_i(a,b,c,d)$ et $\beta_{ij}(x,y,a,b,c,d)$ des coefficients dépendant de la stœchiométrie des composés.

Les termes E_{ij} traduisent l'écart à l'idéalité et sont exprimés suivant un développement polynomial de Redlich-Kister-Muggianu (RKM) arrêté à l'ordre n par rapport aux fractions molaires

des pôles i et j . La variation avec la température et la composition de la solution solide de ces termes d'interaction s'exprime selon l'équation (12) :

$$E_{ij} = E_{ij}^0 (x_i - x_j)^0 + E_{ij}^1 (x_i - x_j)^1 + \dots + E_{ij}^n (x_i - x_j)^n \quad (12)$$

avec :

- n , l'ordre du polynôme ;
- x_i et x_j , les fractions molaires des pôles i et j ;
- $E_{ij}^n = \Delta^E H^n - T \Delta^E S^n$ où E_{ij} est l'enthalpie libre d'excès du mélange.

Ainsi, à partir des enthalpies libres de formation de chacun des pôles et d'une estimation des termes d'interaction entre pôles, il est possible de déterminer le potentiel d'oxygène de la solution solide pour une stœchiométrie et une température données. Les coefficients stœchiométriques de certains pôles sont ajustés à partir des mesures de pO_2 en fonction de l'écart à la stœchiométrie. Ce modèle permet donc d'étudier le potentiel d'oxygène d'un système complexe, *i.e.* multi-éléments, en connaissant uniquement les données thermodynamiques des systèmes binaires et ternaires qui le composent.

I.3. Application du modèle de Lindemer et Besmann

Le modèle de Lindemer et Besmann a été utilisé pour décrire de nombreux systèmes [93-96], [99-103]. Afin d'expliquer la mise en œuvre du modèle pour la solution solide $U_{1-y}Am_yO_{2\pm x}$, il est nécessaire de détailler le modèle pour les oxydes binaires $UO_{2\pm x}$ et AmO_{2-x} . En accord avec le diagramme de phase, les oxydes binaires de type $MO_{2\pm x}$ sont décrits comme une solution solide constituée de deux pôles : MO_2 et M_aO_b . L'enthalpie libre standard de la solution solide $MO_{2\pm x}$ s'écrit :

$$\begin{aligned} \Delta G_f^0(MO_{2\pm x}) = & x_{MO_2} \Delta G_f^0(MO_2) + x_{M_aO_b} \Delta G_f^0(M_aO_b) \\ & + x_{MO_2} RT \ln(x_{MO_2}) + x_{M_aO_b} RT \ln(x_{M_aO_b}) \\ & + x_{MO_2} x_{M_aO_b} E(MO_2, M_aO_b) \end{aligned} \quad (13)$$

où x_{MO_2} et $x_{M_aO_b}$ sont respectivement les fractions molaires des pôles MO_2 et M_aO_b . Le terme $E(MO_2, M_aO_b)$ correspond au terme d'interaction entre les pôles MO_2 et M_aO_b . Dans la majorité des descriptions utilisant le modèle de Lindemer et Besmann, ce terme est arrêté à l'ordre 1. Par conséquent, il peut être exprimé selon la relation :

$$E(MO_2, M_aO_b) = E^0_{(MO_2, M_aO_b)} (x_{MO_2} - x_{M_aO_b})^0 + E^1_{(MO_2, M_aO_b)} (x_{MO_2} - x_{M_aO_b})^1 \quad (14)$$

Finalement, l'enthalpie libre standard de la solution solide $MO_{2\pm x}$ s'écrit :

$$\begin{aligned} \Delta G_f^0(MO_{2\pm x}) &= x_{MO_2} \Delta G_f^0(MO_2) + x_{M_aO_b} \Delta G_f^0(M_aO_b) \\ &+ x_{MO_2} RT \ln(x_{MO_2}) + x_{M_aO_b} RT \ln(x_{M_aO_b}) \\ &+ x_{MO_2} x_{M_aO_b} E^0_{(MO_2, M_aO_b)} \\ &+ x_{MO_2} x_{M_aO_b} (x_{MO_2} - x_{M_aO_b}) E^1_{(MO_2, M_aO_b)} \end{aligned} \quad (15)$$

Le modèle est basé sur la minimisation de l'enthalpie libre du système. Les enthalpies libres molaires partielles (ou potentiels chimiques) pour chaque pôle i sont définies par :

$$\Delta \bar{G}(i) = \frac{\partial(n\Delta G_f^0(i))}{\partial n_i} \quad (16)$$

Par combinaison des équations (15) et (16), les enthalpies libres molaires partielles des pôles sont alors décrites par les relations (17) et (18) :

$$\begin{aligned} \Delta \bar{G}(MO_2) &= \Delta G_f^0(MO_2) + RT \ln(x_{MO_2}) \\ &+ E^0_{(MO_2, M_aO_b)} x_{M_aO_b} (1 - x_{MO_2}) \\ &+ E^1_{(MO_2, M_aO_b)} x_{M_aO_b} [-2x_{MO_2} + x_{M_aO_b} - 2x_{MO_2} (x_{MO_2} - x_{M_aO_b})] \end{aligned} \quad (17)$$

$$\begin{aligned} \Delta \bar{G}(M_aO_b) &= \Delta G_f^0(M_aO_b) + RT \ln(x_{M_aO_b}) \\ &+ E^0_{(MO_2, M_aO_b)} x_{MO_2} (1 - x_{M_aO_b}) \\ &+ E^1_{(MO_2, M_aO_b)} x_{MO_2} [-2x_{M_aO_b} + x_{MO_2} - 2x_{M_aO_b} (x_{M_aO_b} - x_{MO_2})] \end{aligned} \quad (18)$$

Afin de calculer *in fine* la pression partielle d'oxygène, une possibilité consiste à écrire l'équilibre entre les deux pôles considérés et l'oxygène :



A l'équilibre, d'après la relation de Gibbs-Duhem:

$$\frac{2a}{2a-b} \Delta \bar{G}(\text{MO}_2) - \frac{2}{2a-b} \Delta \bar{G}(\text{M}_a\text{O}_b) - \Delta \bar{G}(\text{O}_2) = 0 \quad (20)$$

Le potentiel d'oxygène peut donc s'écrire :

$$\Delta \bar{G}(\text{O}_2) = \frac{2a}{2a-b} \left[\begin{array}{l} \Delta G_f^0(\text{MO}_2) + RT \ln(x_{\text{MO}_2}) \\ + E^0_{(\text{MO}_2, \text{M}_a\text{O}_b)} x_{\text{M}_a\text{O}_b} (1 - x_{\text{MO}_2}) \\ + E^1_{(\text{MO}_2, \text{M}_a\text{O}_b)} x_{\text{M}_a\text{O}_b} [-2x_{\text{MO}_2} + x_{\text{M}_a\text{O}_b} - 2x_{\text{MO}_2} (x_{\text{MO}_2} - x_{\text{M}_a\text{O}_b})] \end{array} \right] - \frac{2}{2a-b} \left[\begin{array}{l} \Delta G_f^0(\text{M}_a\text{O}_b) + RT \ln(x_{\text{M}_a\text{O}_b}) \\ + E^0_{(\text{MO}_2, \text{M}_a\text{O}_b)} x_{\text{MO}_2} (1 - x_{\text{M}_a\text{O}_b}) \\ + E^1_{(\text{MO}_2, \text{M}_a\text{O}_b)} x_{\text{MO}_2} [-2x_{\text{M}_a\text{O}_b} + x_{\text{MO}_2} - 2x_{\text{M}_a\text{O}_b} (x_{\text{M}_a\text{O}_b} - x_{\text{MO}_2})] \end{array} \right] \quad (21)$$

A partir des données expérimentales disponibles dans la littérature, les termes E^0 , E^1 , a et b peuvent être déterminés par la méthode des moindres carrés.

I.3.1. Systèmes U-O, Pu-O et U-Pu-O

Lindemer *et al.* ont proposé une représentation d' $\text{UO}_{2\pm x}$ [93] reposant sur la formation d'une solution solide idéale à partir d'un pôle UO_2 et d'un pôle U_aO_b de structure cubique faces centrées. Les enthalpies libres de formation des pôles sont données dans le Tableau 7. Besmann *et al.* [95] ont ensuite montré que le potentiel d'oxygène de PuO_{2-x} pouvait être modélisé en utilisant les deux pôles PuO_2 et Pu_2O_3 (noté $\text{Pu}_{4/3}\text{O}_2$). Dans ce cas, un terme d'interaction entre les pôles considérés est introduit afin de tenir compte d'une lacune de miscibilité pour $T < 1000\text{K}$. Le Tableau 8 présente les expressions des potentiels d'oxygène d' $\text{UO}_{2\pm x}$ et de PuO_{2-x} établies par Lindemer et Besmann en fonction de l'écart à la stœchiométrie x et de la température T .

Tableau 7 : enthalpies libres de formation des pôles U calculées par Lindemer *et al.* [93].

Pôle	Enthalpie libre de formation ΔG_f^0 (J.mol ⁻¹)
$\text{U}_{1/3}$	73433-18,4T
UO_2	-1080000+169T
U_3O_7	3396400+569,9T
$\text{U}_2\text{O}_{4,5}$	-2250000+391,4T

Tableau 8 : potentiels d'oxygène d' $UO_{2\pm x}$ et PuO_{2-x} en fonction de l'écart à la stœchiométrie x et de la température T .

Composé	Température (K)	Ecart à la stœchiométrie	Pôle	Potentiel d'oxygène $\Delta \bar{G}_{O_2}$ (J.mol ⁻¹)	Référence
UO_{2-x}	$976 < T < 2873$	$0,30 < x < 0,00$	$UO_{2,00}$ $U_{1/3}$	$-1300000 + 225,7T$ $+ 3RT \ln \left(\frac{[1+x]^{2/3} [1-0,5x]^{1/3}}{1,5x} \right)$	[93]
$UO_{2,00}$	$T < 3015$	0,00	$UO_{2,00}$	$-897000 + 224,4T$	[93]
UO_{2+x}	$735 < T < 2086$	$0 < x < 0,01$	$UO_{2,00}$ $U_2O_{4,5}$	$-360000 + 214T + 4RT \ln \left(\frac{2x[1-2x]}{[1-4x]^2} \right)$	[93]
UO_{2+x}	$735 < T < 2086$	$0,01 < x < 0,27$	$UO_{2,00}$ U_3O_7	$-312800 + 216T + 2RT \ln \left(\frac{x[1-2x]^2}{[1-3x]^3} \right)$	[93]
PuO_{2-x}	$953 < T < 2050$	$0,00 < x < 0,40$	$PuO_{2,00}$ $Pu_{4/3}O_2$	$-821000 + 168,47T$ $-3RT \ln \left(\frac{1,5x[1-x/2]^{1/3}}{[1-2x]^{4/3}} \right)$ $\left(\frac{[3x^2 - 12x + 3]}{[1-x/2]^2} \right)$	[95], [96]

La solution solide $U_{1-y}Pu_yO_{2\pm x}$ [95], [96] est représentée par cinq pôles : UO_2 , PuO_2 , U_4O_9 , U_3O_7 , $U_{1/3}$ et Pu_2O_3 . Les potentiels d'oxygène ont été ajustés à partir des données expérimentales acquises à des températures comprises entre 756 et 2550K pour des rapports O/M compris entre 1,86 et 2,11 et des valeurs $Pu/(U+Pu)$ de 0,10 et 0,40. Les courbes de potentiels d'oxygène de ces deux compositions sont présentées en Figure 30 [95], [96].

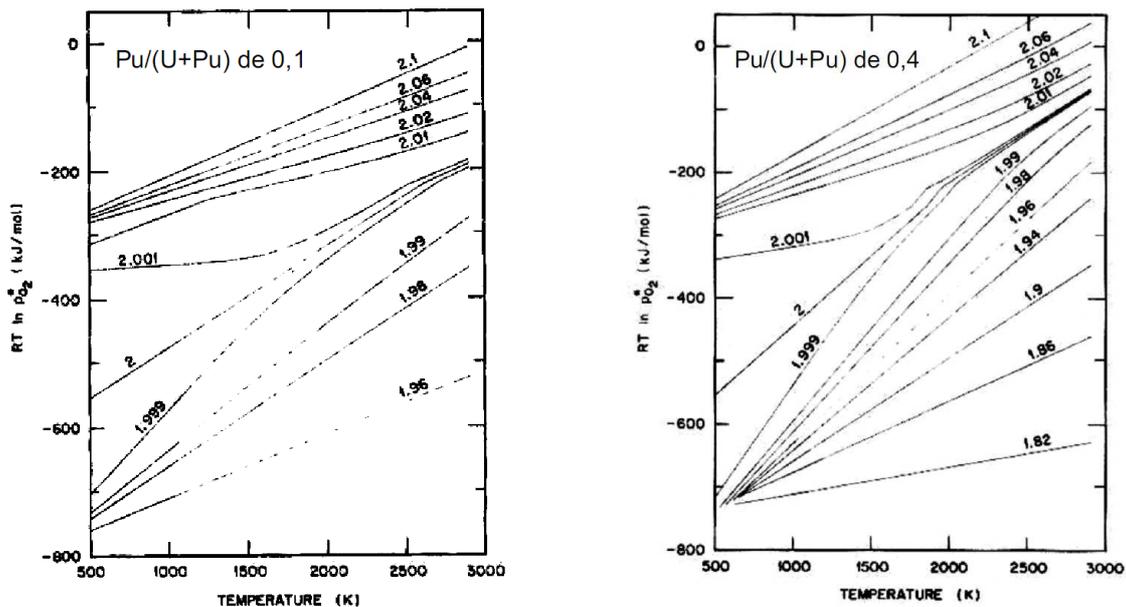


Figure 30 : potentiels d'oxygène de $(U,Pu)O_{2\pm x}$ en fonction de la température.

I.3.2. Système Am-O

Thiriet et Konings [103] ont décrit la solution solide AmO_{2-x} à partir des pôles Am_2O_3 - AmO_2 d'une part et $AmO_{1,60}$ - AmO_2 d'autre part. Après ajustement des données expérimentales [97], il a été mis en évidence que le second pôle le plus approprié pour décrire la solution solide est $AmO_{1,60}$ (noté $Am_{5/4}O_2$). Ce dernier étant le plus cohérent avec le diagramme de phase Am-O. Les données expérimentales ont permis la détermination des enthalpies libres de formation des pôles Am_2O_3 , $AmO_{1,60}$ et AmO_2 présentées dans le Tableau 9. Ces valeurs sont comparées avec celles des Composés Définis (CD) dont la stœchiométrie et le groupe d'espace sont identiques (AmO_2 , $AmO_{1,6}$, Am_2O_3). Par opposition aux pôles, les composés définis ne décrivent pas la solution solide étudiée mais définissent une phase qui peut être adoptée par la solution solide pour un O/M et une température donnés. Les termes d'écart à l'idéalité, présentés dans le Tableau 10, ont été calculés par affinement des données expérimentales par la méthode des moindres carrés. Finalement, le potentiel d'oxygène d' AmO_{2-x} peut être décrit par la relation donnée dans le Tableau 11 dont le domaine de validité est compris entre 1139 et 1445K. Comme le montre la Figure 31, il existe un très bon accord entre les points expérimentaux et les points modélisés par Thiriet et Konings et particulièrement pour les températures les plus élevées. Le système binaire Am-O a aussi été modélisé par Besmann [99] en utilisant l'approche CEF (Compound Energy Formalism) [104]. Celle-ci décrit très bien le système Am-O mais ne peut, actuellement, être utilisée pour le système ternaire U-Am-O car trop de données thermodynamiques sont manquantes.

Tableau 9 : enthalpies libres de formation des pôles Am.

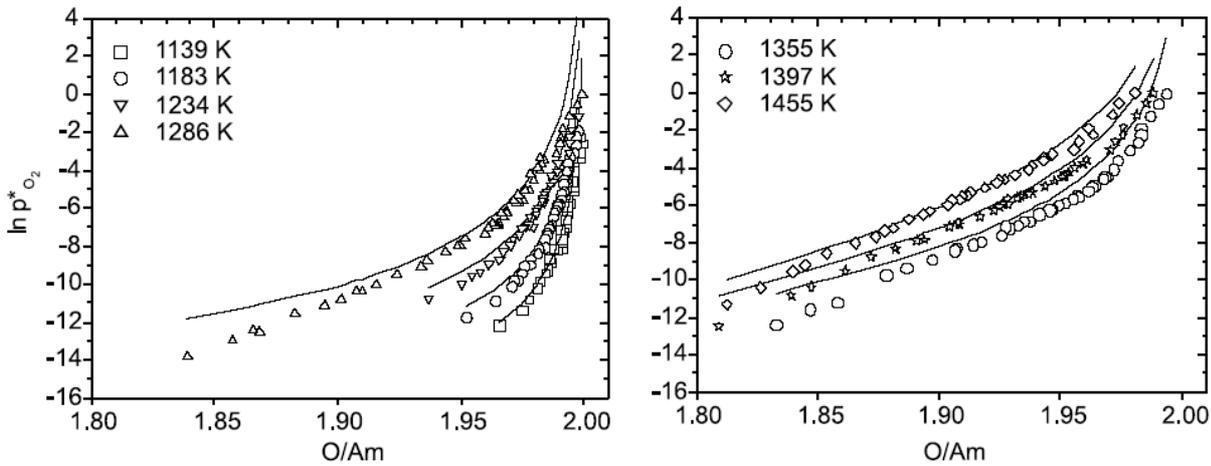
Pôle	Enthalpie libre de formation ΔG_f^0 (J.mol ⁻¹)	Référence
Am_2O_3	Pôle : $-1765450,5 + 323,94 T$	[103]
	CD : $-1680272 + 242 T$	[105], [106]
	CD (T<750K) : $-1700723 + 327,3 T$	[43], [107]
$AmO_{1,6}$	Pôle : $-1107507 + 198,81 T$	[103]
	CD : $-1160115,4 + 199,975 T$	[43], [107]
AmO_2	Pôle : $-924068 + 167,47 T$	[103]
	CD : $-1055906,25 + 198,35 T$	[43], [103], [107]

Tableau 10 : termes d'interaction calculés par Thiriet et al. [103].

Pôle	ΔH_e (J.mol ⁻¹)	ΔS_e (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	Référence
E($AmO_{1,6}$, AmO_2), Ordre 0	87573 ± 2596	$59,3 \pm 0,2$	[103]
E($AmO_{3/2}$, AmO_2), Ordre 0	85171 ± 2071	$59,3 \pm 0,4$	[103]

Tableau 11 : potentiel d'oxygène d' AmO_{2-x} en fonction de l'écart à la stœchiométrie et de la température T .

Composé	Température (K)	Écart à la stœchiométrie	Pôle	Potential d'oxygène $\Delta \bar{G}_{O_2}$ (J.mol ⁻¹)	Référence
				$-190312 - 302T + 334,1T$	
AmO_{2-x}	1139 - 1445	$0,00 < x < 0,40$	$AmO_{2,00} - Am_{5/4}O_2$	$-4RT \ln \left(\frac{x[1/2 - x/4]^{1/4}}{[1/2 - 5x/4]^{5/4}} \right)$ $-4(87573 - 59,3T) \left(\frac{5x^2 - 20x + 4}{(2-x)^2} \right)$	[103]


 Figure 31: modèle de Thiriet et Konings [103] appliqué aux points expérimentaux d' AmO_{2-x} [97]

(○ : points expérimentaux, — : modèle).

I.3.3. Systèmes U-Pu-Am-O et U-Am-O

Osaka *et al.* [102] ont décrit le potentiel d'oxygène de $(U,Pu,Am)O_{2-x}$ à partir du modèle de Lindemer et Besmann en considérant les pôles $Am_{5/4}O_2 - AmO_2 - Pu_{4/3}O_2 - PuO_2 - UO_2$ et deux termes d'interaction : $E(Am_{5/4}O_2, UO_2)$ et $E(Am_{5/4}O_2, PuO_2)$. Après avoir acquis des points expérimentaux supplémentaires dans les systèmes U-Pu-Am-O [108] et Pu-Am-O [109], Osaka *et al.* [101] ont alors proposé une nouvelle version de leur modèle en donnant plus d'importance à l'Am autour de la stœchiométrie. Pour cela, le pôle $U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3}$ a été introduit dans leur nouvelle description. Ils ont déduit ce terme de l'ajustement des moindres carrés de la p_{O_2} . Ce terme supplémentaire représente le composé $(U,Am)O_{4-y}$ qui est supposé exister dans ce système ternaire par analogie avec les systèmes connus de type U-Ln-O tels que $(U,Gd)O_{2\pm x}$ et $(U,La)O_{2\pm x}$ [94]. Les résultats de Mayer *et al.* [110] obtenus à partir d'échantillons $U_{0,50}Am_{0,50}O_{2\pm x}$ corroborent l'existence de ce composé dans lequel l'Am est en valence (+III) et l'U en valence mixte (+IV/+V). Dans le modèle d'Osaka *et al.*, l'ajout du pôle supplémentaire $(U,Am)O_{4-y}$ permet de prendre en compte la compensation d'Am(+III) par U(+V) pour la conservation de l'électronéutralité du composé. L'enthalpie libre calculée du pôle $U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3}$ est donnée dans le Tableau 12. Les

pôles considérés dans cette approche thermodynamique sont donc UO_2 , Am_2O_3 et $U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3}$ avec les termes d'interaction ci-dessous dont les valeurs sont présentées dans le Tableau 13 :

- $E(UO_2 - (UAmO_4)_{4/3})$ à l'ordre 0 et 1;
- $E(Am_2O_3 - U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3})$ à l'ordre 0 et 1 ;

Tableau 12 : enthalpie libre de formation du pôle $U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3}$ calculés par Osaka et al. [111].

Pôle	ΔH_e (J.mol ⁻¹)	ΔS_e (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	Référence
$U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3}$	-2822000	-469	[111]

Tableau 13 : termes d'interaction calculés par Osaka et al. [111].

Pôles	ΔH_f^0 (J.mol ⁻¹)	ΔS_f^0 (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
$E(Am_aO_b, U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3})$, Ordre 0	-305711	-184
$E(Am_aO_b, U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3})$, Ordre 1	442627	342
$E(UO_2, U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3})$, Ordre 0	366723	210
$E(UO_2, U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3})$, Ordre 1	-749433	-548
$\Delta G_f^0 (U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3})$	-2822000	-469

Comme le montre la Figure 32, le modèle d'Osaka *et al.* décrit avec une bonne précision les points expérimentaux de Bartscher et Sari à 1123K, 1273K et 1373K pour des échantillons $U_{0,50}Am_{0,50}O_{2\pm x}$ mais uniquement pour des valeurs de O/M inférieures à 2,00 [92]. Il est donc essentiel d'étendre la description du comportement thermodynamique au domaine surstœchiométrique.

Le modèle d'Osaka *et al.* peut donc être amélioré sur les points suivants :

- prise en compte d'un pôle $Am_{5/4}O_2$ comme le pôle en Am de plus basse teneur en oxygène pour assurer la compatibilité avec le diagramme de phase Am-O ;
- description de la surstœchiométrie de l'U.

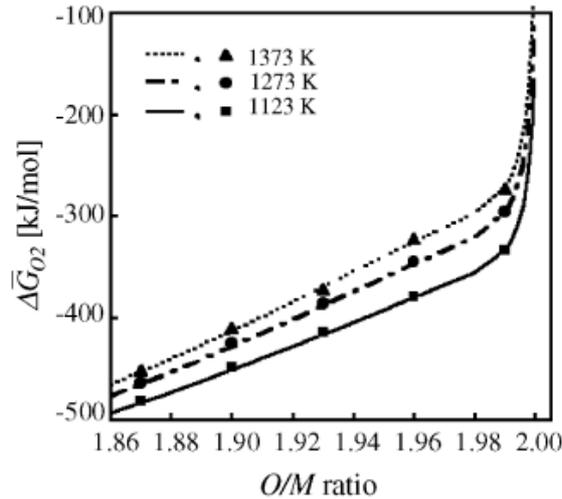


Figure 32 : modèle d'Osaka et al. [101] appliqué aux points expérimentaux d' $U_{0,50}Am_{0,50}O_{2\pm x}$ [92] (■ : points expérimentaux, — : modèle).

II. Modélisation du comportement thermodynamique de la solution solide $U_{1-y}Am_yO_{2\pm x}$

La démarche de Lindemer et Besmann a été utilisée pour décrire $U_{1-y}Am_yO_{2\pm x}$ à partir des pôles utilisés dans les modèles décrivant $UO_{2\pm x}$ et AmO_{2-x} . La solution solide est donc constituée de tous les pôles en U et en Am. Comme pour les oxydes binaires, des termes d'interaction sont définis entre les différents pôles.

Contrairement aux matériaux $(U,Pu)O_2$ [112] [113] [114], il n'existe pas de technique fiable de détermination du rapport O/M pour les $U_{1-y}Am_yO_{2\pm x}$. Dans ce contexte, des expériences de XAFS ont été réalisées à l'ESRF de Grenoble selon les conditions expérimentales définies dans le Chapitre II. En raison de sa grande sélectivité chimique, la spectroscopie d'absorption permet notamment de déterminer les degrés d'oxydation des cations, leurs fractions molaires et ainsi les rapports O/M.

II.1. Acquisition de points expérimentaux supplémentaires

II.1.1. Echantillons étudiés

Les échantillons étudiés et leurs conditions de frittage respectives sont rappelés dans le Tableau 14. Pour réaliser l'ajustement du modèle thermodynamique, le choix a été fait d'acquérir des points expérimentaux pour une seule composition (15%) et une seule température de 2023K qui correspond à la valeur utilisée pour le frittage des combustibles conventionnels.

Tableau 14 : matériaux analysés par XAFS et potentiel d'oxygène étudiés.

	Conditions de frittage	Composition
A	-520 kJ.mol ⁻¹	
B	-450 kJ.mol ⁻¹	
C	-375 kJ.mol ⁻¹	$U_{0,85}Am_{0,15}O_{2+x}$
D	-350 kJ.mol ⁻¹	
E	-325 kJ.mol ⁻¹	

II.1.2. Détermination du degré d'oxydation et des fractions molaires

Les spectres XANES collectés aux seuils Am L_{III} et U L_{III} ainsi que les dérivées secondes correspondantes sont présentés en Figure 33. Les positions des points d'inflexion et de la raie blanche sont données dans le Tableau 15. Comme le montre la Figure 34, aucun décalage de la raie blanche et du point d'inflexion n'est observé au seuil Am L_{III}. Le degré d'oxydation de l'Am est donc constant pour tous les échantillons et est égal à (+III) pour tous les potentiels d'oxygène considérés. Par contre, un décalage de la raie blanche et du point d'inflexion vers les énergies plus élevées est mis en évidence au seuil U L_{III}. Cela signifie que les degrés d'oxydation de l'U sont compris entre ceux d'UO₂ et d'U₄O₉. En supposant que ce dernier soit constitué de 50% d'U(+IV) et 50% d'U(+V), il peut être conclu que l'U a une valence mixte U(+IV)/U(+V) pour les cinq échantillons étudiés. De plus, la présence d'U(+VI) est exclue car l'épaule caractéristique de l'uranyle situé 15 eV après la raie blanche n'est pas observé sur les spectres [115].

Les fractions molaires des différentes espèces cationiques ont été déterminées par combinaison linéaire des composés de référence. La Figure 35 présente les points expérimentaux et les points ajustés par combinaison linéaire de l'UO₂ et de l'U₄O₉ au seuil U L_{III}. Comme le montre la Figure 35 et le Tableau 16, il y a un très bon accord entre les points expérimentaux et les données modélisées, ce qui justifie la validité des fractions molaires déterminées. Les valeurs des rapports O/M ont été calculées à partir de celles-ci et sont présentées dans le Tableau 17. Pour des potentiels d'oxygène inférieurs à -450 kJ.mol⁻¹, des composés stœchiométriques sont obtenus. Les résultats mettent également en évidence que la fraction d'Am(+III) reste constante quel que soit le potentiel d'oxygène et que le rapport U(+IV)/(U+V) diminue avec l'augmentation de la pression partielle d'oxygène dont l'influence sera discutée dans le Chapitre IV. La présence d'U(+V) constitue un résultat surprenant étant donné les courbes de potentiels d'oxygène d'UO_{2+x}. Les données expérimentales obtenues pour ces différents potentiels d'oxygène ont ensuite été utilisées pour l'affinement du modèle thermodynamique.

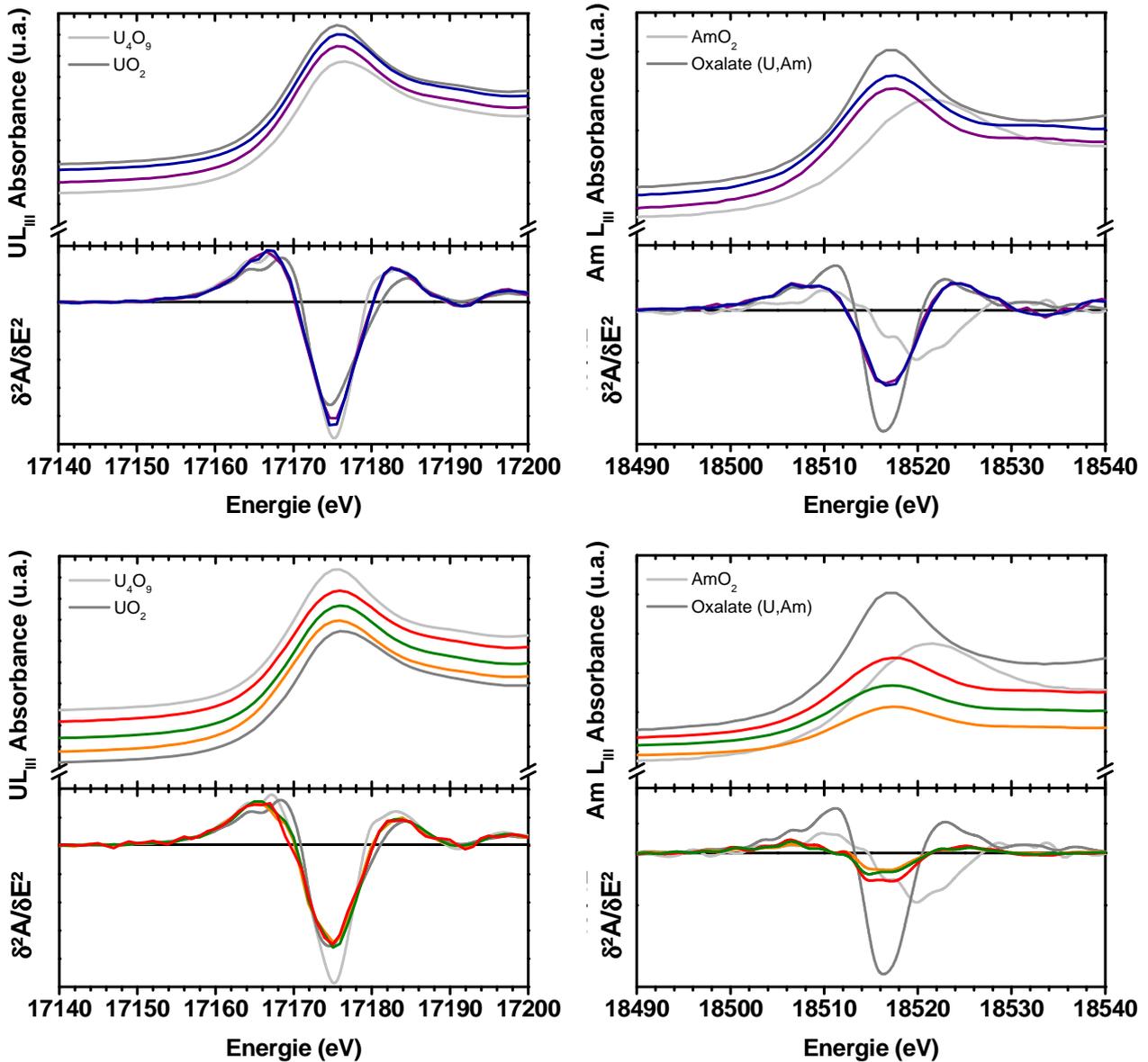


Figure 33 : spectres XANES et leurs dérivées secondes au seuil $Am L_{III}$ et $U L_{III}$ des matériaux $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm x}$ frittés à un potentiel d'oxygène égal à -520 (—), -450 (—), -375 (—), -350 (—) et -325 (—) $kJ.mol^{-1}$.

Tableau 15 : positions de la raie blanche et du point d'inflexion des spectres XANES présentés à la Figure 33.

	Condition de frittage	Composition	Seuil $Am L_{III}$		Seuil $U L_{III}$	
			Point d'inflexion (eV)	Raie blanche (eV)	Point d'inflexion (eV)	Raie blanche (eV)
A	2023K / -520 $kJ.mol^{-1}$	$U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm x}$	18512,5	18517,7	17169,9	17175,5
B	2023K / -450 $kJ.mol^{-1}$	$U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm x}$	18512,3	18517,7	17170,2	17175,6
C	2023K / -375 $kJ.mol^{-1}$	$U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm x}$	18512,3	18517,9	17170,2	17175,9
D	2023K / -350 $kJ.mol^{-1}$	$U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm x}$	18512,3	18518,0	17170,4	17176,0
E	2023K / -325 $kJ.mol^{-1}$	$U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm x}$	18512,2	18518,0	17170,5	17176,1
	Composé de référence	UO_2			17169,7	17175,6
	Composé de référence	$UO_{2,25}$			17170,8	17176,4
	Composé de référence	$Am^{+IV}O_2$	18514,2	18521,5		
	Composé de référence	$(U^{+IV}_{0,9}Am^{+III}_{0,1})_2(C_2O_4)_5.6H_2O$	18512,4	18517,7		

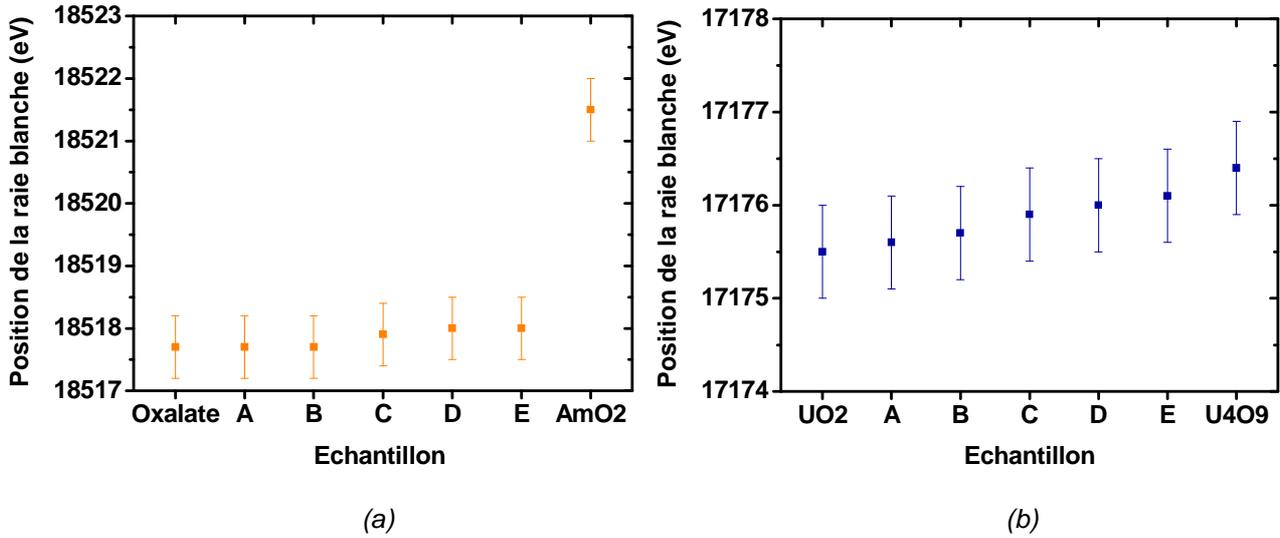


Figure 34 : positions de la raie blanche des composés de référence et des matériaux étudiés aux seuils: (a) Am L_{III} et (b) U L_{III} .

Tableau 16 : facteurs R et χ^2 des combinaisons linéaires de la Figure 35.

$\Delta \bar{G} O_2$ (kJ.mol ⁻¹)	Facteur R	χ^2
-325	2.10^{-4}	0,01
-350	3.10^{-4}	0,02
-375	6.10^{-4}	0,04
-450	6.10^{-4}	0,03
-520	7.10^{-4}	0,03

Tableau 17 : fractions molaires d'Am(+III), Am(+IV), U(+IV) et U(+V).

	Condition de frittage	Composition	Fraction molaire (%)				O/M
			Am(+III)	Am(+IV)	U(+IV)	U(+V)	
A	-520 kJ.mol ⁻¹		15 (2)	0	71 (2)	14 (2)	1,997
B	-450 kJ.mol ⁻¹		15 (2)	0	70 (2)	15 (2)	2,001
C	-375 kJ.mol ⁻¹	$U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm x}$	15 (2)	0	68 (2)	17 (2)	2,015
D	-350 kJ.mol ⁻¹		15 (2)	0	66 (2)	19 (2)	2,017
E	-325 kJ.mol ⁻¹		15 (2)	0	64 (2)	21 (2)	2,023

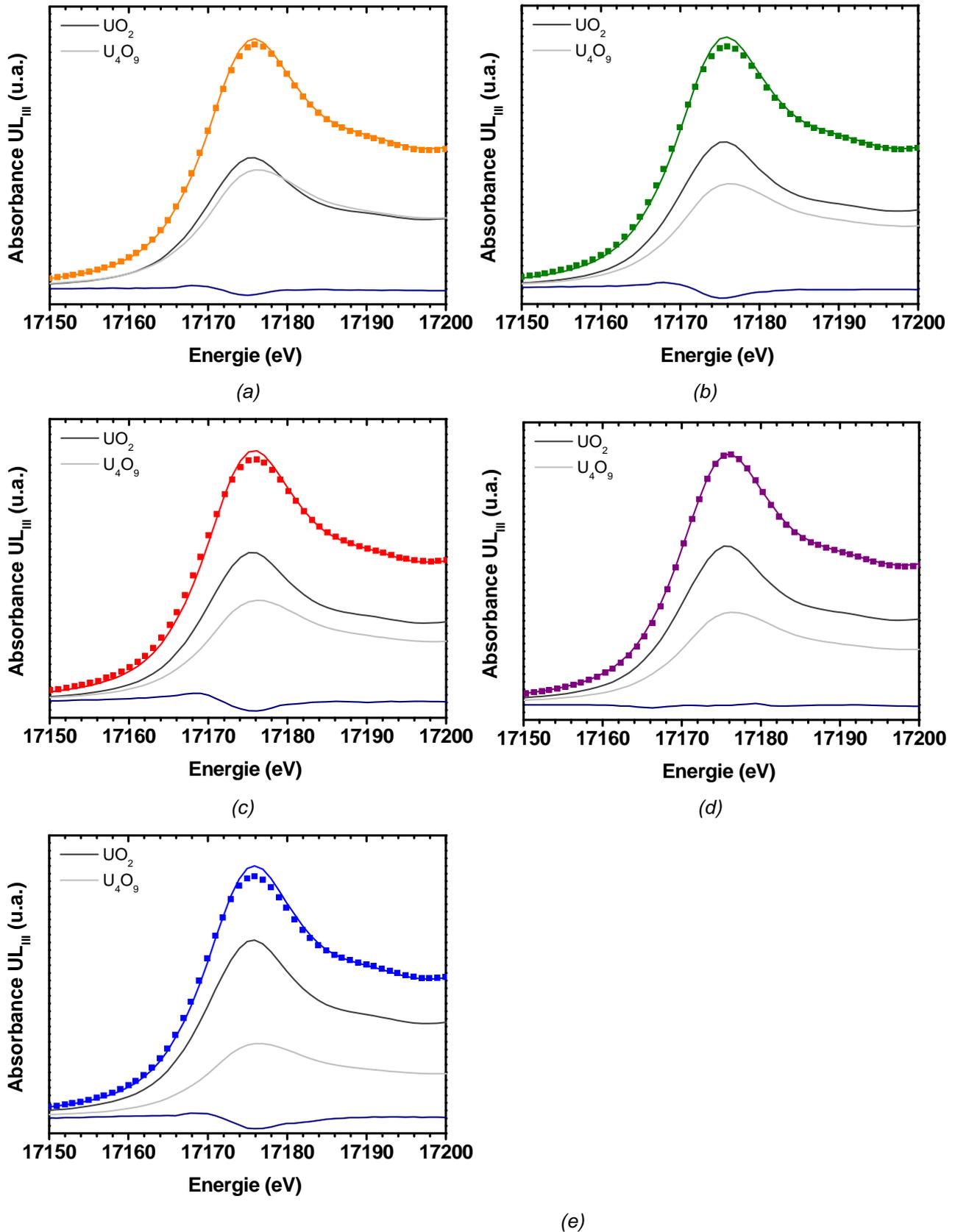


Figure 35 : combinaison linéaire des composés de référence UO_2 et U_4O_9 du spectre XANES des matériaux $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm x}$ frittés à : (a) -325, (b) -350, (c) -375, (d) -450 et (e) -520 kJ.mol^{-1} (■ : points expérimentaux, — : ajustement).

II.2. Choix des pôles

Les pôles $\langle U_{1/3} \rangle$, $\langle UO_2 \rangle$, $\langle U_3O_7 \rangle$ et $\langle U_4O_9 \rangle$ ont été considérés en accord avec le diagramme de phase du système U-O et avec le modèle de Lindemer et Besmann. Le pôle $U_{1/3}$ permet de prendre en compte la sousstœchiométrie de l'U. Contrairement à la description d'Osaka *et al.* [101], [102], les pôles $\langle U_3O_7 \rangle$ et $\langle U_4O_9 \rangle$ ont été tous les deux considérés afin de décrire le plus précisément possible le comportement de l' $UO_{2\pm x}$ dans le cas d'une surstœchiométrie.

Dans le modèle d'Osaka *et al.*, le pôle $\langle Am_2O_3 \rangle$ a été adopté, ce qui revient à considérer que la solution solide peut varier continument entre les compositions Am_2O_3 et AmO_2 . Or, celui-ci ne permet pas de décrire la solution solide fluorine AmO_{2-x} en assurant le respect du diagramme de phase. Par conséquent, les pôles $\langle Am_{5/4}O_2 \rangle$ et $\langle AmO_2 \rangle$ ont été sélectionnés pour décrire la solution solide AmO_{2-x} . Ce choix est en accord avec les travaux de Thiriet et Konings [103]. La sousstœchiométrie de la solution solide $(U,Am)O_{2\pm x}$ est obtenue avec les pôles américiés pour lesquels la valence d'Am est inférieure à 4 ($Am_{5/4}O_2$).

Le pôle $\langle U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3} \rangle$ permet d'exprimer la compensation d'Am(+III) par l'U(+V) et de mieux prendre en compte l'influence de l'Am autour de la stœchiométrie. En d'autres termes, le fait que les AmO_{2-x} aient des potentiels d'oxygène plus élevés que ceux des UO_{2+x} est considéré.

Dans cette étude, les pôles considérés sont donc $\langle U_{1/3} \rangle$, $\langle UO_2 \rangle$, $\langle U_3O_7 \rangle$, $\langle U_4O_9 \rangle$, $\langle Am_{5/4}O_2 \rangle$, $\langle AmO_2 \rangle$ et $\langle U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3} \rangle$.

II.3. Choix des termes d'interaction

Des termes d'interaction sont définis entre les différents pôles du modèle afin de représenter la non-idéalité de la solution solide et de prendre en compte les démixtions en deux solutions solides de même structure cristalline présentant deux compositions différentes. Après une analyse critique des données expérimentales, les termes d'interaction suivants ont été sélectionnés :

- $E(UO_2, Am_{5/4}O_2)$: terme d'interaction d'ordre 0 dans le développement polynomial de R K M entre le pôle $\langle UO_2 \rangle$ et le pôle $\langle Am_{5/4}O_2 \rangle$;
- $E(AmO_2, Am_{5/4}O_2)$: terme d'interaction arrêté à l'ordre 0 entre le pôle $\langle AmO_2 \rangle$ et le pôle $\langle Am_{5/4}O_2 \rangle$ pour être en adéquation avec le diagramme de phase Am-O ;
- $E(Am_{5/4}O_2, U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3})$: terme d'interaction arrêté à l'ordre 1 entre le pôle $\langle Am_{5/4}O_2 \rangle$ et le pôle $\langle U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3} \rangle$;
- $E(UO_2, U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3})$: terme d'interaction arrêté à l'ordre 1 entre le pôle $\langle UO_2 \rangle$ et le pôle $\langle U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3} \rangle$;
- $E(U_4O_9, U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3})$: terme d'interaction arrêté à l'ordre 1 entre le pôle $\langle U_4O_9 \rangle$ et le pôle $\langle U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3} \rangle$.

II.4. Expression du potentiel d'oxygène

II.4.1. Enthalpie libre molaire partielle des pôles

Dans cette étude, les pôles considérés sont $\langle U_{1/3} \rangle$, $\langle UO_2 \rangle$, $\langle U_3O_7 \rangle$, $\langle U_4O_9 \rangle$, $\langle Am_{5/4}O_2 \rangle$, $\langle AmO_2 \rangle$ et $\langle U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3} \rangle$. Par analogie avec l'équation (15), l'enthalpie libre standard de formation de la solution solide $U_{1-y}Am_yO_{2\pm x}$ est décrite par la relation (22) :

$$\begin{aligned}
 \Delta G_f^0(U_{1-y}Am_yO_{2\pm x}) = & x_{U_{1/3}} \Delta G_f^0(U_{1/3}) + x_{UO_2} \Delta G_f^0(UO_2) + x_{U_3O_7} \Delta G_f^0(U_3O_7) + x_{U_4O_9} \Delta G_f^0(U_4O_9) \\
 & + x_{Am_{5/4}O_2} \Delta G_f^0(Am_{5/4}O_2) + x_{AmO_2} \Delta G_f^0(AmO_2) + x_{U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3}} \Delta G_f^0(U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3}) \\
 & + x_{U_{1/3}} RT \ln(x_{U_{1/3}}) + x_{UO_2} RT \ln(x_{UO_2}) + x_{U_3O_7} RT \ln(x_{U_3O_7}) + x_{U_4O_9} RT \ln(x_{U_4O_9}) \\
 & + x_{Am_{5/4}O_2} RT \ln(x_{Am_{5/4}O_2}) + x_{AmO_2} RT \ln(x_{AmO_2}) + x_{U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3}} RT \ln(x_{U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3}}) \\
 & + x_{UO_2} x_{Am_{5/4}O_2} E^0(UO_2, Am_{5/4}O_2) \\
 & + x_{AmO_2} x_{Am_{5/4}O_2} \left[E^0(AmO_2, Am_{5/4}O_2) + (x_{AmO_2} - x_{Am_{5/4}O_2}) E^1(AmO_2, Am_{5/4}O_2) \right] \\
 & + x_{Am_{5/4}O_2} x_{U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3}} \left[E^0(Am_{5/4}O_2, U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3}) + \right. \\
 & \left. (x_{Am_{5/4}O_2} - x_{U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3}}) E^1(Am_{5/4}O_2, U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3}) \right] \\
 & + x_{UO_2} x_{U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3}} \left[E^0(UO_2, U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3}) + \right. \\
 & \left. (x_{UO_2} - x_{U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3}}) E^1(UO_2, U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3}) \right] \\
 & + x_{U_4O_9} x_{U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3}} \left[E^0(U_4O_9, U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3}) + \right. \\
 & \left. (x_{U_4O_9} - x_{U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3}}) E^1(U_4O_9, U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3}) \right]
 \end{aligned} \tag{22}$$

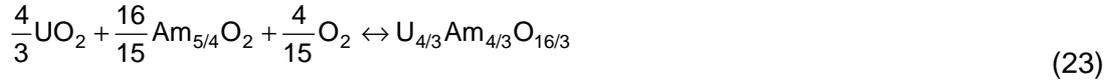
Les pôles U_3O_7 ou U_4O_9 sont considérés en fonction des domaines de température et de potentiel d'oxygène présentés dans le Tableau 18.

Tableau 18 : domaines d'existence des pôles U_3O_7 et U_4O_9 .

Pôles	$\Delta \bar{G}_{O_2}$ (kJ.mol ⁻¹)
U_3O_7	$\Delta \bar{G}_{O_2} < -266700 + 16,5T$
U_4O_9	$\Delta \bar{G}_{O_2} > -266700 + 16,5T$

II.4.2. Equilibre et expression du potentiel d'oxygène

Dans le système U-Am-O, l'équilibre suivant peut être considéré :



A l'équilibre, la relation (24) peut être utilisée :

$$\Delta\bar{G}(U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3}) - \frac{4}{3}\Delta\bar{G}(UO_2) - \frac{16}{15}\Delta\bar{G}(Am_{5/4}O_2) - \frac{4}{15}\Delta\bar{G}(O_2) = 0 \quad (24)$$

Le potentiel d'oxygène peut donc s'écrire :

$$\Delta\bar{G}(O_2) = \frac{15}{4} \left[\Delta\bar{G}(U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3}) - \frac{4}{3}\Delta\bar{G}(UO_2) - \frac{16}{15}\Delta\bar{G}(Am_{5/4}O_2) \right] \quad (25)$$

Par combinaison des équations (16) et (22), les enthalpies libres molaires partielles de ces pôles s'écrivent :

$$\begin{aligned}
 \Delta \bar{G}(UO_2) = & \Delta G_f^0(UO_2) + RT \ln(x_{UO_2}) \\
 & + x_{Am_{5/4}O_2} (1 - x_{UO_2}) E^0(UO_2, Am_{5/4}O_2) \\
 & - x_{Am_{5/4}O_2} x_{AmO_2} \left[E^0(AmO_2, Am_{5/4}O_2) + 2(x_{AmO_2} - x_{Am_{5/4}O_2}) E^1(AmO_2, Am_{5/4}O_2) \right] \\
 & - x_{Am_{5/4}O_2} x_{U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3}} \left[E^0(Am_{5/4}O_2, U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3}) \right. \\
 & \left. + 2(x_{Am_{5/4}O_2} - x_{U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3}}) E^1(Am_{5/4}O_2, U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3}) \right] \\
 & + x_{U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3}} \left[(1 - x_{UO_2}) E^0(UO_2, U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3}) + \right. \\
 & \left. + \left(\frac{(1 - x_{UO_2})(x_{UO_2} - x_{U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3}})}{+ x_{UO_2}(1 + x_{UO_2} - x_{U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3}})} \right) E^1(UO_2, U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3}) \right] \\
 & - x_{U_4O_9} x_{U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3}} \left[E^0(U_4O_9, U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3}) \right. \\
 & \left. + 2(x_{U_4O_9} - x_{U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3}}) E^1(U_4O_9, U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3}) \right]
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \Delta \bar{G}(Am_{5/4}O_2) = & \Delta G_f^0(Am_{5/4}O_2) + RT \ln(x_{Am_{5/4}O_2}) \\
 & + x_{UO_2} (1 - x_{Am_{5/4}O_2}) E^0(UO_2, Am_{5/4}O_2) \\
 & + x_{AmO_2} \left[(1 - x_{Am_{5/4}O_2}) E^0(AmO_2, Am_{5/4}O_2) \right. \\
 & \left. - \left(\frac{(1 - x_{Am_{5/4}O_2})(x_{Am_{5/4}O_2} - x_{AmO_2})}{+ x_{Am_{5/4}O_2}(1 - x_{Am_{5/4}O_2} - x_{AmO_2})} \right) E^1(AmO_2, Am_{5/4}O_2) \right] \\
 & + x_{U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3}} \left[(1 - x_{Am_{5/4}O_2}) E^0(Am_{5/4}O_2, U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3}) \right. \\
 & \left. - \left(\frac{(1 - x_{Am_{5/4}O_2})(x_{Am_{5/4}O_2} - x_{U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3}})}{+ x_{Am_{5/4}O_2}(1 + x_{Am_{5/4}O_2} - x_{U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3}})} \right) \right. \\
 & \left. \times E^1(Am_{5/4}O_2, U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3}) \right] \\
 & - x_{UO_2} x_{U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3}} \left[E^0(UO_2, U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3}) \right. \\
 & \left. - 2(x_{UO_2} - x_{U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3}}) E^1(UO_2, U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3}) \right] \\
 & - x_{U_4O_9} x_{U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3}} \left[E^0(U_4O_9, U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3}) \right. \\
 & \left. - 2(x_{U_4O_9} - x_{U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3}}) E^1(U_4O_9, U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3}) \right] \quad (27)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \Delta \bar{G}(U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3}) = & \Delta G_f^0(U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3}) + RT \ln(x_{U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3}}) \\
 & - x_{UO_2} x_{Am_{5/4}O_2} E^0(UO_2, Am_{5/4}O_2) \\
 & - x_{AmO_2} x_{Am_{5/4}O_2} \left[E^0(AmO_2, Am_{5/4}O_2) \right. \\
 & \quad \left. - 2(x_{AmO_2} - x_{Am_{5/4}O_2}) E^1(AmO_2, Am_{5/4}O_2) \right] \\
 & + x_{Am_{5/4}O_2} \left[(1 - x_{U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3}}) E^0(Am_{5/4}O_2, U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3}) \right. \\
 & \quad \left. - \left((1 - x_{U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3}})(x_{U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3}} - x_{Am_{5/4}O_2}) \right) \right. \\
 & \quad \left. + x_{Am_{5/4}O_2} (1 + x_{Am_{5/4}O_2} - x_{U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3}}) \right] \\
 & \quad \left. \times E^1(Am_{5/4}O_2, U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3}) \right] \\
 & + x_{UO_2} \left[(1 - x_{U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3}}) E^0(UO_2, U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3}) \right. \\
 & \quad \left. - \left((1 - x_{U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3}})(x_{U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3}} - x_{UO_2}) \right) \right. \\
 & \quad \left. + x_{UO_2} (1 + x_{UO_2} - x_{U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3}}) \right] \\
 & \quad \left. \times E^1(UO_2, U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3}) \right] \\
 & + x_{U_4O_9} \left[(1 - x_{U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3}}) E^0(U_4O_9, U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3}) \right. \\
 & \quad \left. - \left((1 - x_{U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3}})(x_{U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3}} - x_{U_4O_9}) \right) \right. \\
 & \quad \left. + x_{U_4O_9} (1 + x_{U_4O_9} - x_{U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3}}) \right] \\
 & \quad \left. \times E^1(U_4O_9, U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3}) \right] \tag{28}
 \end{aligned}$$

L'équilibre (23) a été considéré pour donner l'expression du potentiel d'oxygène. Cette équation ne fait apparaître que les enthalpies libres de formation des pôles $\langle UO_2 \rangle$, $\langle Am_{5/4}O_2 \rangle$ et $\langle U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3} \rangle$ considérés dans l'équilibre. Cependant, il est important de noter que les enthalpies libres de formation des autres pôles interviennent également dans la mesure où ces termes sont utilisés pour déterminer les fractions molaires de chaque pôle. Ces calculs sont réalisés avec le logiciel ToutSage4 (Solgasmix-based Advanced Gibbs Energy minimizer) [116], [117] qui permet de calculer les proportions des différentes phases pour les solutions solides et gazeuses (voire liquides) ainsi que la fraction molaire de chacun des pôles à partir des données thermodynamiques de chaque pôle considéré. Deux types de calculs peuvent être effectués : soit à partir de la composition chimique totale du système pour une température donnée, soit à potentiel d'oxygène imposé, les résultats donnant alors l'écart à la stœchiométrie et la répartition entre phase solide et phase gazeuse. Il est donc nécessaire de connaître l'ensemble des données thermodynamiques (enthalpies libres et termes d'interaction) afin de pouvoir calculer le potentiel d'oxygène. Certaines données thermodynamiques proviennent de la littérature et d'autres doivent être ajustées à partir des données expérimentales disponibles.

II.5. Données thermodynamiques

II.5.1. Données thermodynamiques disponibles dans la littérature

L'ensemble des données relatives aux enthalpies de formation des pôles contenant de l'U ($\langle U_{1/3} \rangle$, $\langle UO_2 \rangle$, $\langle U_4O_9 \rangle$ et $\langle U_3O_7 \rangle$) a déjà été rapporté dans la littérature [93]. Pour les pôles AmO_2 et $Am_{5/4}O_2$, les paramètres thermodynamiques utilisés sont ceux calculés par Thiriet et Konings par la méthode des moindres carrés. Les enthalpies libres standard de formation des pôles utilisées dans notre modèle sont rappelées dans le Tableau 19.

Tableau 19 : enthalpies libres standard de formation des pôles.

Pôle	Enthalpie libre de formation ΔG_f^0 (J.mol ⁻¹)	Référence
UO_2	$-1080000,00+169T$	[93]
U_4O_9	$-2250000,00+391,40T$	[93]
$U_{1/3}$	$73433,00-18,40T$	[93]
U_3O_7	$3396400,00+569.90T$	[93]
AmO_2	$-924068,00+167,47T$	[103]
$Am_{5/4}O_2$	$-1107507,00+198,81T$	[103]

II.5.2. Données thermodynamiques à ajuster

L'expression du potentiel d'oxygène de l'équation (25) fait intervenir les termes d'interaction définis au paragraphe II.3. Néanmoins, ceux-ci ne sont pas disponibles dans la littérature. Il est donc nécessaire d'ajuster les termes suivants :

- $E^0(UO_2, Am_{5/4}O_2)$;
- $E^0(AmO_2, Am_{5/4}O_2)$;
- $E^0(Am_{5/4}O_2, U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3})$;
- $E^1(Am_{5/4}O_2, U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3})$;
- $E^0(UO_2, U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3})$;
- $E^1(UO_2, U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3})$;
- $E^0(U_4O_9, U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3})$;
- $E^1(U_4O_9, U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3})$.

L'enthalpie libre de formation du pôle $\langle U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3} \rangle$ a aussi été ajustée afin d'être comparée à l'unique valeur disponible dans la littérature [101].

II.6. Ajustement et détermination des données thermodynamiques

II.6.1. Méthode de Hooke et Jeeves

La méthode de Hooke et Jeeves [118] a été utilisée pour ajuster les constantes du système. Cet algorithme, dit de recherche directe, cherche le minimum d'une fonction non-linéaire sans avoir de besoin de sa dérivée. Pour cela, la méthode définit le déplacement d'un point ayant pour coordonnées un jeu de valeurs dans l'espace des constantes à ajuster à une température donnée. A chaque itération, la fonction étudiée est optimisée en déplaçant chaque paramètre un à un. La fonction étudiée est la somme sur tous les points expérimentaux à la température fixée des écarts entre le potentiel d'oxygène mesuré et calculé. Le motif entier de points est ensuite déplacé à un nouvel emplacement qui est préalablement déterminé en extrapolant dans une direction de plus petite valeur du χ^2 à partir des anciens points ajustés. Le pas maximal est défini par l'utilisateur et ensuite réduit à chaque itération jusqu'à atteindre la valeur minimale définie par l'utilisateur.

Le programme de calcul « calculDesEij.cpp », dont le code source est présenté en annexe 1, a été développé en collaboration avec le Département d'Etude des Combustibles au CEA (DEC) pour faciliter l'utilisation d'une telle méthode dans le cas de la minimisation de l'écart entre le rapport O/M expérimental et calculé avec le logiciel ToutSage4.

II.6.2. Détermination des constantes à ajuster pour chaque température disponible dans la littérature

L'ajustement des termes d'interaction et de l'enthalpie libre de formation du pôle $\langle U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3} \rangle$ a été réalisé avec les points expérimentaux de Bartscher et Sari [5] à six températures différentes : 873, 973, 1123, 1273, 1373 et 1573K ainsi que les données acquises dans ce travail par XAFS à 2023K (Paragraphe II.1). Le Tableau 20 présente les valeurs des termes d'interaction ajustées par la méthode de Hooke et Jeeves.

La Figure 36 présente l'enthalpie libre de formation du pôle $\langle U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3} \rangle$ ajustée par la méthode de Hooke et Jeeves en fonction de la température (courbe orange). Les valeurs déterminées par Osaka *et al.* sont présentées en noir. Une différence significative d'enthalpie libre est constatée pour les températures inférieures à 1273K pouvant s'expliquer par la prise en compte de termes d'interaction supplémentaires dans cette étude. Pour les températures supérieures à 1273K, les valeurs ajustées montrent un meilleur accord avec celle d'Osaka *et al.* Cependant, des différences subsistent au niveau de la pente de la courbe (ΔS^0_i) car la description de cette étude a été réalisée avec des points expérimentaux obtenus à 2023K, ce qui n'est pas le cas du modèle d'Osaka *et al.* L'enthalpie libre de formation du pôle $\langle U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3} \rangle$ est exprimée en fonction du domaine de température considéré dans le Tableau 21.

Tableau 20 : termes d'interaction calculés pour chaque température.

T(K)	873	973	1123	1273
$E^0(UO_2, Am_{5/4}O_2)$	-407721	-406644	-400111	-341525
$E^0(AmO_2, Am_{5/4}O_2)$	95854	81679	86421	98512
$E^0(Am_{5/4}O_2, U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3})$:	1404537	1287130	977495	744975
$E^1(Am_{5/4}O_2, U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3})$	-1697000	-1891824	-1885697	36325
$E^0(UO_2, U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3})$	66604	812001	785758	165250
$E^1(UO_2, U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3})$	-2251050	-1755048	-1224794	-923509
$E^0(U_4O_9, U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3})$	-2031653	-2831219	-2359375	-1148875
$E^1(U_4O_9, U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3})$	-132000	-464500	108994	443625

T(K)	1373	1573	2023
$E^0(UO_2, Am_{5/4}O_2)$	-45817	-29095	2048005
$E^0(AmO_2, Am_{5/4}O_2)$	-10707	1356	1566005
$E^0(Am_{5/4}O_2, U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3})$	326395	144536	40012
$E^1(Am_{5/4}O_2, U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3})$	-6298	-2251223	-1256
$E^0(UO_2, U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3})$	-830841	182262	-887626
$E^1(UO_2, U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3})$	156441	112364	1025
$E^0(U_4O_9, U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3})$	-1361477	-198091	-1342126
$E^1(U_4O_9, U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3})$	-495117	100698	1312769

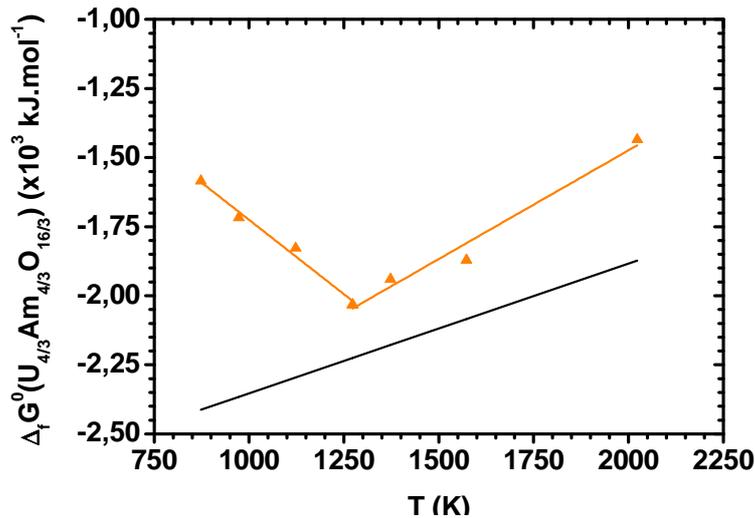


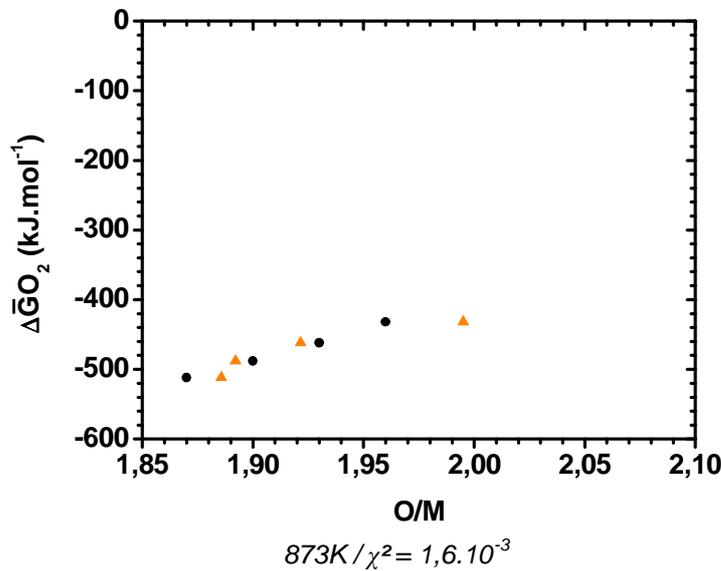
Figure 36 : enthalpie libre standard de formation du pôle $\langle U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3} \rangle$ en fonction de la température (—: régression linéaire de Osaka et al. [101]; \blacktriangle : points ajustés par notre modèle; — : régression linéaire de notre modèle).

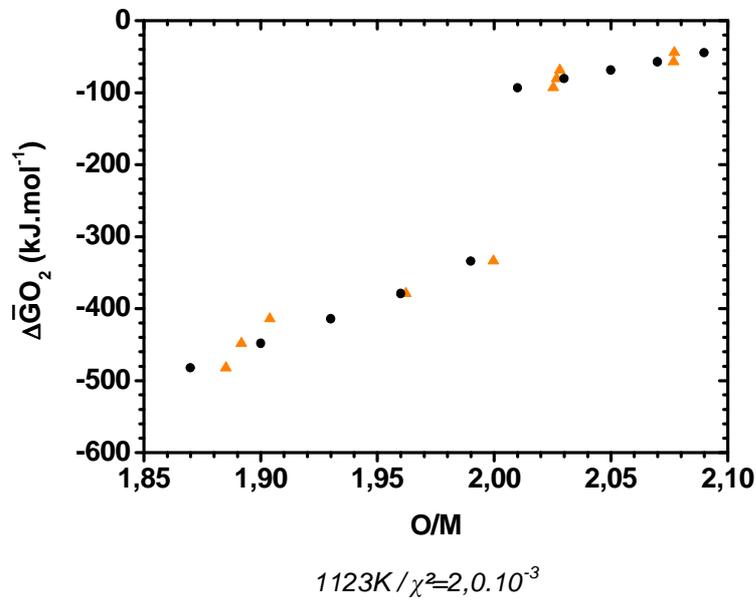
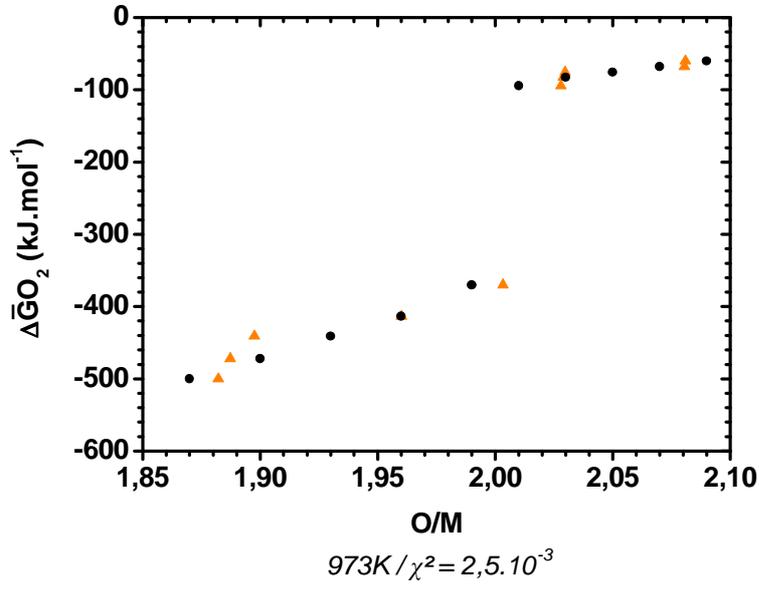
Tableau 21 : enthalpie libre de formation du pôle $\langle U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3} \rangle$ ajustée par la méthode de Hooke et Jeeves.

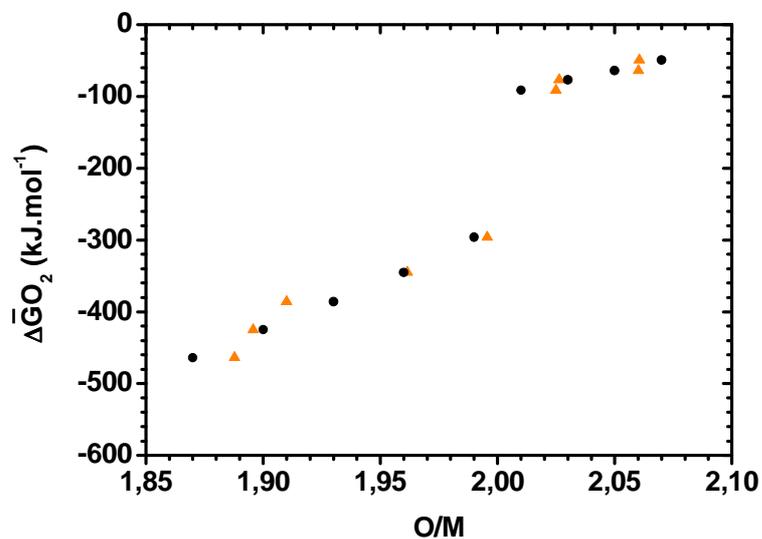
$\Delta G_f^0 (U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3})$	$\Delta H_f^0 (J.mol^{-1})$	$\Delta S_f^0 (J.K^{-1}.mol^{-1})$
T<1273K	-650717	-1075
T≥1273K	-3047368	-786

II.7. Comparaison entre les points expérimentaux et les points modélisés

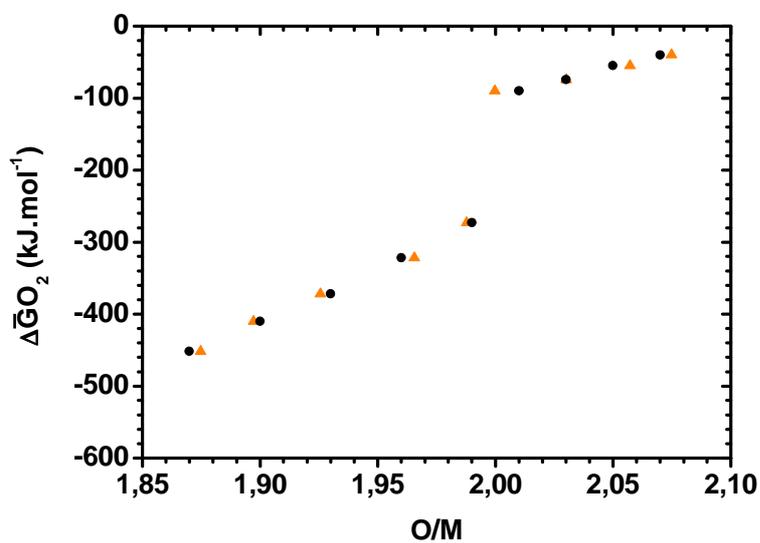
La Figure 37 révèle que le modèle permet de reproduire correctement les points expérimentaux de Bartscher et Sari. Le χ^2 est inférieur à 2.10^{-3} pour $T \leq 1273K$ et inférieur à 3.10^{-4} pour $T > 1273K$. La Figure 38 met en évidence que les points modélisés et les points expérimentaux acquis par XAFS sont en très bon accord. La simulation est donc très précise pour les hautes températures et permet de reproduire fidèlement la tendance observée à basse température et ce, de part et d'autre de la stœchiométrie.







$1273K / \chi^2 = 1,2 \cdot 10^{-3}$



$1373K / \chi^2 = 2,7 \cdot 10^{-4}$

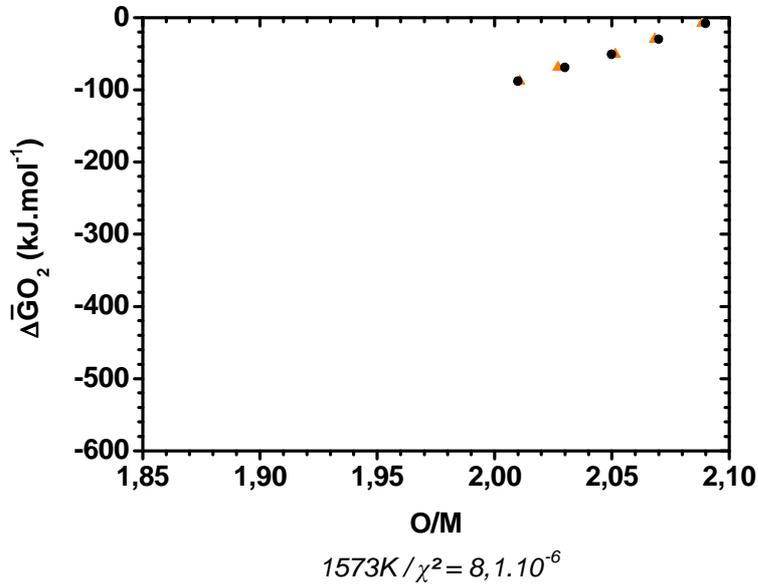


Figure 37 : potentiel d'oxygène d' $U_{0,50}Am_{0,50}O_{2\pm x}$ en fonction du O/M pour une température donnée (● : points expérimentaux [5] ; ▲ : points calculés par notre modèle).

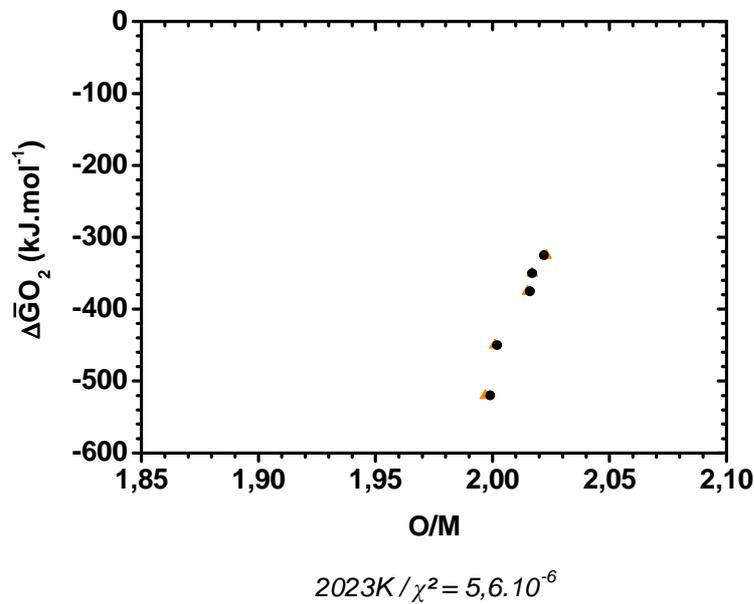


Figure 38 : potentiel d'oxygène d' $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm x}$ en fonction du O/M à 2023K (● : points expérimentaux acquis par XAFS; ▲ : points calculés par notre modèle).

II.8. Potentiel d'oxygène de la solution solide $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm x}$

Les données thermodynamiques disponibles dans la littérature et celles ajustées dans ce travail ont permis d'établir des bases de données relatives à chaque température étudiée (Annexe 2). A partir de celles-ci, le logiciel Tousage a été utilisé pour déterminer le potentiel d'oxygène de la solution solide $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm x}$ pour différentes valeurs du rapport O/M. Les courbes correspondantes sont présentées à la Figure 39. Les points expérimentaux acquis par XAFS à 2023K dans le cadre de ce travail ont également été reportés sur ce graphique. Etant donné que les termes d'interactions ont été ajustés température par température, il est important de préciser que les courbes en pointillés n'ont pas été calculées. Celles-ci ont été tracées pour faciliter la lecture du graphique.

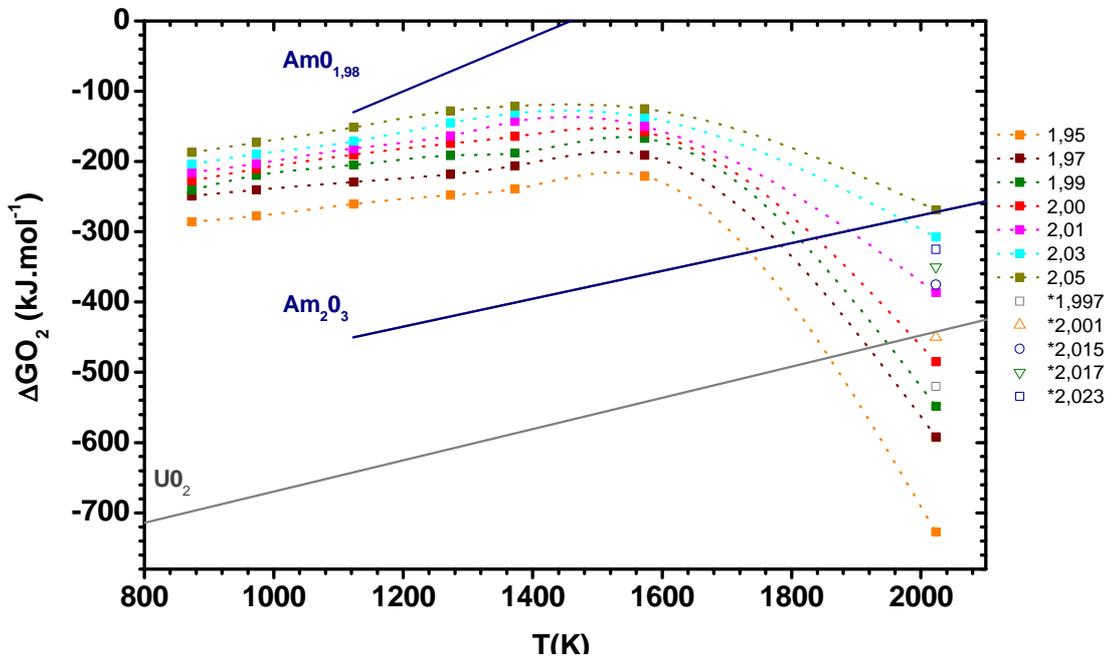


Figure 39 : potentiels d'oxygène d' $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm x}$ en fonction de la température à différents O/M (les O/M avec un * devant correspondent aux points expérimentaux acquis par XAFS dans ce travail).

Comme il a été vu au paragraphe précédent, il peut être observé qu'il y a un bon accord entre les points expérimentaux et ceux modélisés à 2023K. Dans la gamme de températures étudiée, il apparaît que le rapport O/M augmente avec le potentiel d'oxygène pour une température donnée, ce qui paraît normal si les enthalpies libres de formation des pôles contribuent majoritairement à la valeur du potentiel d'oxygène. En outre, l'allure de ces courbes au-delà de 1573K constitue un résultat inattendu en comparaison avec celles des systèmes $UO_{2\pm x}$ et $(U,Pu)O_{2\pm x}$ présentées au paragraphe I.3. En effet, le potentiel d'oxygène augmente avec la température et est supérieur à celui d' Am_2O_3 pour les températures inférieures à 1573K alors que des valeurs inférieures à celles d' Am_2O_3 sont obtenues à 2023K. Dans ce cas, il est attendu qu'il y

ait sublimation de l'Am si celui-ci n'est pas stabilisé par un éventuel mécanisme. Les fractions molaires des différents pôles calculées par le programme Toutsage pour la solution solide $U_{0,85}Am_{0,15}O_{1,97}$ sont représentées à la Figure 40. Pour des températures comprises entre 873K et 1573K, la solution solide est majoritairement décrite par les pôles $\langle UO_2 \rangle$, $\langle AmO_2 \rangle$, $\langle Am_{5/4}O_2 \rangle$ et $\langle U_4O_9 \rangle$, ce qui signifie que l'écart à la stœchiométrie est imputable à $\langle Am_{5/4}O_2 \rangle$ et $\langle U_4O_9 \rangle$. En revanche, seuls les pôles $\langle UO_2 \rangle$, $\langle U_{1/3} \rangle$ et $\langle U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3} \rangle$ interviennent à 2023K. La sousstœchiométrie dépend alors uniquement du pôle $\langle U_{1/3} \rangle$. De plus, il est intéressant de remarquer la présence du pôle $\langle U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3} \rangle$, ce qui indique la présence de l'espèce cationique $U(+V)$ malgré le potentiel d'oxygène très réducteur. Compte-tenu du potentiel d'oxygène de l' UO_2 , ce résultat est surprenant mais il est, néanmoins, en accord avec les analyses de XAFS réalisés sur les matériaux $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm x}$. La formation du cation $U(+V)$ est discutée dans le chapitre IV.

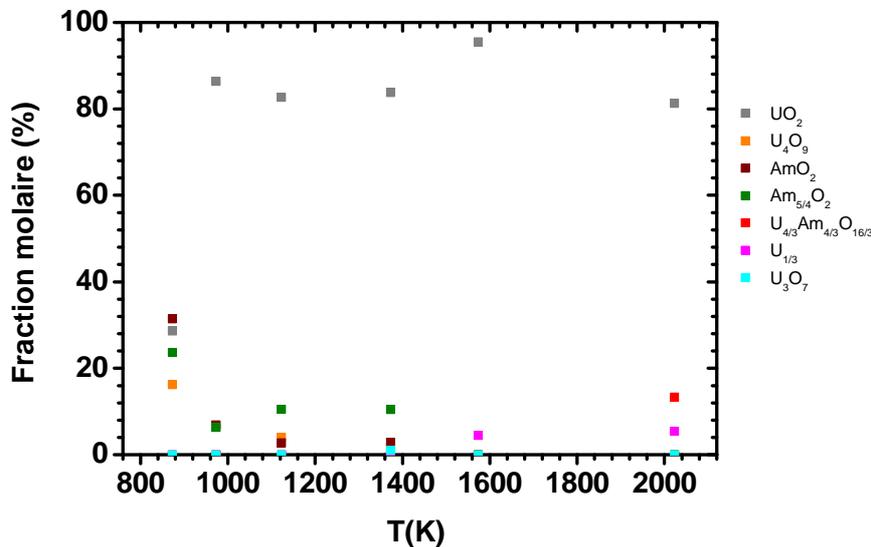


Figure 40 : fractions molaires des pôles de la solution solide $U_{0,85}Am_{0,15}O_{1,97}$ représentée à la Figure 39 en fonction de la température.

A partir de cette description, les courbes de potentiels d'oxygène de la solution solide $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm x}$ ont été calculées et sont représentées à la Figure 41. Celles-ci présentent la même allure générale que celle obtenue pour les composés à 15% d'Am. Cependant, pour une température et un O/M donnés, le potentiel d'oxygène de la solution solide à 15% est supérieur à celui de l'échantillon avec 10% d'Am. En outre, une étude par XAFS, qui sera présentée dans le Chapitre 4, a été réalisée sur des matériaux $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm x}$ dans les conditions de frittage présentées dans le Tableau 22.

Tableau 22 : conditions de frittage des matériaux $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm x}$.

T(K)	$\Delta \bar{G}_{O_2}$ (kJ.mol ⁻¹)
1573	-210 (5)
2023	-520 (5)

Les rapports O/M ont été déterminés à partir des fractions molaires selon la méthodologie présentée dans ce chapitre. Ces points sont reportés sur la Figure 41 (croix noires). Bien que l'allure des courbes soit inattendue, les deux points expérimentaux obtenus à haute et basse température sont donc en accord avec les courbes modélisées.

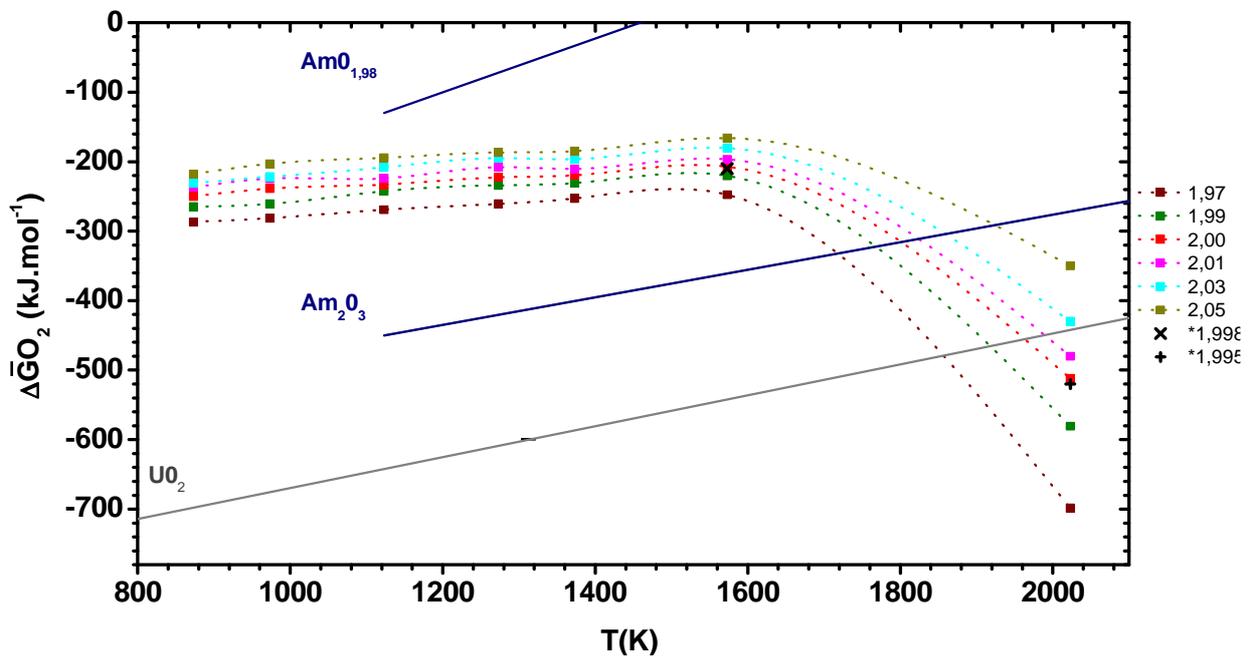


Figure 41 : potentiels d'oxygène d' $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm x}$ en fonction de la température à différents O/M (les rapports O/M avec un * devant correspondent aux points expérimentaux acquis par XAFS dans ce travail).

En outre, les configurations électroniques des ions U(+IV), U(+V), Am(+III) et Am(+IV) sont respectivement $[Rn]5f^2$, $[Rn]5f^1$, $[Rn]5f^6$ et $[Rn]5f^5$, ce qui leur confère des moments magnétiques J respectivement égaux à 4, 5/2, 5/2 ou 7/2 et 0 lorsqu'ils sont situés dans des sites octaédriques [119]. Il est ainsi probable qu'une contribution magnétique non négligeable soit à prendre en compte dans le calcul des fonctions thermodynamiques et notamment pour l'entropie du pôle $\langle U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3} \rangle$ où une contribution de $R \cdot \ln(2J+1)$ doit être ajoutée [119]. Ceci pourrait d'ailleurs expliquer l'allure avec changement de pente de l'enthalpie libre de formation du pôle $\langle U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3} \rangle$ en fonction de la température, ce qui pourrait correspondre à la contribution magnétique au ΔS d'une réaction de type $U(+IV) + Am(+IV) \rightleftharpoons U(+V) + Am(+III)$.

III. Conclusion du chapitre III

L'élaboration de couvertures $U_{1-y}Am_yO_{2\pm x}$ implique un contrôle précis du potentiel d'oxygène compte tenu des propriétés thermodynamiques des AmO_{2-x} . Il est, par conséquent, essentiel de décrire le comportement thermodynamique de la solution solide par le biais d'une modélisation permettant de déterminer les conditions optimales de frittage. L'ajustement d'un tel modèle nécessite des données expérimentales qui sont peu nombreuses dans la littérature pour le système U-Am-O [92]. C'est pour cette raison que des analyses XAFS ont été réalisées sur des matériaux $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm x}$ frittés à différents potentiels d'oxygène ($\Delta \bar{G}_{O_2} = -520, -450, -375, -350$ et -325 kJ.mol^{-1}). Il a été montré que la valence de l'Am est Am(+III) et que l'U présente une valence mixte U(+IV)/U(+V). Les fractions molaires des espèces cationiques ont été déterminées par combinaison linéaire des spectres XANES et ces résultats ont été utilisés pour affiner le modèle thermodynamique développé dans cette étude.

La description est basée sur le modèle de Lindemer et Besmann qui a pour caractéristique de décrire une solution solide par un ensemble de pôles en interaction. Une démarche similaire a déjà été entreprise par Osaka *et al.* [101], [102] mais celle-ci ne permettait pas de décrire le comportement thermodynamique de la solution solide dans le cas d'une surstœchiométrie. Dans ce travail, plusieurs pôles additionnels ont été considérés ainsi qu'une modification des formalismes des termes d'interaction. La solution solide $U_{1-y}Am_yO_{2\pm x}$ a été décrite en prenant en compte les pôles $\langle U_{1/3} \rangle$, $\langle UO_2 \rangle$, $\langle U_3O_7 \rangle$, $\langle U_4O_9 \rangle$, $\langle Am_{5/4}O_2 \rangle$, $\langle AmO_2 \rangle$ et $\langle U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3} \rangle$. Les termes d'interactions et l'énergie libre standard du pôle $\langle U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3} \rangle$ ont été déterminés pour chaque température par une méthode des moindres carrés à partir des points expérimentaux disponibles dans la littérature et de ceux acquis par XAFS. Il a été montré qu'à partir de cette description un bon accord est obtenu entre les points expérimentaux et les points modélisés pour les matériaux $U_{0,50}Am_{0,50}O_{2\pm x}$. Contrairement à celui proposé par Osaka *et al.*, le modèle développé dans cette étude permet de décrire la surstœchiométrie de ces composés.

A partir de ces données, les courbes de potentiels d'oxygène de la solution solide $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm x}$ ont été calculées en fonction de la température pour différentes valeurs du rapport O/M. Pour une température donnée, le rapport O/M augmente avec le potentiel d'oxygène. De plus, les courbes de potentiels d'oxygène d' $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm x}$ sont en accord avec les deux points obtenus expérimentalement par XAFS. La présence d'U(+V), qui forme un résultat inattendu, a également été confirmée par notre modèle. Ces données constituent une première base pour déterminer le rapport O/M en fonction de la température et permettront de prédire les conditions optimales de frittage. Cependant, il est nécessaire d'effectuer des points supplémentaires à basse température pour ajuster et valider la description entreprise dans cette étude. Ainsi, l'expression des termes d'interaction devrait pouvoir être déterminée en fonction de la température, ce qui

permettrait de généraliser le modèle et de le relier à une base de données commune à l'ensemble du domaine de température. En outre, le caractère magnétique des cations de la solution solide serait à prendre en compte mais cela nécessiterait une étude spécifique et difficile à mener sur ce type de matériaux.

CHAPITRE IV :

ETUDE DES CONDITIONS DE FRITTAGE : EFFET DU POTENTIEL D'OXYGENE ET DE LA TENEUR EN AM

La maîtrise de la fabrication des matériaux $U_{1-y}Am_yO_{2\pm x}$ est très complexe en raison des propriétés thermodynamiques particulières de l'oxyde d'Am. Il est à ce titre nécessaire d'étudier l'influence des conditions de frittage et de la teneur en Am sur les caractéristiques structurales et microstructurales de ces composés. Dans un premier temps, ce chapitre décrit le procédé de fabrication mis en œuvre pour l'élaboration de composés $U_{1-y}Am_yO_{2\pm x}$ à microstructure dense et le choix des conditions de frittage. Dans un deuxième temps, les caractéristiques géométriques, structurales et microstructurales seront présentées en fonction des conditions de frittage. Les effets de la teneur en Am et des potentiels d'oxygène seront discutés.

I. Fabrication des échantillons $U_{1-y}Am_yO_{2\pm x}$ denses

I.1. Poudres de départ

I.1.1. Oxyde d'uranium UO_2

Les caractéristiques de la poudre d' UO_2 sont présentées dans le Tableau 23. Cette poudre présente une surface spécifique de $5,6 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ correspondant à un diamètre moyen de sphère lisse équivalente d'environ $0,1 \mu\text{m}$. Ces agrégats élémentaires sont rassemblés en agglomérats mous et dont le diamètre est d'environ $10 \mu\text{m}$ (Figure 42). Le rapport O/M initial de la poudre d' UO_2 est égal à 2,197. Ceci s'explique par le fait que la poudre d' UO_2 a tendance à incorporer de l'eau et de l'oxygène à température ambiante.

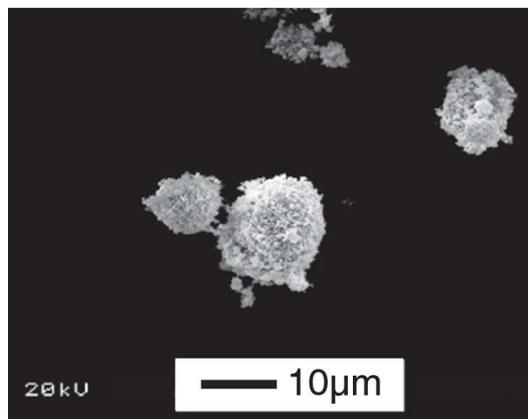


Figure 42 : micrographie MEB en mode d'électrons secondaires de la poudre d' UO_{2+x} .

Tableau 23 : isotopie, O/M initial, surface spécifique, diamètre modal, pureté et impureté de la poudre d'UO₂ au 26/02/02.

UO ₂ naturel	
Isotopie (% at)	
U ²³⁴	0,0053
U ²³⁵	0,7112
U ²³⁶	0,0004
U ²³⁸	99,2831
O/M initial	2,197
Surface spécifique (m ² /g)	5,6
Diamètre modal (µm)	0,449
Pureté (g _{métal} / g _{poudre})	0,878
Impuretés (µg _{métal} / g _{poudre})	
Th	1525

I.1.2. Oxyde d'américium AmO₂

Les caractéristiques de la poudre d'AmO₂ sont présentées dans le Tableau 24. Cette poudre présente un O/M initial égal à 2,00 et une isotopie en ²⁴¹Am égale à 100%. La présence de ²³⁷Np s'explique par la désintégration α de l'²⁴¹Am. Le cliché MEB de la Figure 43 montre que cette poudre est constituée d'agglomérats durs dont le diamètre est supérieur à 20 µm. L'oxyde d'Am présente une pureté relativement basse et comporte des impuretés de type Na et Si pouvant provenir de la dégradation sous irradiation des flacons en verre utilisés pour le stockage et également des processus chimiques de précipitation. Ces éléments peuvent avoir une influence sur le comportement de l'Am au frittage (formation de fondants, etc.) mais celle-ci n'a pu être étudiée dans ce travail.

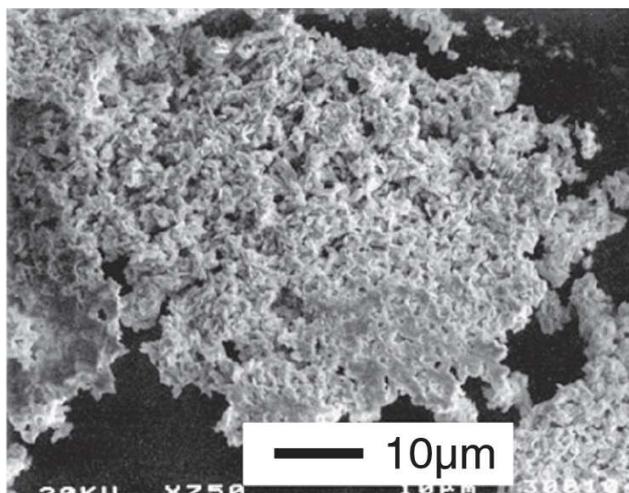


Figure 43 : micrographie MEB en mode d'électrons secondaires de la poudre d'AmO₂.

Tableau 24 : isotopie, O/M initial, pureté et impureté de la poudre d'AmO₂ au 24/10/08.

AmO ₂	
Isotopie (% at)	
²⁴¹ Am	100
O/M initial	2,00
Pureté (g métal /g poudre)	0,78
Impuretés (µg métal / g poudre)	
Na	1750
Si	5800
Ti	<800
U	<2500
Np	21500

I.2. Procédé de fabrication des matériaux à microstructure dense

L'ensemble des étapes de fabrication des pastilles U_{1-y}Am_yO_{2±x} a été réalisé sous atmosphère inerte (N₂) afin de limiter le risque de réoxydation des échantillons. Les matériaux à microstructure dense ont été fabriqués selon le procédé présenté à la Figure 44 [120] qui met en œuvre un double cobroyage. Cette méthode, facilement transposable industriellement, a été retenue car elle a déjà été employée avec succès en chaînes blindées pour des composés chargés en AM à l'échelle du laboratoire et pour des lots de quelques dizaines de grammes.

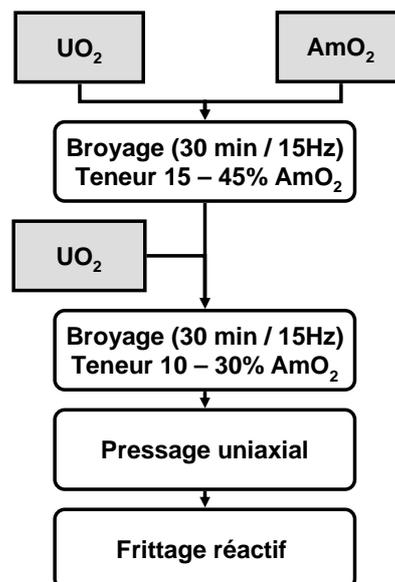


Figure 44 : procédé de fabrication des matériaux denses.

Dans un premier temps, une fraction de la poudre d'UO₂ (2/3) et la totalité de la poudre d'AmO₂ ont été mélangées et broyées pendant 30 min à une fréquence de 15 Hz dans le vibro-broyeur oscillant Retsch MM200 nucléarisé (Figure 45). Le bol de broyage en acier inoxydable a une capacité de 25 mL et contient deux billes de diamètre 12 mm. Ce broyage est réalisé sans ajout d'additif organique. Dans un deuxième temps, la fraction restante d'UO₂ (1/3) est ajoutée au mélange primaire afin d'ajuster la composition à la teneur souhaitée. Ce mélange est à nouveau broyé pendant 30 min à 15 Hz. Les pastilles sont ensuite mises en forme par pressage uniaxial à 400 MPa à l'aide de matrices tri-coquilles présentées à la Figure 46. Il s'agit d'un pressage simple effet dans lequel le piston inférieur est fixe. Les pistons en carbure de tungstène de diamètres 6,15 mm et 5,20 mm sont lubrifiés avec de l'acide stéarique dissout dans de l'éther. Lors du frittage, la perte de masse imputable au lubrifiant a été estimée à 0,2% de la masse de la pastille frittée. Le principe de la matrice tri-coquilles ne nécessite pas un contrôle précis de la réduction de pression après compactage puisqu'il y a suppression du processus d'éjection, ce qui permet de réduire le taux de rebut. Ce dispositif permet d'atteindre des densités à crues égales à 60% de la densité théorique avec une grande reproductibilité.

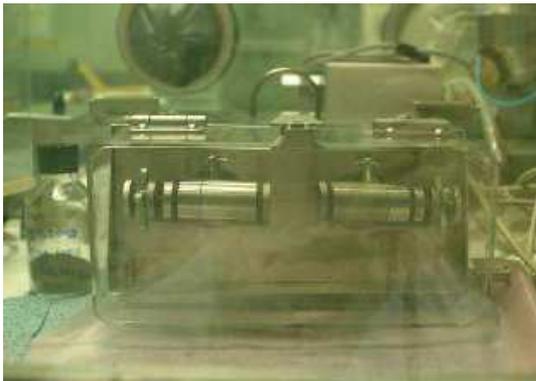


Figure 45 : vibro-broyeur oscillant Retsch MM200.



Figure 46 : matrice tri-coquille.

Les pastilles sont ensuite frittées dans le four de frittage implanté en cellule blindée. Celui-ci se compose notamment d'une cloche en tungstène et d'un résistor en graphite. Comme le montre la Figure 46, les pastilles peuvent être positionnées sur cinq disques support en tungstène. La température maximale de travail du four est de 2273 K. Lors du cycle thermique, le suivi de la température est assuré par deux thermocouples W-Re placés à l'extérieur de la cloche. Les rampes de chauffage et de refroidissement usuelles sont respectivement de 3 K.min⁻¹ et de 5 K.min⁻¹. Les frittages ont été réalisés en conditions surstoéchiométriques à basse température et en conditions réductrices à haute température. Les potentiels d'oxygène ont été calculés par la relation de Wheeler et Jones [121] :

$$\Delta\bar{G}(\text{O}_2) = -479070 + 4,18 \times T \times \left[8,96 \times \log(T) - 4,42 - 9,152 \times \log\left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}}\right) \right] \quad (29)$$

où le potentiel d'oxygène est exprimé en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ et la température en K.



Figure 47 : four de frittage en cellule blindée.

Comme le montre la Figure 48, deux domaines de frittage définis par rapport au potentiel d'oxygène d' UO_2 ont été retenus dans cette étude :

- en conditions surstœchiométriques à basse température (1273, 1373, 1473 et 1573K) ;
- en conditions réductrices à haute température (2023K) avec différents potentiels d'oxygène.

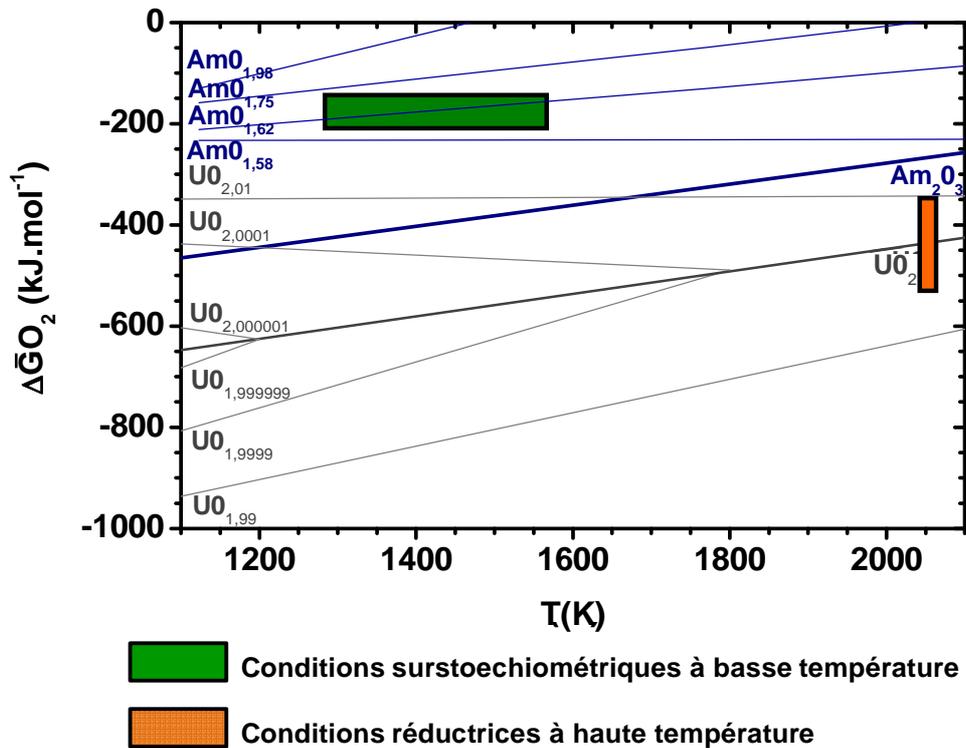


Figure 48 : domaines de frittage étudiés.

Les conditions utilisées industriellement pour la fabrication des combustibles UO_2 et MOX sont équivalents aux conditions réductrices à haute température. Pour des raisons technologiques, le frittage en conditions surstœchiométriques n'a pas connu ce même essor. Cependant, l'effet bénéfique sur le frittage d' UO_2 d'une surstœchiométrie en oxygène a été observé dès les années 50. Pour cette raison, ces conditions ont été étudiées dans ce travail. A titre d'exemple, les travaux de Williams *et al.* [122] sur l' UO_2 ont montré que des pastilles frittées sous CO_2 à 1373K ont des taux de densification plus élevés que des pastilles frittées à 1973K sous H_2 . Depuis, ces conditions de frittage ont fait l'objet de quelques études qui ont montré que la diffusion aux joints de grains est le mécanisme prépondérant dans les premiers et deuxièmes stades de frittage [123-126]. Le frittage en conditions surstœchiométriques, *i.e.* à potentiel d'oxygène élevé, favorise l'introduction d'oxygène dans la structure. Ceci conduit à l'augmentation de la concentration d'anions interstitiels et à la formation de défauts complexes qui accélèrent les phénomènes de diffusion et de densification. Dès lors, ces conditions de frittage paraissent très intéressantes pour la fabrication de composés chargés en Am.

II. Conditions surstœchiométriques à basse température

Les échantillons $\text{U}_{1-y}\text{Am}_y\text{O}_{2+x}$ ($y = 0,10; 0,20; 0,30$) ont été frittés selon le cycle thermique de la Figure 49 pendant 4h à différentes températures : 1273, 1373, 1473 et 1573K. Le palier de 1h à 623K permet de décomposer l'acide stéarique utilisé pour lubrifier la matrice de pressage. L'atmosphère de frittage est constituée d'argon type 2 dont la concentration en oxygène totale est estimée à 0,35 ppm. Pour des températures comprises entre 1273 et 1573K, ces concentrations permettent de fixer le potentiel d'oxygène à des valeurs comprises entre -170 et -210 kJ.mol^{-1} . Le Tableau 25 résume les conditions de frittage et les compositions étudiées.

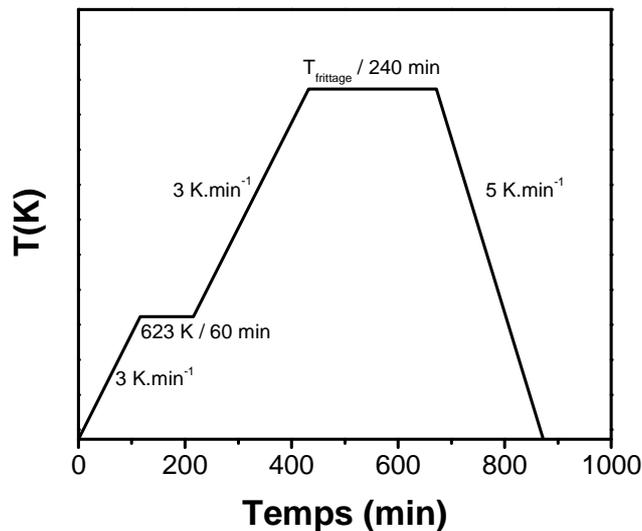


Figure 49 : cycle de frittage en conditions surstœchiométriques.

Tableau 25 : conditions de frittage surstœchiométrique.

T (K)	$\Delta \bar{G}_{O_2}$ (kJ.mol ⁻¹)
1273	-170 (5)
1373	-180 (5)
1473	-200 (5)
1573	-210 (5)

II.1. Caractéristiques des pastilles

Les caractéristiques principales des pastilles sont présentées dans le Tableau 26 et à la Figure 50. Comme le montre la Figure 51(a), à 1273K, des pastilles d'UO₂ parfaitement cylindriques ne comportant pas de fissure avec une masse volumique maximale de 10,80 (5) g.cm⁻³ ont été obtenues. Lorsque la température augmente, la masse volumique diminue et les pastilles présentent une morphologie en «diabolo» puis conique à partir de 1573K. Concernant les échantillons à 10% d'Am (Figure 51(b)), la masse volumique la plus élevée (9,05 (5) g.cm⁻³) est obtenue à 1473K. Pour des températures de frittage supérieures, une augmentation du retrait et une modification de la morphologie des échantillons sont observées. Comme dans le cas de l'UO₂, les pastilles sont de forme conique à 1573K. Les profils des composés à 20% d'Am sont représentés à la Figure 51(c). Il est à noter que les masses volumiques n'excèdent pas 7,97 (5) g.cm⁻³. Bien que leur morphologie soit très irrégulière, les pastilles tendent vers une forme conique. Contrairement aux composés précédents, une augmentation de la densité des matériaux à 30% d'Am avec la température est observée sur toute la gamme étudiée. Cependant, les pastilles restent de morphologies irrégulières et coniques. De manière générale, les pastilles avec les masses volumiques les plus élevées présentent des retraits axiaux supérieurs aux retraits diamétraux. Il est à noter que les 3 pastilles présentant un retrait axial positif sont très déformées, ce qui entraîne des difficultés pour mesurer la hauteur finale avec un comparateur en cellule blindée.

Tableau 26 : caractéristiques des matériaux frittés en conditions surstœchiométriques

Am (%)	T(K)	Masse initiale m_i et finale m_f (g)	Hauteur initiale h_i et finale h_f (mm)	Diamètre initial d_i et final d_f (mm)	Variation masse (%)	Retrait axial (%)	Retrait diamétral (%)	Masse volumique ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
0	1273	$m_i = 1,2084$ (1)	$h_i = 6,21$ (5)	$d_i = 6,189$ (2)	-1,1	-17,1	-15,4	$\rho_i = 6,47$ (5)
		$m_f = 1,1954$ (1)	$h_f = 5,15$ (5)	$d_f = 5,233$ (2)				$\rho_f = 10,80$ (5)
0	1373	$m_i = 1,2192$ (1)	$h_i = 6,29$ (5)	$d_i = 6,171$ (2)	-0,6	-8,2	-11,9	$\rho_i = 6,48$ (5)
		$m_f = 1,2120$ (1)	$h_f = 6,77$ (5)	$d_f = 5,436$ (2)				$\rho_f = 9,05$ (5)
0	1473	$m_i = 1,2942$ (1)	$h_i = 6,54$ (5)	$d_i = 6,200$ (2)	1,2	3,1	-13,1	$\rho_i = 6,56$ (5)
		$m_f = 1,3093$ (1)	$h_f = 6,74$ (5)	$d_f = 5,386$ (2)				$\rho_f = 8,53$ (5)
0	1573	$m_i = 1,2556$ (1)	$h_i = 6,29$ (5)	$d_i = 6,179$ (2)	1,9	-13,2	-7,0	$\rho_i = 6,66$ (5)
		$m_f = 1,2793$ (1)	$h_f = 5,46$ (5)	$d_f = 5,746$ (2)				$\rho_f = 9,04$ (5)
10	1273	$m_i = 1,1420$ (1)	$h_i = 5,82$ (5)	$d_i = 6,239$ (2)	-1,6	-2,9	-4,4	$\rho_i = 6,42$ (5)
		$m_f = 1,1232$ (1)	$h_f = 5,65$ (5)	$d_f = 5,965$ (2)				$\rho_f = 7,12$ (5)
10	1373	$m_i = 1,1192$ (1)	$h_i = 5,62$ (5)	$d_i = 6,291$ (2)	-1,4	-13,3	-10,4	$\rho_i = 6,41$ (5)
		$m_f = 1,1033$ (1)	$h_f = 4,87$ (5)	$d_f = 5,638$ (2)				$\rho_f = 9,07$ (5)
10	1473	$m_i = 1,1420$ (1)	$h_i = 5,82$ (5)	$d_i = 6,239$ (2)	4,3	-11,7	-10,3	$\rho_i = 6,42$ (5)
		$m_f = 1,1906$ (1)	$h_f = 5,14$ (5)	$d_f = 5,599$ (2)				$\rho_f = 9,41$ (5)
10	1573	$m_i = 1,2253$ (1)	$h_i = 5,28$ (5)	$d_i = 6,187$ (2)	2,4	-7,8	-9,6	$\rho_i = 6,56$ (5)
		$m_f = 1,2551$ (1)	$h_f = 4,66$ (5)	$d_f = 5,594$ (2)				$\rho_f = 8,92$ (5)
20	1273	$m_i = 1,2332$ (1)	$h_i = 6,33$ (5)	$d_i = 6,249$ (2)	-2,3	-1,3	-1,2	$\rho_i = 6,35$ (5)
		$m_f = 1,2020$ (1)	$h_f = 6,25$ (5)	$d_f = 6,171$ (2)				$\rho_f = 6,45$ (5)
20	1373	$m_i = 1,0102$ (1)	$h_i = 5,12$ (5)	$d_i = 6,243$ (2)	-1,4	-7,4	-6,2	$\rho_i = 6,45$ (5)
		$m_f = 0,9962$ (1)	$h_f = 4,74$ (5)	$d_f = 5,859$ (2)				$\rho_f = 7,80$ (5)
20	1473	$m_i = 1,0302$ (1)	$h_i = 5,28$ (5)	$d_i = 6,181$ (2)	0,7	-11,7	-4,7	$\rho_i = 6,50$ (5)
		$m_f = 1,0374$ (1)	$h_f = 4,66$ (5)	$d_f = 5,892$ (2)				$\rho_f = 8,16$ (5)
20	1573	$m_i = 1,2374$ (1)	$h_i = 6,32$ (5)	$d_i = 6,244$ (2)	1,0	3,2	-11,4	$\rho_i = 6,40$ (5)
		$m_f = 1,2499$ (1)	$h_f = 6,52$ (5)	$d_f = 5,534$ (2)				$\rho_f = 7,97$ (5)
30	1273	$m_i = 1,1742$ (1)	$h_i = 6,26$ (5)	$d_i = 6,249$ (2)	-3,2	1,0	-0,5	$\rho_i = 6,12$ (5)
		$m_f = 1,1364$ (1)	$h_f = 6,32$ (5)	$d_f = 6,216$ (2)				$\rho_f = 5,93$ (5)
30	1373	$m_i = 1,0937$ (1)	$h_i = 5,88$ (5)	$d_i = 6,216$ (2)	-3,5	-8,5	-6,1	$\rho_i = 6,13$ (5)
		$m_f = 1,0552$ (1)	$h_f = 5,38$ (5)	$d_f = 5,679$ (2)				$\rho_f = 7,74$ (5)
30	1473	$m_i = 1,1342$ (1)	$h_i = 5,95$ (5)	$d_i = 6,191$ (2)	-0,6	-11,1	-7,5	$\rho_i = 6,33$ (5)
		$m_f = 1,1271$ (1)	$h_f = 5,29$ (5)	$d_f = 5,679$ (2)				$\rho_f = 8,28$ (5)
30	1573	$m_i = 1,2327$ (1)	$h_i = 6,62$ (5)	$d_i = 6,206$ (2)	3,8	-14,9	-10,1	$\rho_i = 6,16$ (5)
		$m_f = 1,2793$ (1)	$h_f = 5,63$ (5)	$d_f = 5,581$ (2)				$\rho_f = 9,29$ (5)

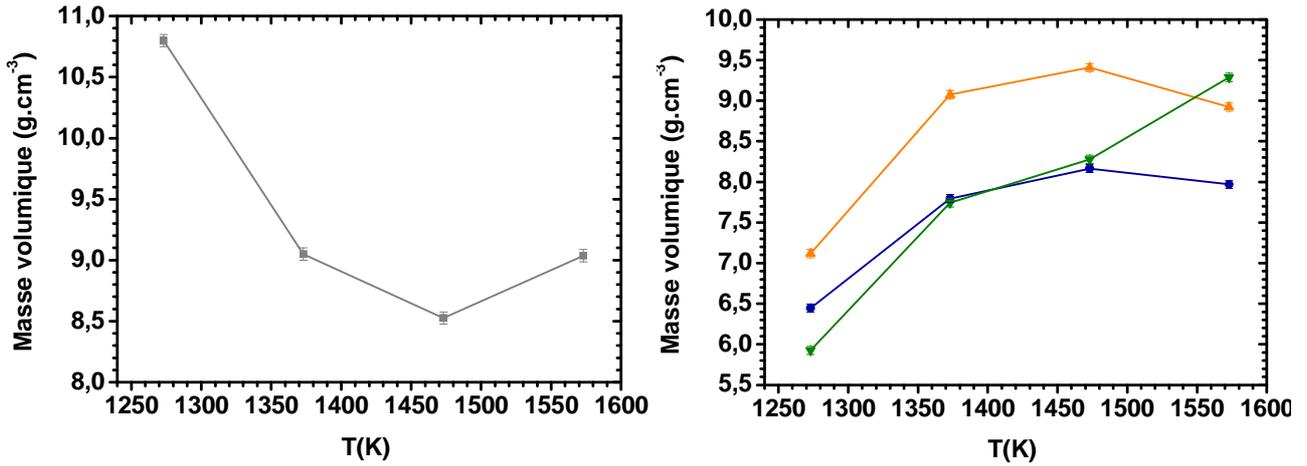


Figure 50 : masses volumiques en fonction de la température des matériaux frittés en conditions surstœchiométriques (UO_2 (■), $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm x}$ (▲), $U_{0,80}Am_{0,20}O_{2\pm x}$ (●) et $U_{0,70}Am_{0,30}O_{2\pm x}$ (▼)).

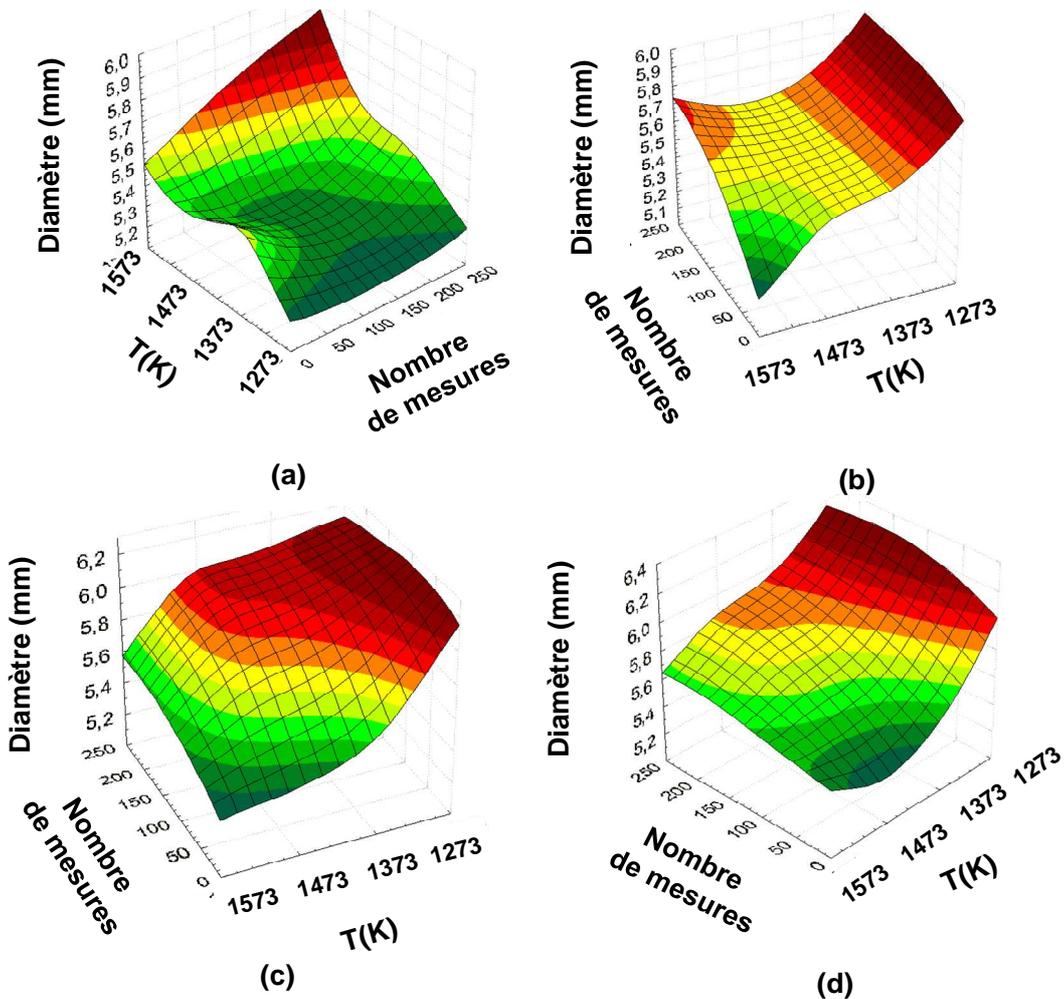


Figure 51 : représentation graphique 3D du diamètre des pastilles en fonction de leur hauteur et de la température pour (a) UO_2 , (b) $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm x}$, (c) $U_{0,80}Am_{0,20}O_{2\pm x}$ et (d) $U_{0,70}Am_{0,30}O_{2\pm x}$.

Comme le montre la Figure 52, les masses volumiques des pastilles crues diminuent avec la teneur en Am pour une pression de pressage constante. Ceci s'explique par le diamètre moyen des agglomérats de la poudre d'AmO₂ qui ont une taille supérieure (> 20µm) à ceux de la poudre d'UO₂ (~ 10 µm). De plus, il est mis en évidence que les masses volumiques des pastilles frittées les plus élevées ne correspondent pas systématiquement aux masses volumiques des pastilles crues les plus élevées. Par exemple, pour une teneur en Am de 10%, la masse volumique frittée maximale est obtenue à 1473K alors que la masse volumique crue correspondante est la plus faible.

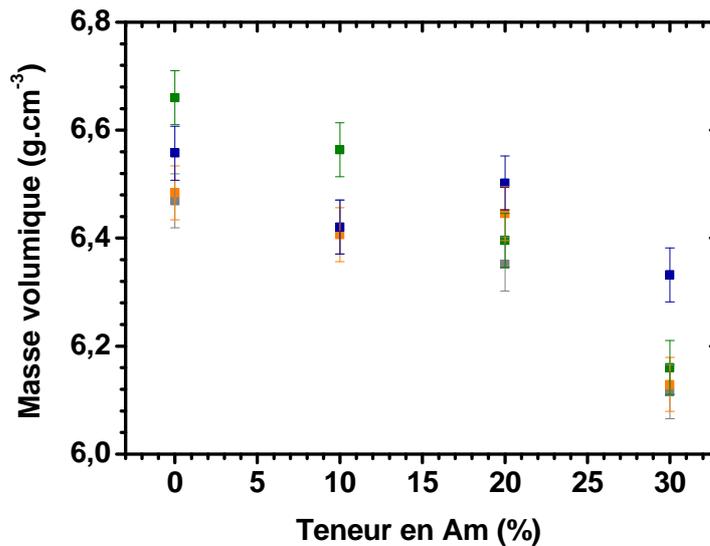


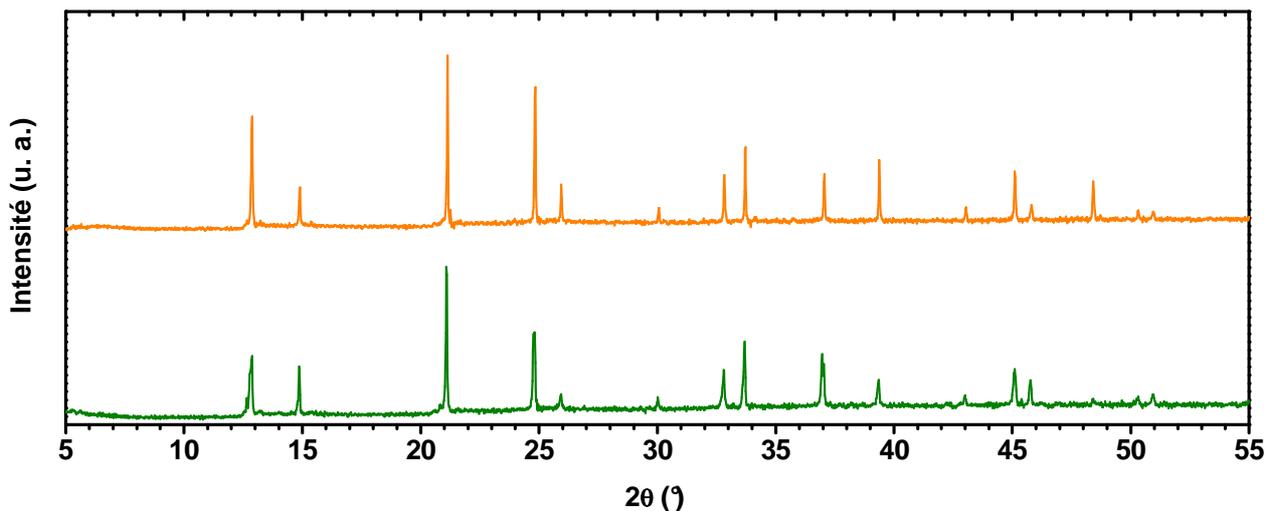
Figure 52 : masses volumiques des pastilles crues en fonction de la teneur en Am pour une pression de pressage constante (les couleurs indiquent la température à laquelle les pastilles seront frittées (1273K : ■ ; 1373K : ■ ; 1473K : ■ ; 1573K : ■)).

L'atmosphère de frittage joue un rôle important sur la morphologie des pastilles. Il est attendu que le retrait diamétral soit isotrope ou *a minima* symétrique sur la hauteur de l'échantillon. La présence d'Am et une éventuelle distribution hétérogène dans la matrice UO₂ ne peut expliquer cette anisotropie car celle-ci est aussi observée pour les pastilles d'UO₂. En conditions de frittage surstœchiométrique, la déformation des pastilles peut s'expliquer à partir du phénomène de solarisation qui est exacerbé par la présence de quelques dizaines de ppm de C [127], [128]. En effet, il y a production des bulles de CO₂(g) en présence d'O₂, ce qui conduit finalement à la limitation de la densification de la pastille et à sa déformation. La présence de carbone entraîne également une diminution du rapport O/M, ce qui a pour conséquence une réduction de la frittabilité du matériau [129]. Bien que le C ne puisse pas être détecté dans les poudres d'UO₂ et d'AmO₂ (Chapitre 2), la présence de C résiduel en grande quantité est fort probable compte tenu des procédés d'obtention des poudres et de l'AmO₂ en particulier.

De plus, les morphologies de pastilles peuvent aussi s'expliquer par leur position dans le four. En effet, il peut être supposé que la face de la pastille posée sur le support en tungstène du four lors du frittage et la face opposée auront des retraits différents. Cette hypothèse est basée sur le fait que les 2 faces n'ont pas la même interaction avec l'atmosphère de frittage. Par conséquent, la face posée sur le support échange moins d'oxygène avec l'atmosphère que la face haute de la pastille. L'insertion d'oxygène dans la maille est donc plus importante ; ce qui conduit à l'expansion de la maille. Ce phénomène est donc en compétition avec le mécanisme de densification et par conséquent le retrait est moins important. Cette hypothèse est, cependant, difficile à valider en raison de la manipulation en cellules blindées.

II.2. Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes des composés $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm x}$ et $U_{0,70}Am_{0,30}O_{2\pm x}$ présentés à la Figure 53 mettent en évidence le caractère multiphasé des échantillons. Outre la phase fluorine assimilable à UO_{2+x} , deux phases fluorines de groupe d'espace Fm-3m sont également observées [8]. Leurs paramètres de maille sont présentés dans le Tableau 27. La phase fluorine majoritaire est plus présente pour l'échantillon contenant 30% d'Am. Etant donné que son paramètre de maille est légèrement plus faible que celui d' UO_{2+x} , celle-ci peut être assimilée à une solution solide fluorine en formation. Les analyses par diffraction X montrent donc que la réaction à l'origine de la solution solide fluorine $U_{1-y}Am_yO_{2\pm x}$ débute avant 1573K en conditions surstœchiométriques.



(a)

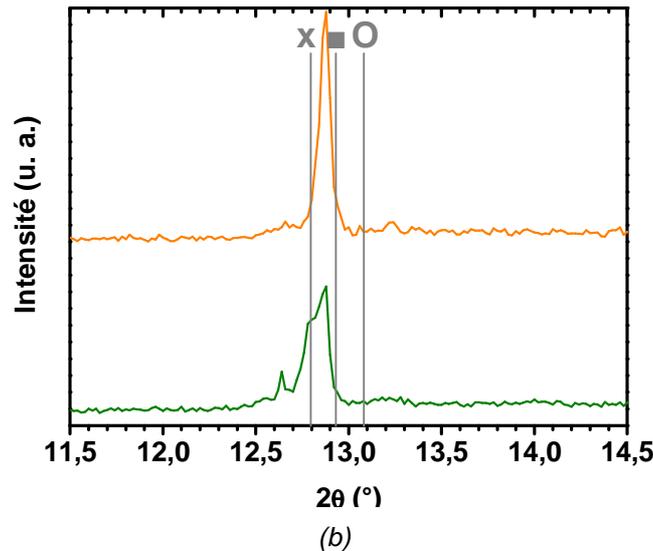


Figure 53 : diffractogrammes des matériaux $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm x}$ (—) et $U_{0,70}Am_{0,30}O_{2\pm x}$ (—) frittés à 1573K de (a) 5 à 55° et de (b) 11,5 à 14,5° (x: Am_2O_3 , ■: $UO_{2,16}$, O: AmO_2).

Tableau 27 : paramètres de maille des matériaux $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm x}$ et $U_{0,70}Am_{0,30}O_{2\pm x}$ frittés à 1573K.

Phase	Groupe d'espace	$U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm x}$			$U_{0,70}Am_{0,30}O_{2\pm x}$		
		Paramètre de maille (Å)	R-Bragg	χ^2	Paramètre de maille (Å)	R-Bragg	χ^2
Fluorine majoritaire	F m-3m	5,467 (1)	2,62	3,12	5,466 (1)	2,79	3,48
Fluorine minoritaire	F m-3m	5,541 (1)	3,21	4,68	5,574 (1)	3,48	5,03
UO_{2+x}	F m-3m	5,468 (1)	2,89	3,47	5,468 (1)	3,01	3,72

II.3. Microscopie optique

Les observations par microscopie optique des échantillons $U_{1-y}Am_yO_{2\pm x}$ ($y = 0,10 ; 0,30$) frittés à 1573K sont présentées à la Figure 54 [120]. Pour les deux compositions, deux phases distinctes sont observées. La microstructure est en effet composée de grains ou d'amas de grains de taille importante ($\sim 40 \mu m$) et de formes anguleuses (flèches rouges). Contrairement à la phase présente aux joints de grains (flèche verte), celle-ci est riche en U. Malgré l'emploi de conditions surstoéchiométriques favorisant la densification de l' UO_{2+x} , les résultats obtenus mettent en évidence que la solution solide fluorine pure n'est pas totalement formée. L'interdiffusion de l'Am et de l'U n'est donc pas effective dans ces conditions de frittage à basse température. Il en résulte des matériaux comportant des taux de porosité élevés et présentant une faible cohésion.

De plus, les micrographies mettent en évidence l'absence de porosité sphérique. Or dans l'hypothèse d'un phénomène de solarisation discuté au paragraphe II.1, ce type de porosité est attendu. Finalement, cette hypothèse peut donc être écartée et ne peut donc pas expliquer les déformations de pastilles observée.

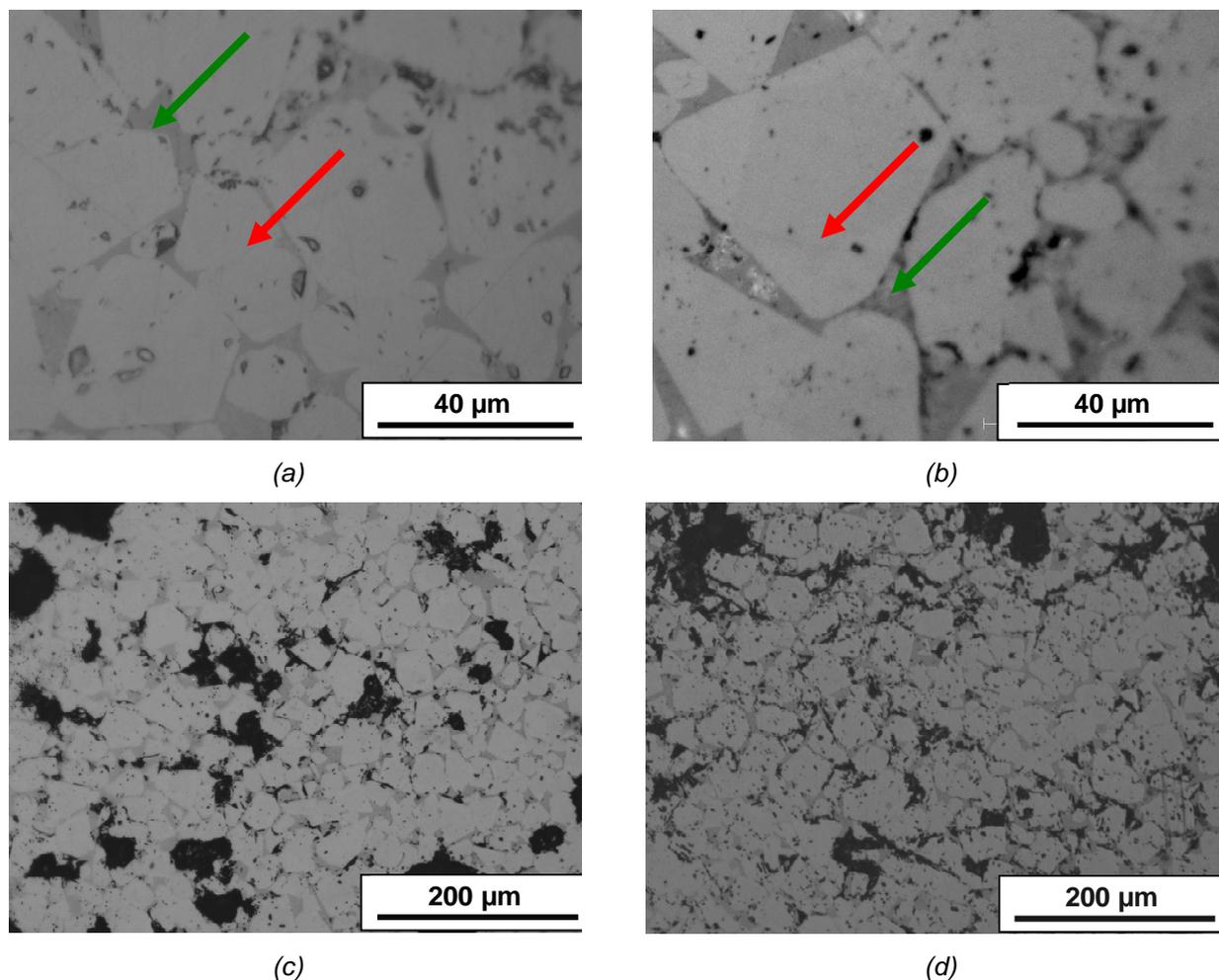


Figure 54 : micrographies optiques de surfaces polies des matériaux frittés à 1573K ($U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm x}$ (a,c) et $U_{0,70}Am_{0,30}O_{2\pm x}$ (b,d)).

II.4. Spectroscopie d'absorption des rayons X

L'échantillon $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm x}$ fritté à 1573K a fait l'objet d'une étude par XAFS. La Figure 55 et le Tableau 35 présentent respectivement les spectres XANES et les positions de la raie blanche et du point d'inflexion. Au seuil Am L_{III}, aucun décalage du pic d'absorption n'est observé alors qu'un déplacement vers les plus hautes énergies existe au seuil U L_{III}, ce qui indique la présence d'U(+V). Les fractions molaires des espèces cationiques reportées dans le Tableau 29 ont été déterminées par combinaison linéaire des composés de référence. L'ajustement est présenté dans le Tableau 28 et à la Figure 56. La réduction de la totalité d'Am(+IV) en Am(+III) est observée

confirmant ainsi la tendance des composés AmO_{2-x} à se réduire [130]. Concernant l'U, une oxydation partielle d'U(+IV) en U(+V) est mise en évidence, ce qui est en accord avec les courbes de potentiel d'oxygène d' $\text{UO}_{2\pm x}$.

Tableau 28 : positions de la raie blanche et du point d'inflexion des spectres présentés à la Figure 55.

Composition	Condition de frittage	Seuil Am L _{III}		Seuil U L _{III}	
		Point d'inflexion (eV)	Raie blanche (eV)	Point d'inflexion (eV)	Raie blanche (eV)
$\text{U}_{0,90}\text{Am}_{0,10}\text{O}_{2\pm x}$	1573K / -210 kJ.mol ⁻¹	18512,1	18517,7	17170,3	17175,6
UO_2	Composé de référence			17169,7	17175,6
$\text{UO}_{2,25}$	Composé de référence			17170,8	17176,4
$\text{Am}^{\text{IV}}\text{O}_2$	Composé de référence	18514,2	18521,5		
$(\text{U}^{\text{IV}}_{0,90}\text{Am}^{\text{III}}_{0,10})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5,6\text{H}_2\text{O}$	Composé de référence	18512,4	18517,7		

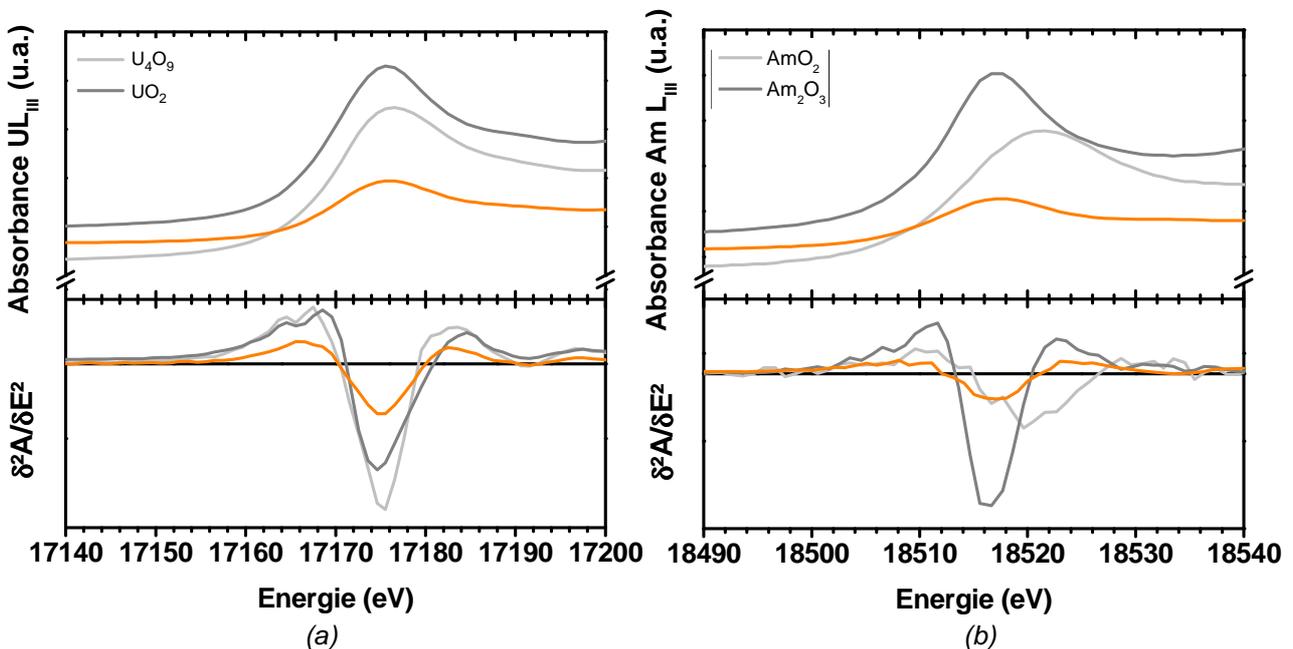


Figure 55 : spectres XANES et dérivées secondes d' $\text{U}_{0,90}\text{Am}_{0,10}\text{O}_{2\pm x}$ (—) aux seuils (a) U L_{III} et (b) Am L_{III}.

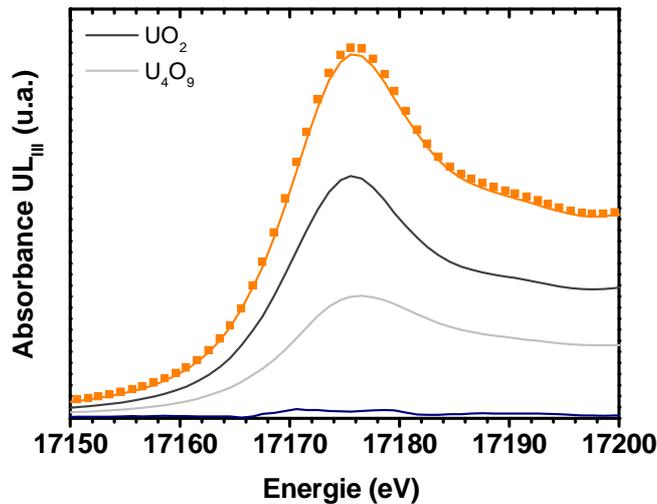


Figure 56 : combinaison linéaire des composés de référence UO_2 et U_4O_9 du spectre XANES de l'échantillon $\text{U}_{0,90}\text{Am}_{0,10}\text{O}_{2\pm x}$ (■ : points expérimentaux, — : ajustement, — : résidu, $R = 0,0004$, $\chi^2 = 0,02$).

Tableau 29 : fractions molaires d'Am(+III), Am(+IV), U(+IV) et U(+V).

Condition de frittage	Composition	Fraction molaire (%)			
		Am(+III)	Am(+IV)	U(+IV)	U(+V)
1573K	$U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm x}$	10 (2)	0	81 (2)	9 (2)

II.5. Frittage en conditions surstœchiométriques : conclusion

Le frittage en conditions surstœchiométriques à basse température a été étudié pour des échantillons $U_{1-y}Am_yO_{2\pm x}$ ($y = 0,10 ; 0,20 ; 0,30$). Les matériaux obtenus ont des masses volumiques faibles et des formes irrégulières. En outre, ils sont multiphasés, ce qui s'explique notamment par une interdiffusion limitée entre l'U et l'Am à basse température. Malgré le potentiel d'oxygène élevé, il a également été mis en évidence que l'Am(+IV) est totalement réduit en Am(+III).

Des différences significatives en termes de comportement au frittage existent entre l' UO_{2+x} et les matériaux contenant de l'Am. Il est généralement admis qu'un mécanisme de diffusion aux joints de grains est prépondérant en fin de frittage pour l' UO_{2+x} . Dans le cas des $U_{1-y}Am_yO_{2\pm x}$, compte tenu du grossissement important des grains pendant le processus de formation de la solution solide, ce phénomène doit coexister avec un mécanisme de diffusion en volume.

Bien que les conditions surstœchiométriques soient prometteuses d'un point de vue thermodynamique, il semble que celles-ci nécessitent une poursuite des investigations afin d'être adaptées pour la fabrication de ce type de matériaux.

III. Conditions réductrices à haute température

Ce travail a été étendu aux conditions réductrices à haute température, ce qui a permis d'étudier l'influence de la teneur en Am et l'effet du potentiel d'oxygène. Pour cela, des composés $U_{1-y}Am_yO_{2-x}$ ($y = 0,10 ; 0,15 ; 0,20$) ont été frittés selon le cycle thermique de la Figure 57 à différents potentiels d'oxygène ($-390, -410, -450$ et -520 kJ.mol^{-1}) fixés par mélange d'Ar-4% H_2 et d'Ar- O_2 (1, 10, 100, 190 ppm). Dans le cas du potentiel d'oxygène égal à -390 kJ.mol^{-1} , le cycle diffère puisque le four a été coupé à 1273 K afin d'éviter l'oxydation de la chambre du four en tungstène et de limiter toute interaction avec les échantillons. A chaque essai, des pastilles « témoins » d' UO_2 ont été placées dans le four afin de pouvoir détecter d'éventuelles anomalies lors du frittage. L'effet du potentiel d'oxygène a été étudié pour un taux d'Am égal à 15% car il s'agit d'une composition fixée dans le cadre de programmes d'irradiation expérimentale tel que MARIOS [131], [132]. De plus, une composition a été principalement étudiée en raison du peu de poudre d' AmO_2 disponible. Le Tableau 30 résume les atmosphères et les teneurs en Am étudiées.

Tableau 30 : matériaux étudiés en conditions réductrices à haute température.

	Effet de la teneur en Am		Effet du potentiel d'oxygène	
	$\Delta \bar{G}_{O_2} \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	Teneur en Am (%)	$\Delta \bar{G}_{O_2} \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	Teneur en Am (%)
Echantillons étudiés	-520	10	-520	15
	-520	15	-450	15
	-520	20	-410	15
			-390	15

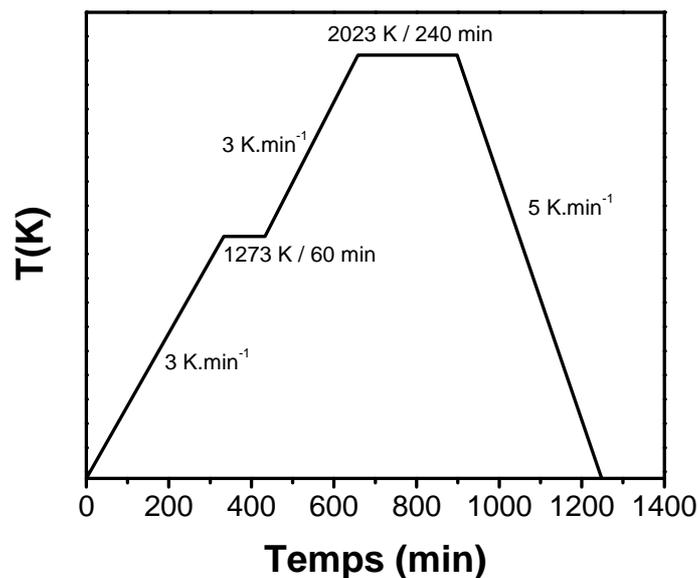


Figure 57 : cycle de frittage en conditions réductrices.

III.1. Effet de la teneur en Am

III.1.1. Caractéristique des pastilles

Les caractéristiques principales des pastilles sont présentées dans le Tableau 31. Les diamètres initiaux ne sont pas identiques car les pastilles ont été fabriquées avec différentes matrices de pressage en fonction des spécifications des programmes d'irradiations expérimentales. Les conditions réductrices permettent d'obtenir des matériaux de masses volumiques élevées et de morphologie cylindrique. La Figure 59 montre que les pastilles ne présentent pas d'anisotropie en termes de retrait diamétral et que celui-ci est d'autant plus élevé avec la diminution de la teneur en Am. Ceci est en accord avec la baisse de la masse volumique avec l'augmentation de la teneur en Am observée à la Figure 58. De plus, le Tableau 31 met en évidence que les retraits axiaux sont inférieurs aux retraits diamétraux à l'exception de la pastille à 20% d'Am. Le frittage s'accompagne en outre d'une perte de masse de 3% qui est plus importante qu'en conditions surstoéchiométriques. L'élimination du lubrifiant et la réduction de la poudre d' $\text{UO}_{2,197}$ de départ lors du frittage ne peuvent expliquer que 53% du total de cette perte de masse. Comme mentionné au Chapitre I, les conditions réductrices peuvent mener à une réduction excessive de AmO_{2-x} et à sa sublimation. Afin de quantifier ce phénomène, les pastilles à 10 et 15% d'Am ont fait l'objet d'analyses chimiques par TIMS. Des mesures comparatives ont été effectuées sur des pastilles crues et frittées avec une incertitude de 0,3%. Les résultats sont présentés dans le Tableau 32 et permettent de conclure qu'aucune perte significative d'Am n'a lieu lors du frittage.

Tableau 31 : caractéristiques des matériaux frittés en conditions réductrices à 2023K pour un potentiel d'oxygène égal à -520 kJ.mol^{-1} .

Composition	Masse initiale m_i et finale m_f (g)	Hauteur initiale h_i et finale h_f (mm)	Diamètre initial d_i et final d_f (mm)	Variation masse (%)	Retrait axial (%)	Retrait diamétral (%)	Masse volumique (g.cm^{-3})
UO_2	$m_i = 0,6395$ (1)	$h_i = 4,47$ (5)	$d_i = 5,238$ (2)	-2,3	-14,4	-15,8	$\rho_i = 6,64$ (5)
	$m_f = 0,6247$ (1)	$h_f = 3,83$ (5)	$d_f = 4,412$ (2)				$\rho_f = 10,68$ (5)
$\text{U}_{0,90}\text{Am}_{0,10}\text{O}_{2\pm x}$	$m_i = 1,1731$ (1)	$h_i = 5,96$ (5)	$d_i = 6,177$ (2)	-3,2	-13,1	-16,1	$\rho_i = 6,74$ (5)
	$m_f = 1,1352$ (1)	$h_f = 5,18$ (5)	$d_f = 5,181$ (2)				$\rho_f = 10,41$ (5)
$\text{U}_{0,85}\text{Am}_{0,15}\text{O}_{2\pm x}$	$m_i = 0,6750$ (1)	$h_i = 4,94$ (5)	$d_i = 5,229$ (2)	-3,0	-13,8	-14,5	$\rho_i = 6,36$ (5)
	$m_f = 0,6521$ (1)	$h_f = 4,23$ (5)	$d_f = 4,505$ (2)				$\rho_f = 9,67$ (5)
$\text{U}_{0,80}\text{Am}_{0,20}\text{O}_{2\pm x}$	$m_i = 1,3332$ (1)	$h_i = 6,89$ (5)	$d_i = 6,190$ (2)	-3,6	-13,5	-12,4	$\rho_i = 6,43$ (5)
	$m_f = 1,2854$ (1)	$h_f = 5,96$ (5)	$d_f = 5,420$ (2)				$\rho_f = 9,31$ (5)

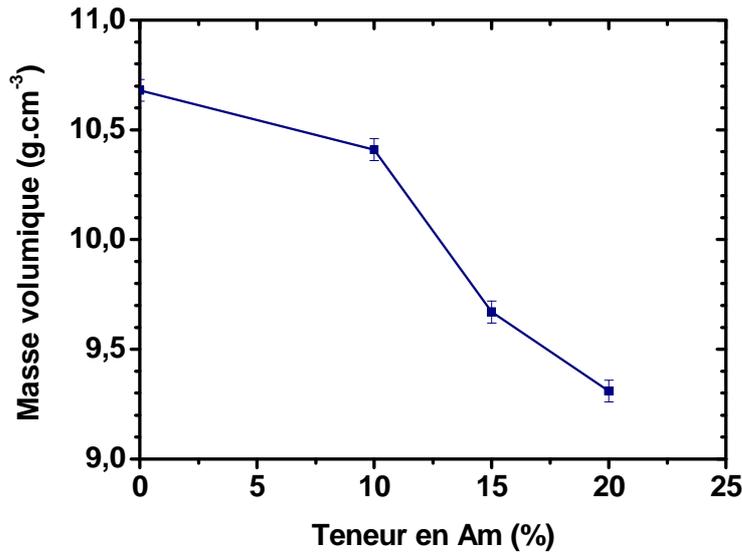


Figure 58 : masse volumique en fonction de la teneur en Am des matériaux frittés en conditions réductrices.

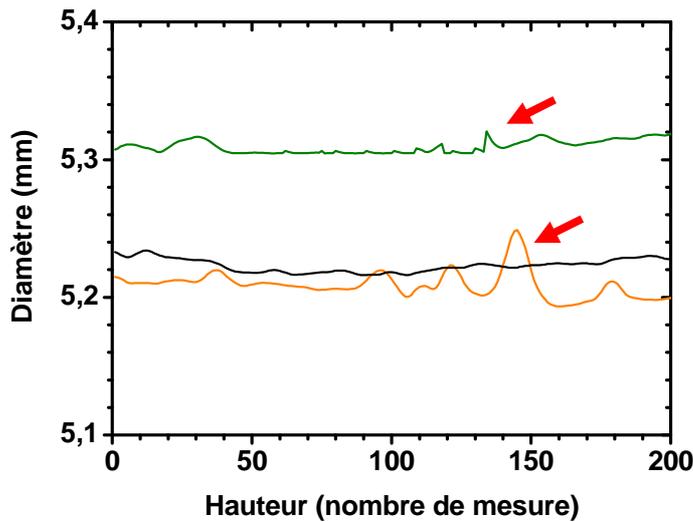


Figure 59 : profils des pastilles $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm x}$ (—), $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm x}$ (—) et $U_{0,80}Am_{0,20}O_{2\pm x}$ (—) (flèche rouge : artefact dû à la présence de poussière à la surface de la pastille).

Tableau 32 : teneurs en Am mesurées avant et après frittage par analyse TIMS.

Echantillon	$U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm x}$	$U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm x}$
% Am avant frittage	9,9 (3)	15,2 (3)
% Am après frittage	9,8 (3)	15,1 (3)

III.1.2. Microscopie optique

Les observations par microscopie optique réalisées sur des échantillons $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm x}$ et $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm x}$ sont présentées à la Figure 60. Contrairement au frittage en conditions surstœchiométriques, les composés obtenus apparaissent très homogènes. L'échantillon à 15% d'Am montre un plus fort taux de porosité que celui à 10%, ce qui est en accord avec les masses volumiques mesurées précédemment. Sur les deux microstructures, deux types de porosité peuvent être observés :

- une porosité fine de taille égale à $2\ \mu\text{m}$ principalement localisée aux joints de grains (flèche verte) typique de l'effet Kirkendall et liée aux différences de coefficients d'auto-diffusion de l'U et de l'Am;
- une porosité de taille supérieure à $10\ \mu\text{m}$ (flèche rouge) résultant probablement de la mise en forme des pastilles par pressage uniaxial.

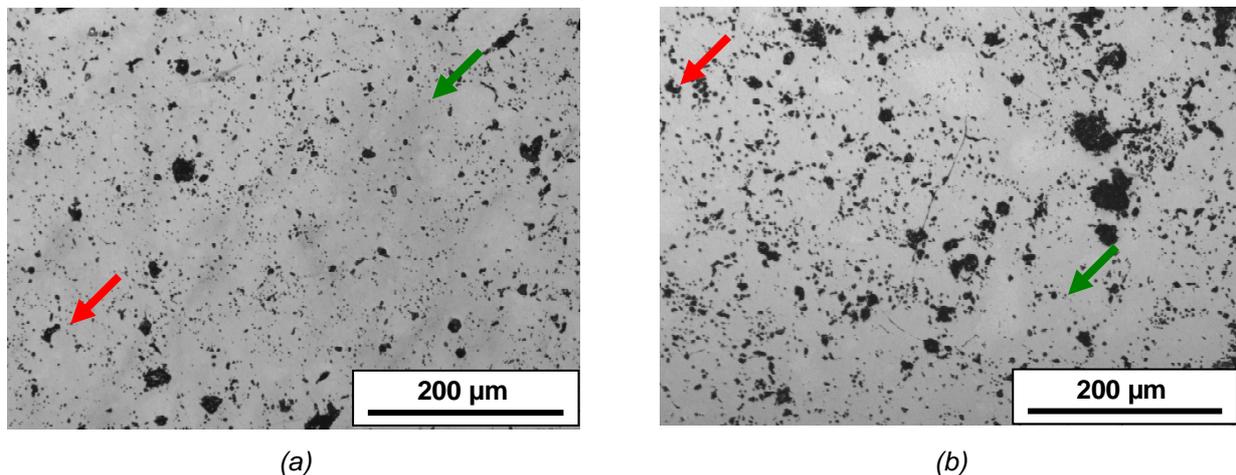


Figure 60 : micrographies optiques de la surface polie des matériaux

(a) $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm x}$ et (b) $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm x}$.

III.1.3. Diffraction des Rayons X

Les diffractogrammes des échantillons $U_{1-y}Am_yO_{2\pm x}$ ($y = 0,10 ; 0,15 ; 0,20$) sont présentés à la Figure 61. Contrairement au frittage en conditions surstœchiométriques, les matériaux sont monophasés et ont une structure cubique faces centrées de type fluorine (F m-3m). Ces résultats confirment l'homogénéité des microstructures décrites au paragraphe précédent. Cependant, les raies sont de moins en moins symétriques avec l'augmentation de la teneur en Am, ce qui peut être expliqué par l'augmentation du désordre dans la structure. Le Tableau 33 met en évidence la diminution du paramètre de maille avec l'augmentation de la teneur en Am. Cependant, il est important de noter que les paramètres de maille ont été déterminés pour des doses intégrées différentes et que l'auto-irradiation conduit à l'expansion du paramètre de maille. Par conséquent,

l'application de la loi de Végard à ce type de système est difficile. De plus, la nature des oxydes d'U et d'Am interdiffusant pour former la solution solide ne peut être déterminée sans étude complémentaire par ATG ou par DRX haute température. Il est donc complexe de définir si le composé à prendre en compte pour la loi de Végard est AmO_2 (cfc), Am_2O_3 (cc) ou Am_2O_3 (hc). Enfin, la loi de Végard est uniquement applicable pour des matériaux de même symétrie, ce qui n'est pas toujours le cas pour ces phases en fonction de l'oxyde d'Am considéré.

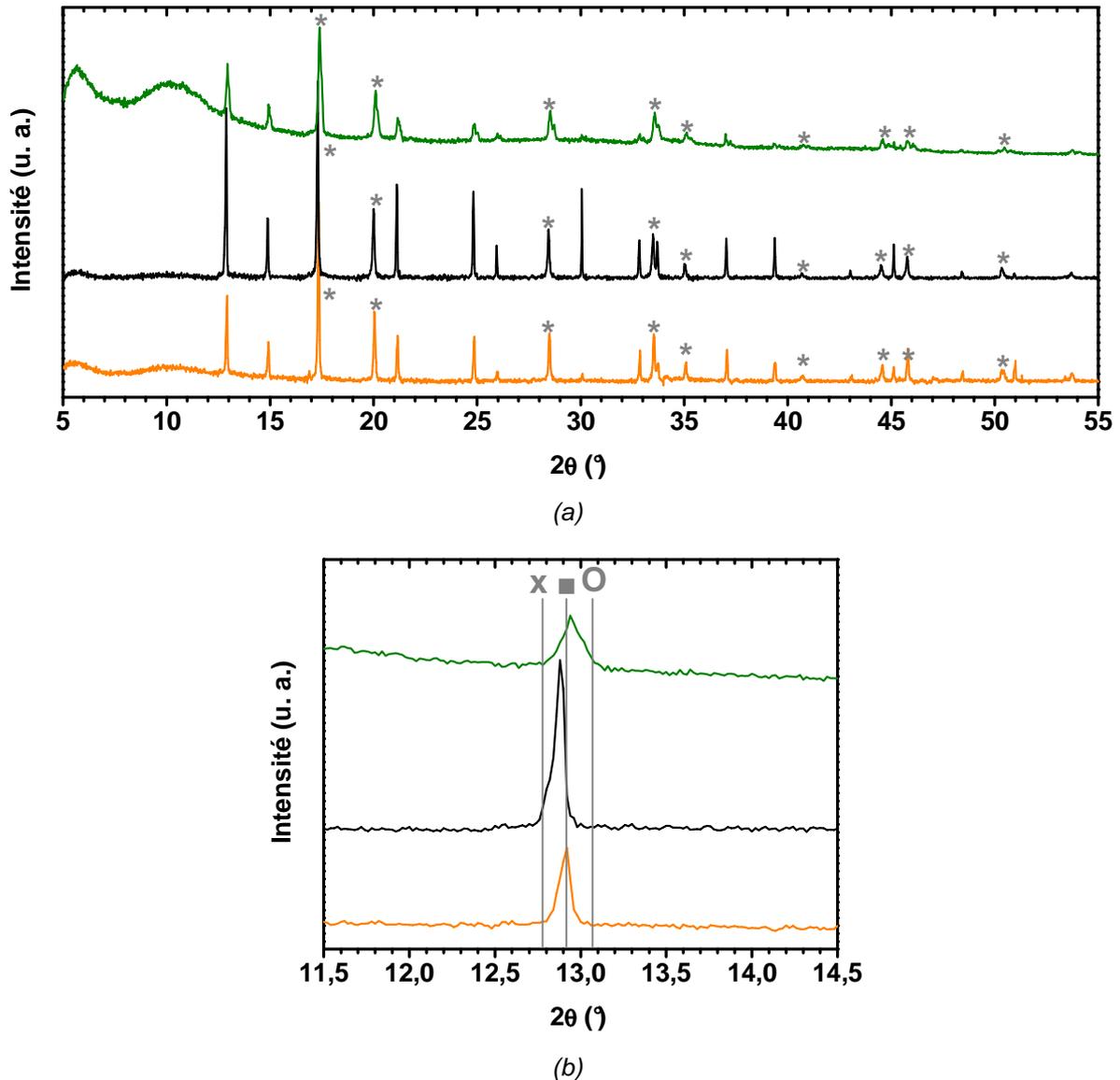


Figure 61 : diffractogrammes des matériaux $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm x}$ (—), $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm x}$ (—) et $U_{0,80}Am_{0,20}O_{2\pm x}$ (—) de (a) 5 à 55° et de (b) 11,5 à 14,5° (x: Am_2O_3 , ■: $UO_{2,16}$, ○: AmO_2 ; * :or).

Tableau 33 : paramètres de maille des matériaux $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm x}$, $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm x}$ et $U_{0,80}Am_{0,20}O_{2\pm x}$ mesurés respectivement 4, 3 et 5 jours après la fabrication.

Composition	Dose (dpa)	Phase	Groupe d'espace	Paramètre de maille (Å)	R-Bragg	χ^2
$U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm x}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$	Fluorine	F m-3m	5,469 (1)	1,68	3,41
$U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm x}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	Fluorine	F m-3m	5,467 (1)	3,35	4,08
$U_{0,80}Am_{0,20}O_{2\pm x}$	$7,9 \cdot 10^{-3}$	Fluorine	F m-3m	5,466 (1)	2,82	3,22

III.1.4. Spectroscopie d'absorption des rayons X

Les échantillons d' $U_{1-y}Am_yO_{2\pm x}$ ($y = 0,10 ; 0,15 ; 0,20$) ont été étudiés par XAFS neuf mois après leur fabrication. En raison de leur vieillissement sous auto-irradiation, de nouvelles analyses par DRX ont du être réalisées. Les résultats, reportés au Tableau 34, montrent que la structure fluorine est conservée et qu'il y a une augmentation du paramètre de maille avec les doses intégrées. Cet effet de l'auto-irradiation sera détaillé dans le Chapitre V.

Tableau 34 : paramètres de maille des matériaux $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm x}$, $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm x}$ et $U_{0,80}Am_{0,20}O_{2\pm x}$ mesurés respectivement 271, 218 et 203 jours après la fabrication.

Composition	Dose (dpa)	Phase	Groupe d'espace	Paramètre de maille (Å)	R-Bragg	χ^2
$U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm x}$	0,21	Fluorine	F m-3m	5,475 (1)	1,79	2,14
$U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm x}$	0,26	Fluorine	F m-3m	5,476 (1)	1,47	2,47
$U_{0,80}Am_{0,20}O_{2\pm x}$	0,32	Fluorine	F m-3m	5,476 (1)	1,87	1,31

La Figure 62 présente les spectres XANES et leurs dérivées secondes aux seuils Am L_{III} et U L_{III} des échantillons $U_{1-y}Am_yO_{2\pm x}$. Comme le confirment le Tableau 35 et la Figure 63, il n'y a pas de décalage de la position de la raie blanche et du point d'inflexion au seuil Am L_{III} . Ceci signifie que le degré d'oxydation de l'Am est (+III) quelle que soit la teneur en Am considérée. En revanche, au seuil U L_{III} , le décalage de la position de la raie blanche et du point d'inflexion indique qu'il y a une valence mixte U(+IV)/U(+V). Comme dans le cas des échantillons A, B et C décrits dans le Chapitre III, l'absence d'épaule caractéristique de l'uranyle exclue la présence d'U(+VI) [133]. Les fractions molaires des cations, reportées dans le Tableau 37, ont été déterminées par combinaison linéaire des composés de référence dont la qualité des ajustements est présentée dans le Tableau 35 et à la Figure 64. Il est important de noter que les fractions molaires d'Am(+III) et U(+V) sont similaires pour les teneurs en Am considérées. Compte tenu du potentiel d'oxygène étudié ($-520 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) et des courbes de potentiel d'oxygène d' $UO_{2\pm x}$, la présence d'U (+V) constitue un résultat inattendu qui sera discuté dans le paragraphe III.2.5 de ce

chapitre. Cependant, la diminution du paramètre de maille avec la teneur en Am observée à la Figure 61 est en accord avec la présence d'U(+V) qui a un rayon ionique en coordinence VIII plus faible que ceux d'Am(+III) et d'U(+IV). De plus, le modèle thermodynamique développé dans ce travail prévoit la présence d'U(+V) pour ces conditions de frittage (Chapitre III).

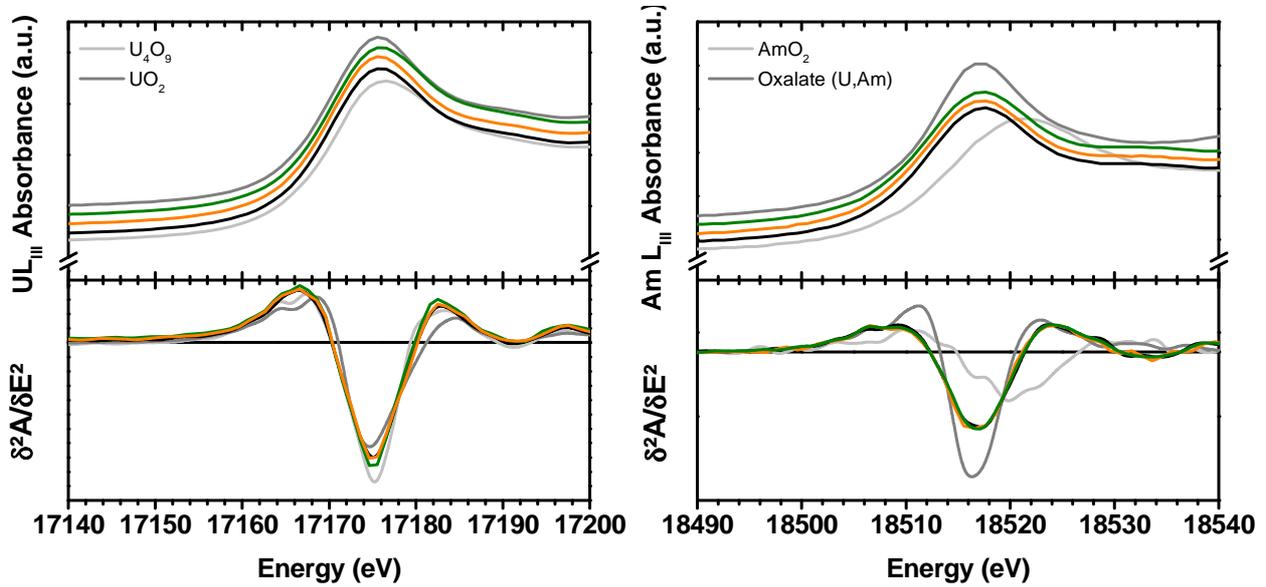


Figure 62 : spectres XANES et dérivées secondes aux seuils U L_{III} et Am L_{III}

(— : $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm x}$; — : $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm x}$; — : $U_{0,80}Am_{0,20}O_{2\pm x}$).

Tableau 35 : positions de la raie blanche et du point d'inflexion des spectres présentés à la Figure 62.

Composition	Condition de frittage	Seuil Am L _{III}		Seuil U L _{III}	
		Point d'inflexion (eV)	Raie blanche (eV)	Point d'inflexion (eV)	Raie blanche (eV)
$U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm x}$	2023K / -520kJ.mol ⁻¹	18512,4	18517,7	17170,2	17175,5
$U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm x}$	2023K / -520kJ.mol ⁻¹	18512,5	18517,7	17169,9	17175,5
$U_{0,80}Am_{0,20}O_{2\pm x}$	2023K / -520kJ.mol ⁻¹	18512,3	18517,8	17170,3	17175,7
UO ₂	Composé de référence			17169,7	17175,6
UO _{2,25}	Composé de référence			17170,8	17176,4
Am ^{+IV} O ₂	Composé de référence	18514,2	18521,5		
(U ^{+IV} _{0,90} Am ^{+III} _{0,10}) ₂ (C ₂ O ₄) ₅ .6H ₂ O	Composé de référence	18512,4	18517,7		

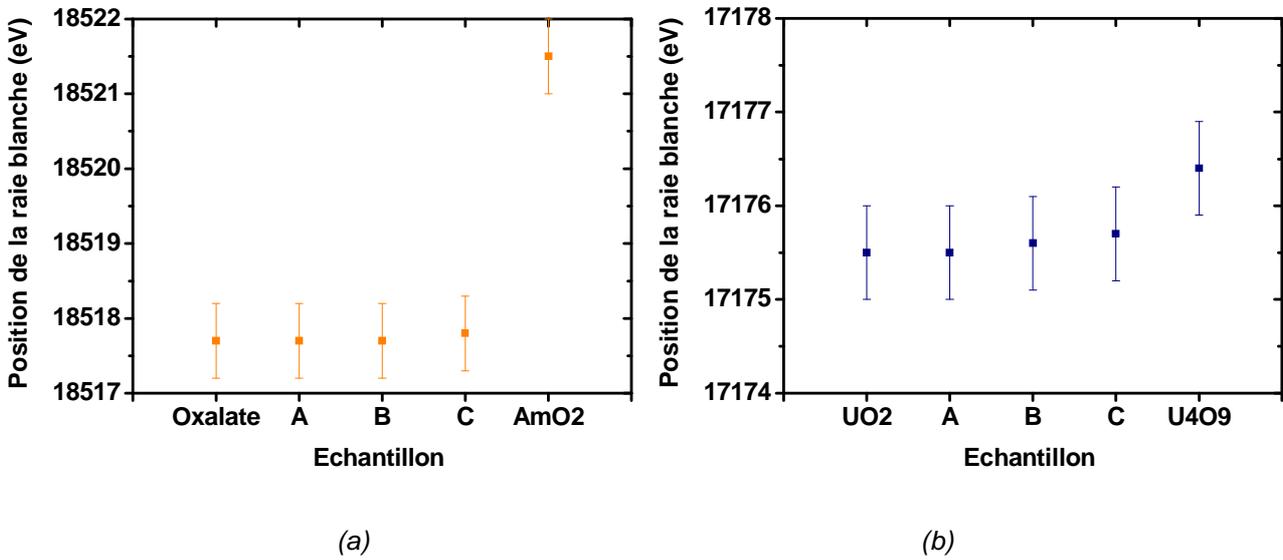


Figure 63 : positions de la raie blanche des composés de références et des matériaux étudiés aux seuils : (a) Am L_{III} et (b) U L_{III} (A : U_{0,90}Am_{0,10}O_{2±x}; B : U_{0,85}Am_{0,15}O_{2±x}; C : U_{0,80}Am_{0,20}O_{2±x}).

Tableau 36: facteur R et χ^2 des combinaisons linéaires de la Figure 64.

Teneur en Am (%)	Facteur R	χ^2
10	3.10 ⁻⁴	0,02
15	7.10 ⁻⁴	0,03
20	8.10 ⁻⁴	0,04

Tableau 37 : fractions molaires d'Am(+III), Am(+IV), U(+IV) et U(+V).

Composition	Condition de frittage	Fraction molaire (%)			
		Am(+III)	Am(+IV)	U(+IV)	U(+V)
U _{0,90} Am _{0,10} O _{2±x}	2023K / -520kJ.mol ⁻¹	10 (2)	0	81 (2)	9 (2)
U _{0,85} Am _{0,15} O _{2±x}	2023K / -520kJ.mol ⁻¹	15 (2)	0	70 (2)	15 (2)
U _{0,80} Am _{0,20} O _{2±x}	2023K / -520kJ.mol ⁻¹	20 (2)	0	63 (2)	17 (2)

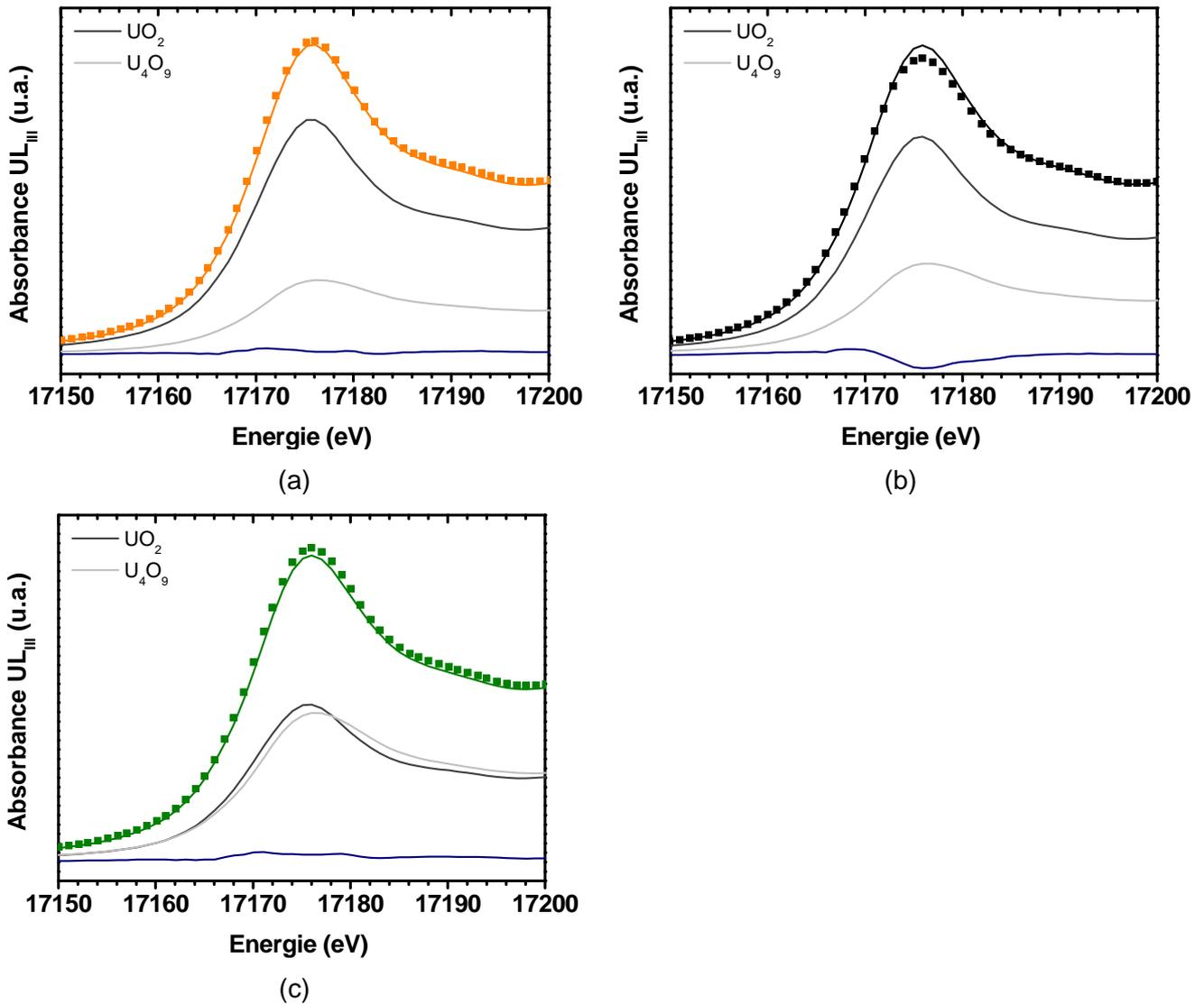


Figure 64 : combinaison linéaire des composés de référence UO_2 et U_4O_9 du spectre XANES des matériaux (a) $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2+x}$, (b) $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2+x}$ et (c) $U_{0,80}Am_{0,10}O_{2+x}$ (■ : points expérimentaux, — : ajustement).

Les spectres d'EXAFS aux seuils Am L_{III} et U L_{III} et leur transformées de Fourier sont présentés aux Figure 65 et Figure 66. Pour chaque cation, deux pics intenses sont observés, ceci est cohérent avec la structure cubique faces centrées observée par DRX. Le premier pic à 1,8 Å correspond à la première sphère de coordination oxygène-métal tandis que le deuxième à 3,8 Å équivaut à la deuxième sphère de coordination métal-métal. Les spectres ont été ajustés et les paramètres cristallographiques calculés en supposant que les échantillons soient des solutions solides de structure fluorine. Au seuil Am L_{III} , aucune distance supplémentaire de type Am-Am ou Am-O n'a été ajoutée pour améliorer l'ajustement des données expérimentales. Au seuil U L_{III} , un modèle faisant intervenir trois distances U-O supplémentaires dans la première sphère de coordination, a aussi été testé. Ce modèle a été proposé par Conradson *et al.* [133] qui ont étudié par XAFS la structure locale et la distribution de charges dans le système UO_2 - U_4O_9 . Ce travail a été réalisé sur différents échantillons UO_{2+x} dont l'écart à la stœchiométrie x est compris entre

0,00 et 0,20. Les auteurs ont notamment mis en évidence la présence de distances U-O comprises entre 1,72 et 1,76 Å, ce qui constitue un résultat inattendu dans le système binaire U-O et particulièrement dans le cas d'une structure de type fluorine. Bien que ce modèle ait été contredit par une étude de diffraction de neutrons menée par Garrido *et al.* [134], ces distances U-O ont été intégrées pour l'analyse des composés de cette étude. Cependant, cette description n'a ni permis une amélioration significative de l'ajustement ni la confirmation de la présence de distances U-O supplémentaires de type uranyle (~1,8 Å). Par conséquent, les spectres EXAFS ont été ajustés en considérant un modèle fluorine. Les facteurs de corrélation reportés dans le Tableau 38 montrent qu'il y a un très bon accord entre les données expérimentales et ajustées. De plus, la robustesse du modèle utilisé est validée par sa capacité à ajuster correctement les données en k^1 , k^2 et k^3 . Les résultats d'EXAFS et de DRX montrent donc que les matériaux obtenus sont des solutions solides de structure fluorine.

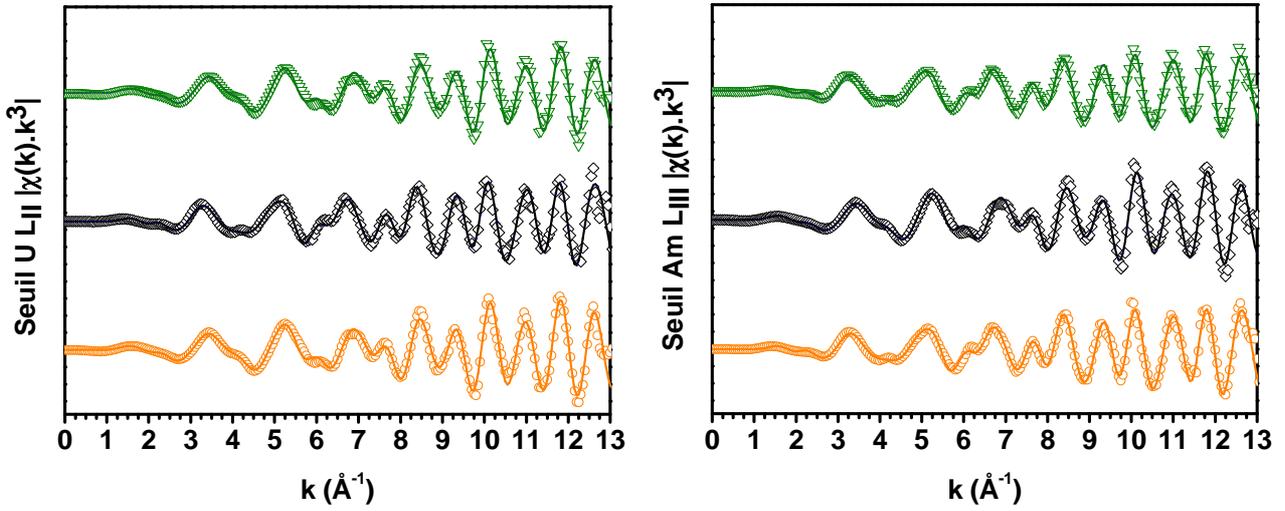


Figure 65 : spectres EXAFS aux seuils U L_{II} et Am L_{III} (○ : données expérimentales ; — : données ajustées ; — : $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm x}$; — : $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm x}$; — : $U_{0,80}Am_{0,20}O_{2\pm x}$).

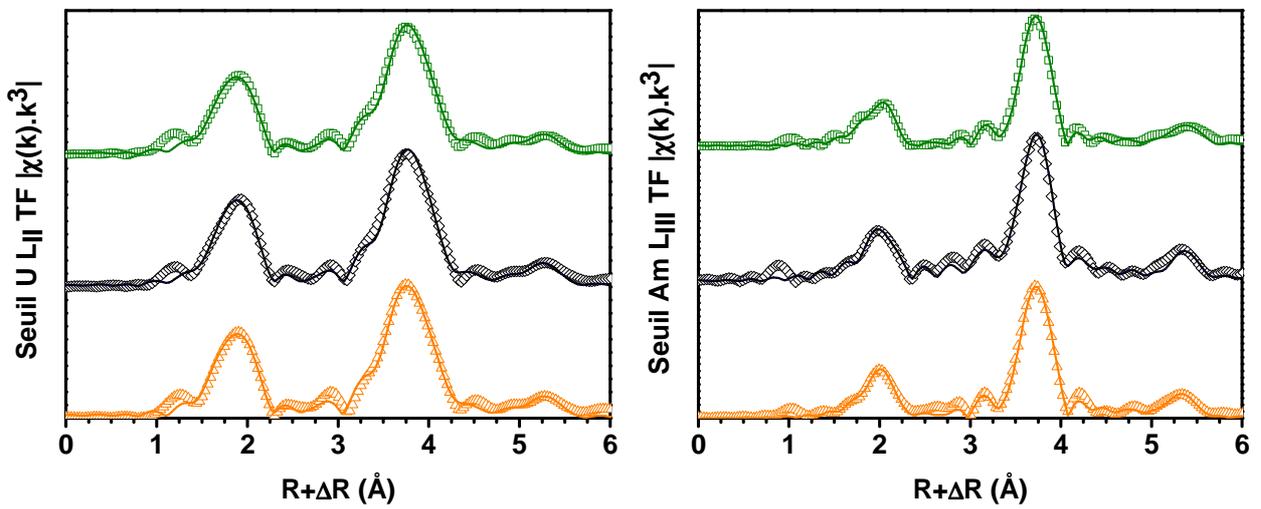


Figure 66 : transformées de Fourier des spectres EXAFS aux seuils U L_{II} et Am L_{III} (○ : données expérimentales ; — : données ajustées ; — : $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm x}$; — : $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm x}$; — : $U_{0,80}Am_{0,20}O_{2\pm x}$).

Tableau 38 : paramètres cristallographiques déterminés par l'ajustement des spectres d'EXAFS collectés aux seuils Am L_{III} et U L_{II} (σ^2 : facteur de Debye-Waller ; * : chemin de diffusion multiple).

Echantillon	Seuil	Couche	R (Å)	N	σ^2 (Å ²)	Facteur R	R (Å) calculée par DRX
U _{0,90} Am _{0,10} O _{2±x} 2023K / -520kJ.mol ⁻¹	Am	O	2,428 (5)	7,8 (5)	0,004 (1)	0,014	2,371 (1)
		Am et U	3,861 (5)	11,7 (5)	0,003 (1)		3,871 (1)
		O	4,51 (1)	24,0 (5)	0,012 (1)		4,540 (1)
		O*	4,92 (1)	7,8 (5)	0,004 (1)		
		Am et U	5,48 (2)	6 (1)	0,003 (1)		5,475 (1)
	U	O	2,348 (5)	8,1 (5)	0,006 (1)	0,015	2,371 (1)
		Am et U	3,867 (5)	11,8 (5)	0,003 (1)		3,871 (1)
		O	4,47 (1)	24,2 (5)	0,012 (1)		4,540 (1)
		O*	4,65 (1)	8,0 (5)	0,006 (1)		
		Am et U	5,45 (2)	6 (1)	0,004 (1)		5,475 (1)
U _{0,85} Am _{0,15} O _{2±x} 2023K / -520kJ.mol ⁻¹	Am	O	2,427 (5)	7,9 (5)	0,005 (1)	0,015	2,371 (1)
		Am et U	3,861 (5)	11,5 (5)	0,003 (1)		3,872 (1)
		O	4,51 (1)	24,0 (5)	0,012 (1)		4,540 (1)
		O*	4,91 (1)	7,9 (5)	0,005 (1)		
		Am et U	5,48 (2)	6 (1)	0,003 (1)		5,476 (1)
	U	O	2,342 (5)	7,9 (5)	0,007 (1)	0,016	2,371 (1)
		Am et U	3,870 (5)	11,6 (5)	0,003 (1)		3,872 (1)
		O	4,47 (1)	24,1 (5)	0,012 (1)		4,540 (1)
		O*	4,66 (1)	7,9 (5)	0,007 (1)		
		Am et U	5,45 (2)	6 (1)	0,004 (1)		5,476 (1)
U _{0,80} Am _{0,20} O _{2±x} 2023K / -520kJ.mol ⁻¹	Am	O	2,434 (5)	7,9 (5)	0,006 (1)	0,015	2,371 (1)
		Am et U	3,864 (5)	11,6 (5)	0,003 (1)		3,872 (1)
		O	4,49 (1)	24,0 (5)	0,009 (1)		4,540 (1)
		O*	4,93 (1)	7,9 (5)	0,006 (1)		
		Am et U	5,48 (2)	6 (1)	0,004 (1)		5,476 (1)
	U	O	2,339 (5)	7,9 (5)	0,008 (1)	0,016	2,371 (1)
		Am et U	3,867 (5)	11,9 (5)	0,003 (1)		3,872 (1)
		O	4,47 (1)	24,0 (5)	0,012 (1)		4,540 (1)
		O*	4,65 (1)	7,9 (5)	0,008 (1)		
		Am et U	5,46 (2)	6 (1)	0,004 (1)		5,476 (1)

Comme le montre le Tableau 38, la première distance Am-O est égale à 2,42 Å, ce qui est plus élevé que la distance U-O calculée dans la structure de l'UO₂ de type fluorine (2,37 Å). Cette différence est imputable à la présence du cation Am(+III) qui a un rayon ionique plus important ($r(\text{Am}^{3+}) = 1,09 \text{ \AA}$; $r(\text{U}^{4+}) = 1,00 \text{ \AA}$; $r(\text{U}^{5+}) = 0,89 \text{ \AA}$ [135]). Les distances Am-U et Am-Am sont approximativement de 3,87 Å. Au seuil U L_{II}, La première distance U-O est égale à 2,34 Å et la deuxième distance U-U est égale à 3,87 Å. Ces distances interatomiques sont en bon accord avec celles déterminées par DRX. L'augmentation de la distance Am-O et la diminution de U-O est cohérente avec une solution solide composée de Am(+III), U(+IV) et U(+V). De plus, il est important de noter que les coordinences calculées pour la première couche sont environ de 8,0(5). Un tel résultat exclue la présence de lacune d'O statistiquement répartie dans la maille. En effet, par un simple calcul, il peut être estimé que dans une solution solide fluorine $\text{U}_{1-y}^{4+}\text{Am}_y^{3+}\text{O}_{2-x}^{2-}$ il y a respectivement 7,6, 7,4 et 7,2 atomes d'oxygène dans la maille pour des matériaux contenant 10, 15 et 20% d'Am(+III). Compte-tenu de l'incertitude imputable à l'EXAFS, la présence de lacune devrait être détecté pour les échantillons $\text{U}_{1-y}\text{Am}_y\text{O}_{2\pm x}$ ($y = 0,15; 0,20$). L'augmentation de la teneur en Am ne modifie donc pas significativement les distances interatomiques et les coordinences.

Les valeurs du facteur de Debye-Waller σ^2 sont faibles, ce qui signifie qu'il y a très peu de désordre dans les solutions solides étudiées et qu'il existe donc un ordre à longue distance. Cependant, l'augmentation de la teneur en Am s'accompagne d'un accroissement de ce paramètre et d'une diminution de l'amplitude des pics d'EXAFS. Ces résultats indiquent un désordre croissant dans la structure avec le pourcentage d'Am qui peut s'expliquer par la présence de cations ayant des rayons ioniques différents, *i.e.* Am(+III), U(+IV) et U(+V). L'auto-irradiation constitue également un élément contribuant à l'augmentation du désordre car la Figure 68 montre une corrélation directe entre la dose intégrée et le facteur de Debye-Waller.

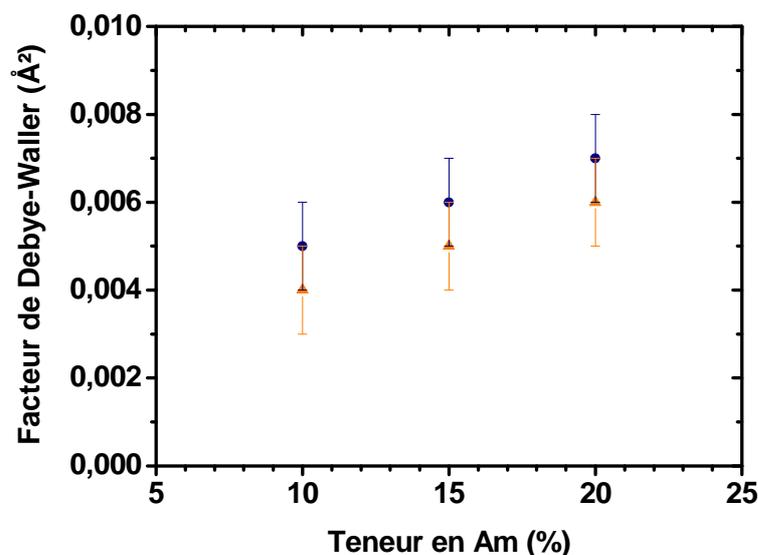


Figure 67 : facteurs de Debye-Waller en fonction de la teneur en Am (● : U-O ; ▲ : Am-O).

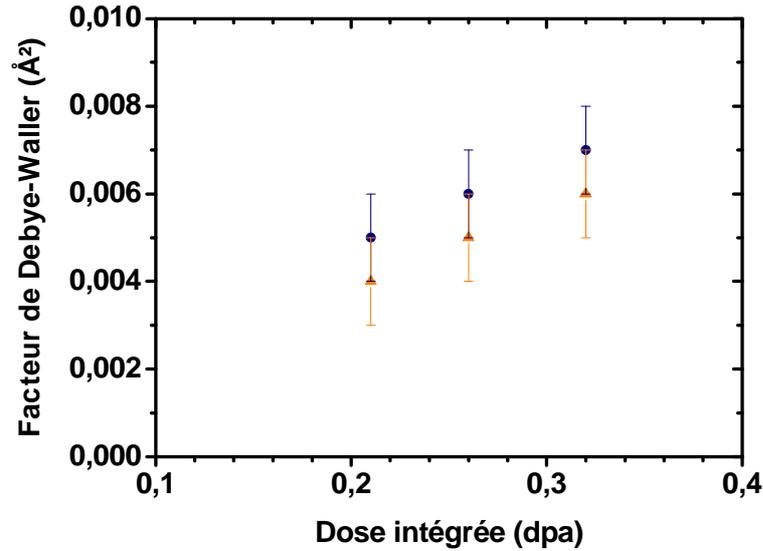


Figure 68 : facteurs de Debye-Waller en fonction de la dose intégrée (● : U-O ; ▲ : Am-O).

III.1.5. Frittage en conditions réductrices : conclusion sur l'effet de la teneur en Am

L'augmentation de la teneur en Am a pour conséquence une diminution de la masse volumique des matériaux. Comme il a été vu au chapitre I, les écarts entre les coefficients de diffusion de l'U et de l'Am sont importants, ce qui peut entraîner la formation d'une porosité intergranulaire typique de l'effet Kirkendall. Les analyses XAFS et DRX ont montré que des solutions solides monophasiques de type fluorine sont obtenues pour les trois teneurs en Am étudiées, *i.e.* 10, 15 et 20%. Les solutions solides sont composées des espèces cationiques Am(+III), U(+IV) et U(+V) dans lesquelles les fractions molaires d'Am(+III) et d'U(+V) sont sensiblement égales. L'ajout d'Am entraîne une augmentation du désordre dans la structure en raison des différents rayons ioniques et de l'auto-irradiation.

III.2. Effet du potentiel d'oxygène

III.2.1. Caractéristiques des pastilles

Les caractéristiques principales des pastilles sont présentées dans le Tableau 39 et à la Figure 69. Après inspection visuelle, aucun défaut macroscopique n'a été mis en évidence. Concernant les pastilles d' UO_2 , la masse volumique atteint une valeur maximale de $10,63 \text{ (5) g.cm}^{-3}$ pour un potentiel d'oxygène égal à -450 kJ.mol^{-1} . Dans le cas des échantillons $\text{U}_{0,85}\text{Am}_{0,15}\text{O}_{2\pm x}$, la masse volumique augmente avec le potentiel d'oxygène. Comme le montre la Figure 70, les pastilles d' UO_2 et d' $\text{U}_{0,85}\text{Am}_{0,15}\text{O}_{2\pm x}$ présentent une forme cylindrique ou légèrement conique à -410 , -450 et -520 kJ.mol^{-1} . Cependant, pour un potentiel d'oxygène égal à -390 kJ.mol^{-1} , les pastilles présentent une forme en « diablo ». Dans le cas présent, le pressage uniaxial employé ne peut justifier ce type de profil. Cette déformation peut être imputée à l'atmosphère de frittage qui est la plus oxydante. De plus, le Tableau 39 montre qu'il ne semble pas y avoir de corrélation directe entre l'anisotropie des retraits et le potentiel d'oxygène. En effet, contrairement aux matériaux frittés à -390 et -450 kJ.mol^{-1} , les retraits axiaux sont inférieurs au retraits diamétraux pour -520 et -410 kJ.mol^{-1} . La Figure 70 montre que l'introduction d'Am n'influence pas la forme des pastilles car des profils similaires sont observés à un potentiel d'oxygène donné.

Tableau 39 : caractéristiques des matériaux $\text{U}_{0,85}\text{Am}_{0,15}\text{O}_{2\pm x}$ frittés à différents potentiels d'oxygène.

$\Delta \bar{G}_{\text{O}_2}$ (kJ.mol^{-1})	Masse initiale m_i et finale m_f (g)	Hauteur initiale h_i et finale h_f (mm)	Diamètre initial d_i et final d_f (mm)	Variation masse (%)	Retrait axial (%)	Retrait diamétral (%)	Masse volumique (g.cm^{-3})
-520 (5)	$m_i = 0,6750$ (1)	$h_i = 4,94$ (5)	$d_i = 5,229$ (2)	-3,0	-13,8	-14,5	$\rho_i = 6,36$ (5)
	$m_f = 0,6521$ (1)	$h_f = 4,23$ (5)	$d_f = 4,505$ (2)				$\rho_f = 9,67$ (5)
-450 (5)	$m_i = 0,6227$ (1)	$h_i = 4,52$ (5)	$d_i = 5,245$ (2)	-3,7	-15,4	-13,7	$\rho_i = 6,40$ (5)
	$m_f = 0,5996$ (1)	$h_f = 3,81$ (5)	$d_f = 4,529$ (2)				$\rho_f = 9,78$ (5)
-410 (5)	$m_i = 0,6871$ (1)	$h_i = 4,86$ (5)	$d_i = 5,239$ (2)	-3,2	-13,4	-14,1	$\rho_i = 6,56$ (5)
	$m_f = 0,6649$ (1)	$h_f = 4,21$ (5)	$d_f = 4,501$ (2)				$\rho_f = 9,92$ (5)
-390 (5)	$m_i = 0,6938$ (1)	$h_i = 4,88$ (5)	$d_i = 5,239$ (2)	-3,6	-13,5	-12,4	$\rho_i = 6,60$ (5)
	$m_f = 0,6751$ (1)	$h_f = 4,22$ (5)	$d_f = 4,510$ (2)				$\rho_f = 10,04$ (5)

Les travaux antérieurs menés sur le comportement au frittage d' UO_2 , PuO_2 , des MOX et d'Am-MOX ont montré l'influence du potentiel d'oxygène [129], [136-138]. Pour les pastilles de type Am-MOX frittées à 2023K, la masse volumique augmente avec le potentiel d'oxygène jusqu'à -390 kJ.mol^{-1} puis diminue. Ce phénomène a également été observé avec le système $(\text{U,Gd})\text{O}_2$

[139]. Dans ce travail, une tendance similaire a été révélée pour les pastilles d'UO₂. Dans le cas des échantillons U_{0,85}Am_{0,15}O_{2±x}, leur comportement au frittage est sensiblement identique à celui décrit par Kutty *et al.* [136] dans les composés UO₂-20%PuO₂. Cette dépendance peut être expliquée par le modèle du défaut ponctuel en fonction de l'écart à la stœchiométrie [140]. En effet, la non-stœchiométrie conduit à l'augmentation de la concentration de défauts ponctuels favorisant les phénomènes de diffusion et de frittage. Comme le montre la Figure 69, la porosité ouverte diminue significativement pour des potentiels d'oxygène supérieurs à -410 kJ.mol⁻¹. Cela signifie donc que les processus de diffusion et densification sont exacerbés à partir de ce seuil.

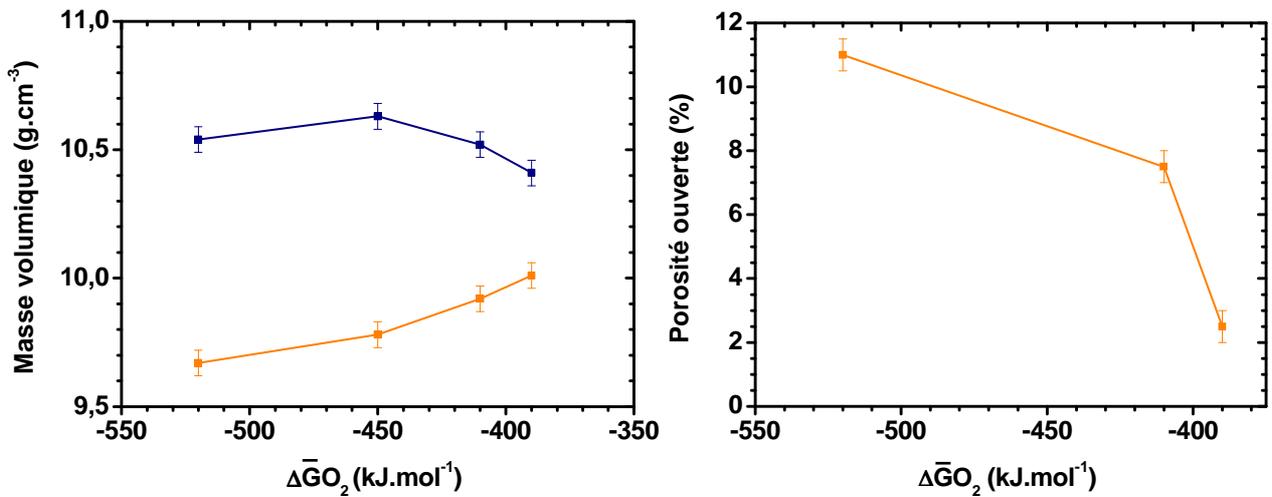


Figure 69 : masses volumiques et taux de porosité ouverte des pastilles d'UO₂ (—) et d'U_{0,85}Am_{0,15}O_{2±x} (—)

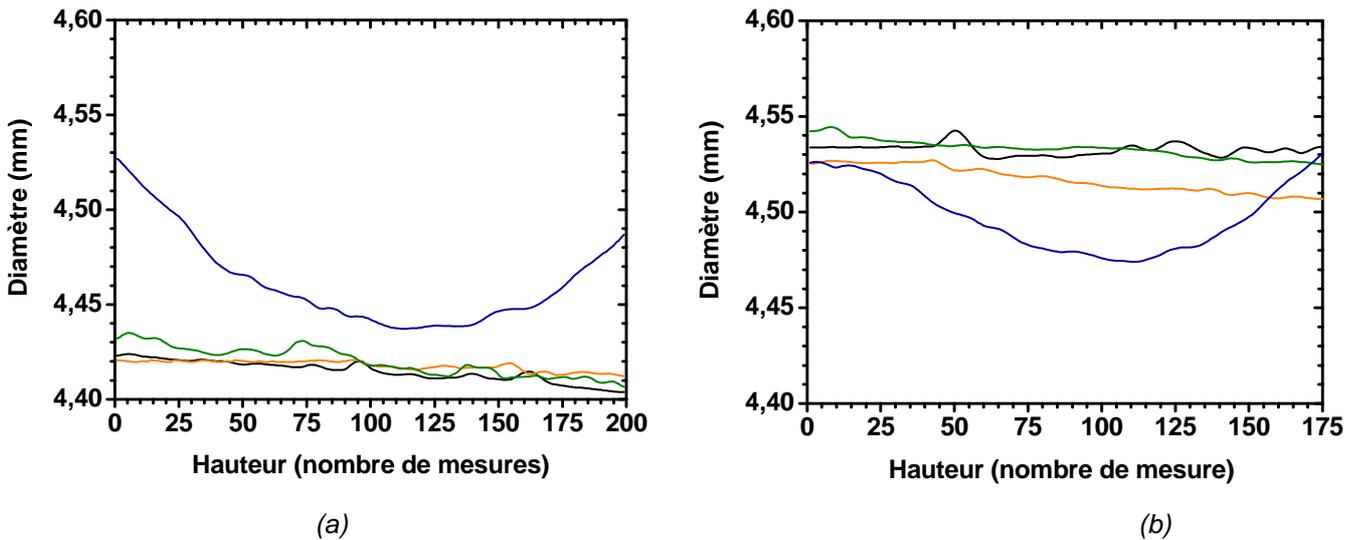


Figure 70 : profils des pastilles (a) UO₂ et (b) U_{0,85}Am_{0,15}O_{2±x} frittées sous différents potentiels d'oxygène ($\Delta\bar{G}_{O_2}$ = (—) : -520; (—) : -450; (—) : -410; (—) : -390 kJ.mol⁻¹).

III.2.2. Microscopie optique et électronique à balayage

La Figure 71 présente les micrographies obtenues à partir d'échantillons d' $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm x}$ frittés à différents potentiels d'oxygène.

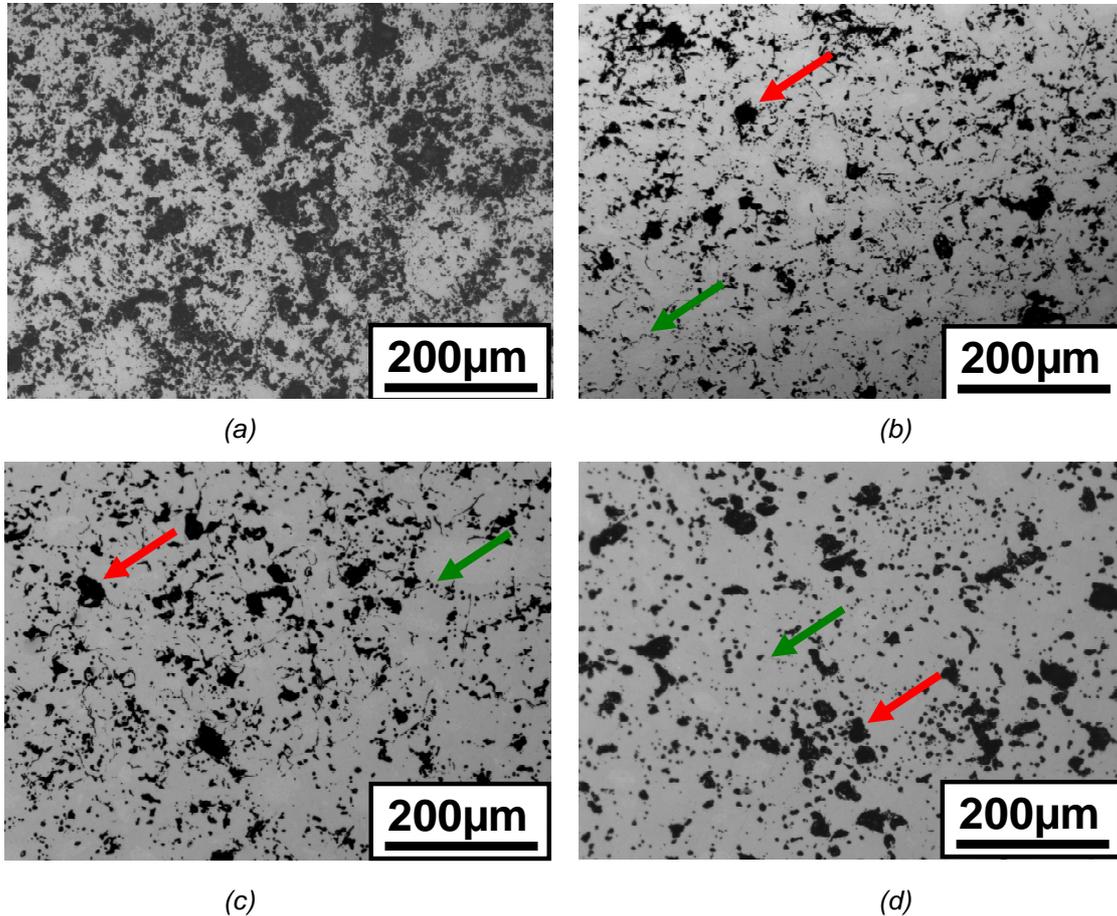


Figure 71 : micrographies optiques de surfaces polies de pastilles d' $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm x}$ frittées sous différents potentiels d'oxygène : (a) -520 kJ.mol^{-1} , (b) -450 kJ.mol^{-1} , (c) -410 kJ.mol^{-1} et (d) -390 kJ.mol^{-1} .

Bien que la comparaison des micrographies soit complexe, la diminution du potentiel d'oxygène conduit à une augmentation significative du taux de porosité. En outre, pour les potentiels d'oxygène les plus élevés, la porosité attribuable à l'effet Kirkendall (flèche verte) semble moins représentée alors que celle-ci devrait s'accroître dans ces conditions. Mendez *et al.* ont montré que dans $(U,Pu)O_2$ la diffusion volumique est favorisée en conditions réductrices (-520 kJ.mol^{-1}) et que la diffusion intergranulaire est prédominante en condition plus oxydante (-375 kJ.mol^{-1}) [141]. Il peut donc être supposé que pour les matériaux de type $U_{1-y}Am_yO_{2-x}$, la diffusion se fait préférentiellement aux joints de grains avec l'augmentation du potentiel d'oxygène puisque ce type de mécanisme permet l'élimination de la porosité intergranulaire.

III.2.3. MEB

Les cartographies WDS des éléments U et Am de la Figure 72 ainsi que le profil de la Figure 73, mettent en évidence que l'échantillon $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm x}$ fritté à -450 kJ.mol^{-1} présente une répartition élémentaire homogène sur l'ensemble de la pastille à l'exception de la périphérie où il semble qu'il y ait un déficit en Am sur une épaisseur de $500 \mu\text{m}$. En outre, la micrographie MEB de la Figure 74 montre la présence de grains de tailles inférieures à $4 \mu\text{m}$ (flèche rouge) et de grains beaucoup plus gros (flèche verte). Bien que des analyses dilatométriques soient nécessaires pour confirmer cette hypothèse, ces deux populations de grains indiquent que la densification du matériau est achevée. De plus, des pores intragranulaires (flèche bleue) semblent être mis en évidence sur cette micrographie. Bourgeois *et al.* [142] ont montré dans l' UO_2 que la diffusion de surface est un mécanisme plus efficace de migration des pores que l'évaporation-condensation à 2023K pour des pores de taille inférieure à $5 \mu\text{m}$. Contrairement aux pores intergranulaires, la porosité intragranulaire peut être principalement éliminée par un mécanisme de diffusion en volume auquel correspond une énergie d'activation très forte et dont la cinétique est lente. Ainsi, la densification est considérée comme achevée dès ce moment. Pour ces conditions de frittage, l'énergie apportée au système permet donc d'assurer la formation de la solution solide et la densification.

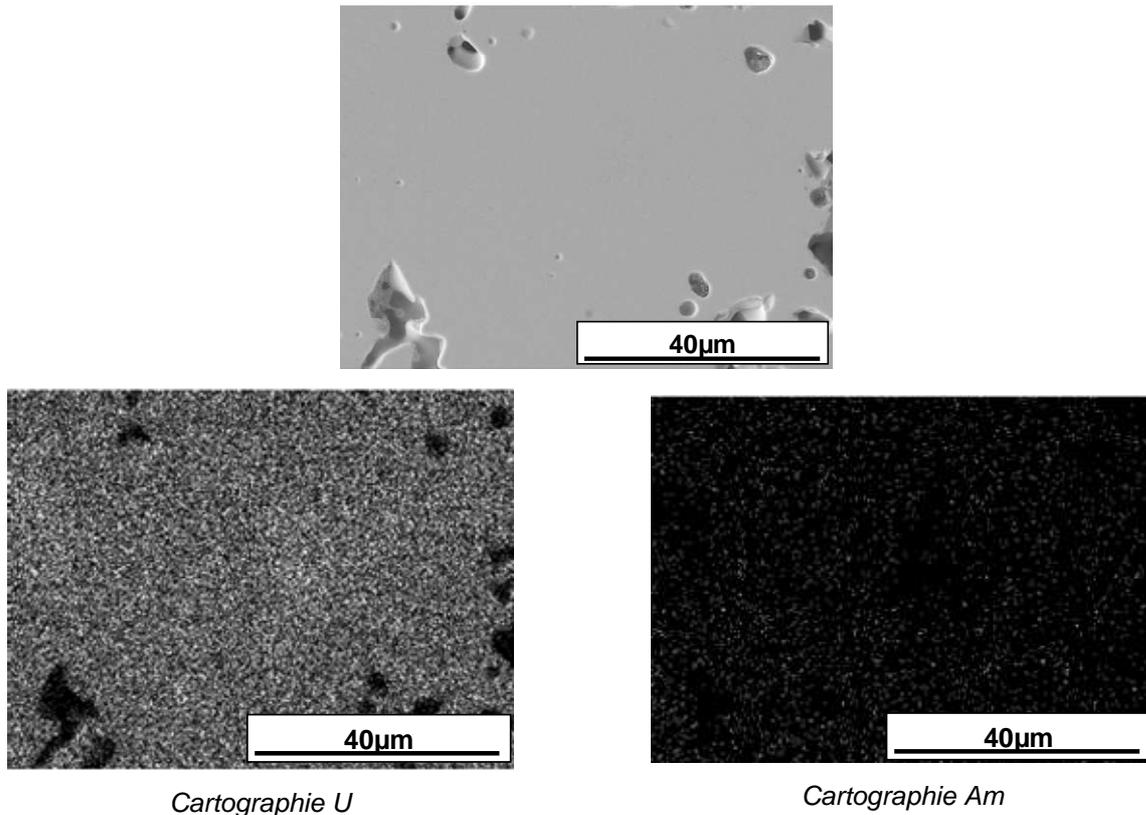


Figure 72 : micrographie MEB en électrons secondaires et cartographies WDS pour U et Am au cœur de l'échantillon $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm x}$ fritté à -450 kJ.mol^{-1} .

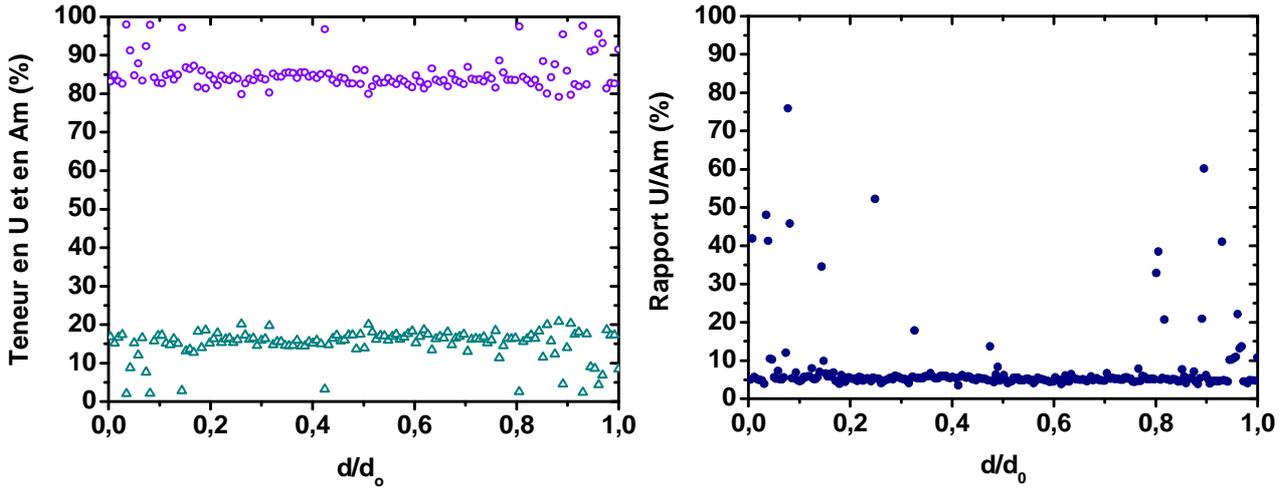


Figure 73 : (a) teneur en (○) U et (△) Am (%) et (b) rapport U/Am(%) le long d'un diamètre d'une pastille $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm x}$ frittée à -450 kJ.mol^{-1} .

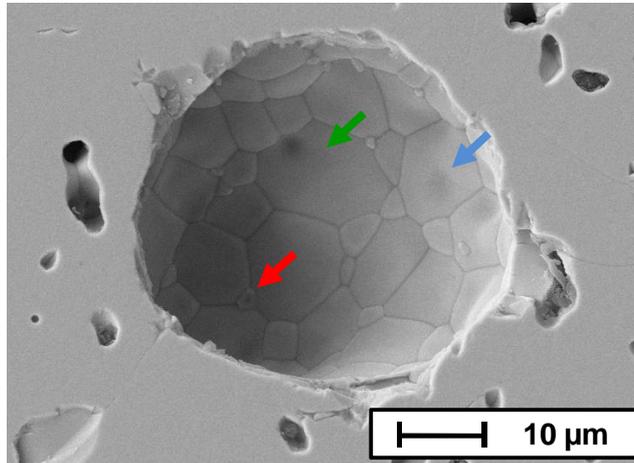
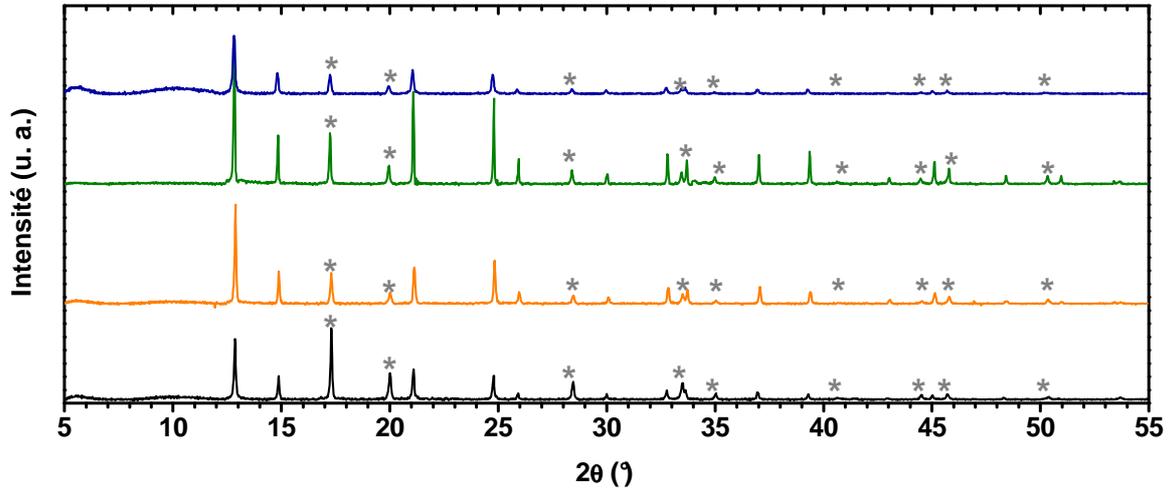


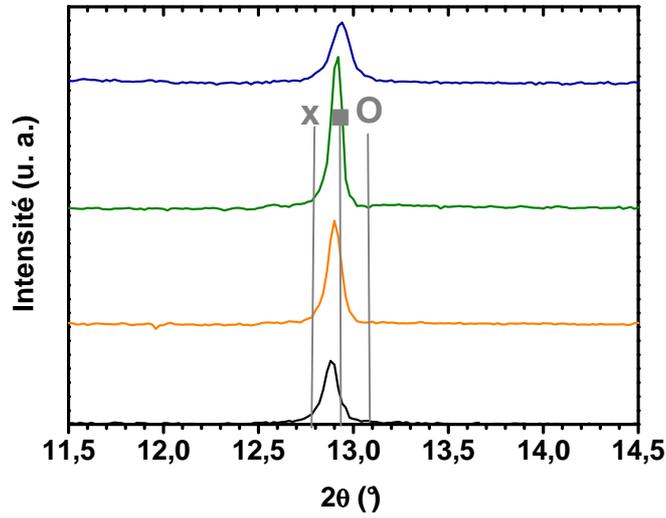
Figure 74 : micrographie MEB d'un pore de l'échantillon $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm x}$ fritté à -450 kJ.mol^{-1} .

III.2.4. Diffraction des rayons X

Le diffractogramme de la Figure 75 présente uniquement des pics dérivés de la structure fluorine. Aucun pic d' AmO_2 , d' Am_2O_3 et d' UO_2 n'est observé, ce qui indique qu'il n'y a pas eu de démixtion due aux phénomènes d'oxydo-réduction et ce, malgré les potentiels d'oxygène très faibles. En outre, comme le montre le Tableau 40, le paramètre de maille décroît quand le potentiel d'oxygène augmente. Ceci correspond à une tendance attendue dans la mesure où le paramètre de maille diminue avec l'augmentation du rapport O/M induite par l'accroissement du potentiel d'oxygène [143].



(a)



(b)

Figure 75 : diffractogrammes des matériaux $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2+x}$ frittés à différents potentiels d'oxygène $\Delta \bar{G}_{O_2} =$ (—) : -520, (—) : -450, (—) : -410 et (—) : -390 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ de (a) 5 à 55° et de (b) 11,5 à 14,5° (x: Am_2O_3 , ■: $UO_{2,16}$, ○: AmO_2 ; * :or).

Tableau 40 : paramètres de maille des matériaux $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2+x}$ frittés à 2023K à différents potentiels d'oxygène.

$\Delta \bar{G}_{O_2}$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Phase	Groupe d'espace	Paramètre de maille (Å)	R-Bragg	χ^2
-520 (5)	Fluorine	F m-3m	5,476 (1)	1,47	2,47
-450 (5)	Fluorine	F m-3m	5,464 (1)	0,83	1,13
-410 (5)	Fluorine	F m-3m	5,463 (1)	2,02	2,73
-390 (5)	Fluorine	F m-3m	5,461 (1)	0,71	0,89

III.2.5. Spectroscopie d'absorption des rayons X

Les matériaux étudiés par XAFS dans ce paragraphe sont ceux qui ont été utilisés dans le paragraphe III pour le développement du modèle thermodynamique. Pour rappel, il a été montré que la valence de l'Am est (+III) quel que soit le potentiel d'oxygène étudié et que l'U présente une valence mixte U(+IV)/U(+V). Comme le montre la Figure 76, les fractions molaires d'Am(+III) et U(+V) sont égales pour des potentiels d'oxygène inférieurs à $-450\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ alors que la fraction molaire d'U(+V) est supérieure à celle d'Am(+III) pour les potentiels d'oxygène plus élevés.

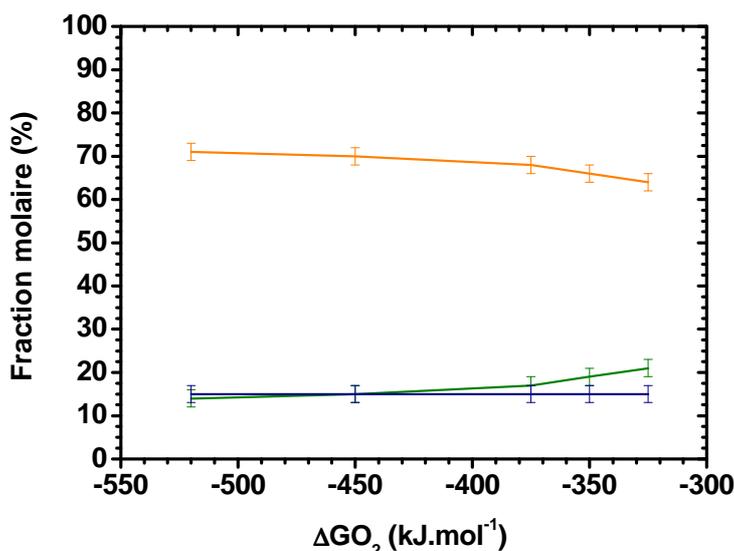


Figure 76 : fractions molaires d'U(+IV) (■), U(+V) (▲) et Am(+III) (●) en fonction du potentiel d'oxygène.

Les spectres d'EXAFS et les transformées de Fourier correspondantes sont respectivement présentés dans les Figure 77 et Figure 78. Comme précédemment, un modèle de structure fluorine a été utilisé. Le très bon accord entre les données expérimentales et les données ajustées indiquent que des solutions solides fluorines ont été obtenues pour les trois potentiels d'oxygène étudiés. Ces analyses par EXAFS confirment qu'aucun environnement Am_2O_3 et U_4O_9 n'est observé indiquant qu'il n'y a pas de démixtion due aux phénomènes d'oxydation et de réduction, ce qui est en accord avec les analyses par DRX. Les données cristallographiques déterminées à partir des transformées de Fourier sont reportées dans le Tableau 41. Il est important de noter que les paramètres de maille sont différents de ceux du Tableau 40 car ils ont été mesurés avant les expériences de XAFS et l'auto-irradiation a donc conduit à l'augmentation de ceux-ci. Ces résultats montrent que les distances Am-O et U-O de la troisième sphère de coordination diminuent avec l'augmentation du potentiel d'oxygène. L'introduction d'atomes d'O supplémentaires dans le réseau conduit donc à la diminution des distances interatomiques les plus longues. Les valeurs des facteurs de Debye-Waller sont relativement faibles ce qui indique qu'il existe un ordre à grande distance pour les potentiels d'oxygène étudiés.

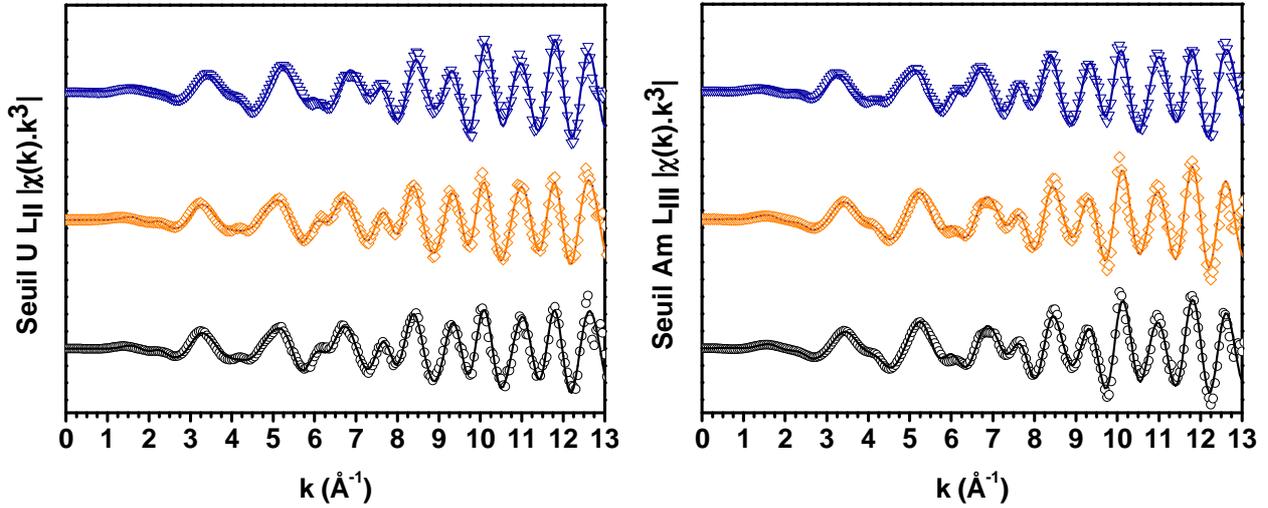


Figure 77 : spectres EXAFS aux seuils U L_{II} et Am L_{III}

(○ : données expérimentales ; — : données ajustées ; $\Delta \bar{G} O_2 =$ (—) : -520 ; (—) : -450 et (—) : -390 kJ.mol⁻¹).

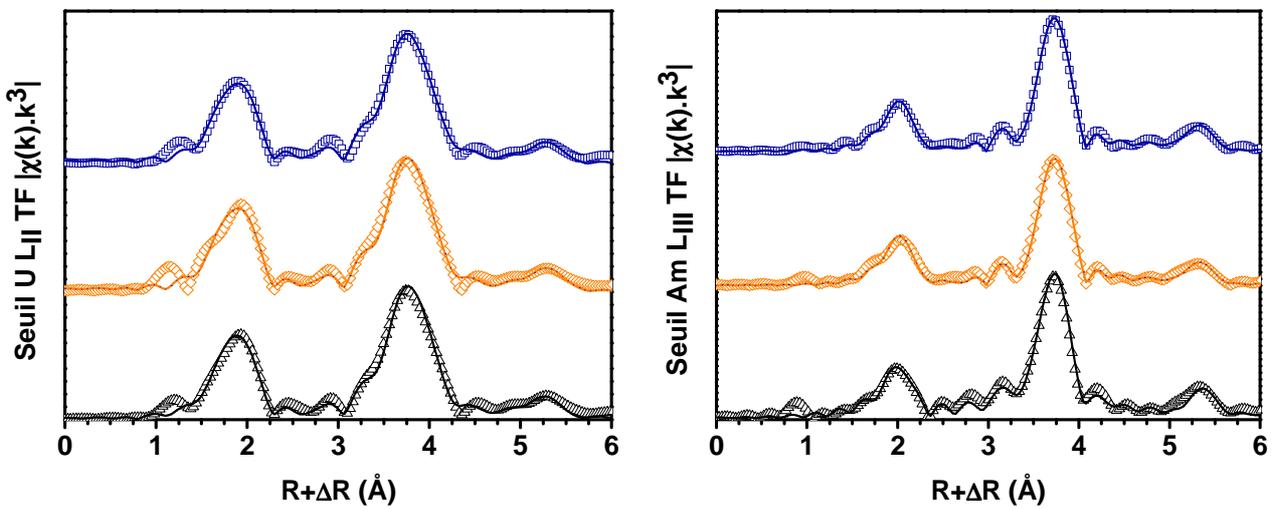


Figure 78 : transformées de Fourier des spectres aux seuils U L_{II} et Am L_{III}

(○ : données expérimentales ; — données ajustées ; $\Delta \bar{G} O_2 =$ (—) : -520 ; (—) : -450 et (—) : -390 kJ.mol⁻¹).

Tableau 41 : paramètres cristallographiques déterminés par l'ajustement des spectres d'EXAFS collectés aux seuils Am L_{III} et U L_{II} (σ^2 : facteur de Debye-Waller ; * : chemin de diffusion multiple).

Echantillon	Seuil	Couche	R (Å)	N	σ^2 (Å ²)	Facteur R	R (Å) calculée par DRX
U _{0,85} Am _{0,15} O _{2±x} 2023K / -520kJ.mol ⁻¹	Am	O	2,427 (5)	7,9 (5)	0,004 (1)	0,015	2,371 (1)
		Am et U	3,861 (5)	11,5 (5)	0,003 (1)		3,872 (1)
		O	4,53 (1)	24,0 (5)	0,011 (1)		4,540 (1)
		O*	4,91 (1)	7,9 (5)	0,004 (1)		
		Am et U	5,48 (2)	6 (1)	0,003 (1)		5,476 (1)
	U	O	2,342 (5)	7,9 (5)	0,006 (1)	0,016	2,371 (1)
		Am et U	3,870 (5)	11,6 (5)	0,003 (1)		3,872 (1)
		O	4,48 (1)	24,1 (5)	0,012 (1)		4,540 (1)
		O*	4,66 (1)	7,9 (5)	0,006 (1)		
		Am et U	5,45 (2)	6 (1)	0,004 (1)		5,476 (1)
U _{0,85} Am _{0,15} O _{2±x} 2023K / -450kJ.mol ⁻¹	Am	O	2,437 (5)	7,7 (5)	0,006 (1)	0,014	2,370 (1)
		Am et U	3,865 (5)	11,7 (5)	0,005 (1)		3,870 (1)
		O	4,52 (1)	24,0 (5)	0,012 (1)		4,538 (1)
		O*	4,94 (1)	7,7 (5)	0,006 (1)		
		Am et U	5,47 (2)	6 (1)	0,007 (1)		5,476 (1)
	U	O	2,346 (5)	8,4 (5)	0,006 (1)	0,016	2,370 (1)
		Am et U	3,871 (5)	11,8 (5)	0,004 (1)		3,870 (1)
		O	4,47 (1)	23,8 (5)	0,010 (1)		4,538 (1)
		O*	4,67 (1)	8,4 (5)	0,006 (1)		
		Am et U	5,45 (2)	6 (1)	0,005 (1)		5,473 (1)
U _{0,85} Am _{0,15} O _{2±x} 2023K / -390kJ.mol ⁻¹	Am	O	2,431 (5)	7,7 (5)	0,007 (1)	0,010	2,369 (1)
		Am et U	3,862 (5)	11,7 (5)	0,005 (1)		3,869 (1)
		O	4,51 (1)	24,3 (5)	0,013 (1)		4,536 (1)
		O*	4,93 (1)	7,7 (5)	0,007 (1)		
		Am et U	5,47 (2)	6 (1)	0,007 (1)		5,476 (1)
	U	O	2,343 (5)	8,1 (5)	0,007 (1)	0,014	2,369 (1)
		Am et U	3,870 (5)	11,8 (5)	0,004 (1)		3,869 (1)
		O	4,46 (1)	24,0 (5)	0,012 (1)		4,536 (1)
		O*	4,67 (1)	8,1 (5)	0,007 (1)		
		Am et U	5,45 (2)	6 (1)	0,004 (1)		5,471 (1)

Par analogie avec les matériaux $U_{1-y}Am_yO_{2\pm x}$ ($y = 0,10 ; 0,20 ; 0,30$) frittés à -520 kJ.mol^{-1} (paragraphe III.1.4), les distances cation-oxygène sont cohérentes avec une solution solide composée d'Am(+III), U(+IV) et U(+V) et les coordinences calculées sont environ égales à 8,0(5). Ceci exclue donc la présence de lacunes d'O réparties de façon statistique dans la maille. Or, la réduction de l'Am(+IV) en Am(+III) favorisée par des potentiels d'oxygène réducteurs devrait conduire à des lacunes d'O dans le matériau. La présence d'U(+V) et l'absence de lacune constituent donc un résultat inattendu dans la mesure où les courbes correspondant à l' $UO_{2\pm x}$ ne prévoient pas de valence (+V) dans la gamme de potentiels d'oxygène étudiés. A -520 kJ.mol^{-1} , une solution solide totalement réduite du type $U(+IV)_{1-y}Am(+III)_yO_{2-y/2}$ comportant une concentration élevée de lacunes d'O devrait donc être obtenue. Cependant, l'absence de lacune d'oxygène dans les matériaux étudiés est en accord avec les rapports O/M déterminés qui ont une valeur proche de 2,00 pour les potentiels d'oxygène inférieurs à -450 kJ.mol^{-1} (Chapitre III). Deux mécanismes de formation de la solution solide peuvent être proposés pour expliquer la présence d'U(+V) et l'absence de lacune d'O statistiquement répartie dans la maille.

Premièrement, il peut être supposé qu'il y ait interdiffusion des espèces cationiques Am(+IV) et U(+IV) en coordinence VIII menant *in fine* à la formation de la solution solide fluorine. Dans ce cas, l'oxydation partielle d'U(+IV) en U(+V) et la réduction totale d'Am(+IV) en Am(+III) peut s'expliquer par un transfert de charge entre U(+IV) et Am(+IV) où l'Am serait un accepteur d'électron et l'U jouerait le rôle de donneur d'électrons. Un tel mécanisme a déjà été observé par Fujino *et al.* [144] pour la solution solide $U_{1-y}Pu_yO_{2\pm x}$ dans laquelle les auteurs ont établi que la réaction $U^{4+} + Pu^{4+} \rightleftharpoons U^{5+} + Pu^{3+}$ pouvait avoir lieu. De plus, des calculs relativistes ont montré que le niveau de Fermi de AmO_2 est plus bas que celui de l' UO_2 , ce qui pourrait expliquer un transfert de charge du cation U(+IV) vers Am(+IV) pour former U(+V) et Am(+III) [145]. Ce phénomène permet d'expliquer l'absence de lacune d'O uniformément réparti dans la maille et l'égalité entre les fractions molaires d'U(+V) et d'Am(+III) observée pour les matériaux frittés à -520 et -450 kJ.mol^{-1} (Figure 76).

Bien que le mécanisme ci-dessus ne puisse être exclu sans étude complémentaire, il peut également être supposé que la réduction totale de l'Am(+IV) en Am(+III) ait lieu avant la formation de la solution solide compte tenu du potentiel d'oxygène très élevé de l'Am. Dans ce cas, cette réaction est suivie de l'interdiffusion de l'Am(+III) et de l'U(+IV) qui conduit à la formation de la solution solide. Les études menées sur des UO_2 substitués par des lanthanides au degré d'oxydation (+III) montrent que la substitution d'un U(+IV) par un Ln(+III) peut conduire à l'oxydation partielle de U(+IV) en U(+V) ou U(+VI) par compensation de charges pour assurer l'électroneutralité de la structure. Ainsi, des solutions solides fluorines $U_{1-2y}^{4+}U_y^{5+}Ln_y^{3+}O_2^{2-}$ peuvent être obtenues [146-150]. Par analogie avec les systèmes U-Ln-O, la substitution d'un cation U(+IV) par un Am(+III) peut entraîner l'oxydation partielle d'U(+IV) en U(+V) par compensation de charge

pour assurer l'électroneutralité de la structure si la substitution n'est pas accompagnée par la formation de lacunes d'O.

Pour les deux mécanismes proposés ci-dessous et des valeurs de potentiel d'oxygène comprises entre -520 et -450 kJ.mol⁻¹, la solution solide obtenue peut donc être décrite par la formule $U_{1-2y}^{4+}U_y^{5+}Am_y^{3+}O_{2-}$. Cette remarque est aussi applicable aux échantillons $U_{1-y}Am_yO_{2\pm x}$ (y = 0,10 ; 0,15 ; 0,20) frittés sous Ar – 4%H₂ pour lesquels les fractions molaires d'Am(+III) et d'U(+V) sont systématiquement égales (Paragraphe II.4). Dans le cas des matériaux $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm x}$ frittés à des potentiels d'oxygène supérieurs à -450 kJ.mol⁻¹, la fraction molaire d'U(+V) est plus élevée que celle d'Am(+III) (Figure 76). Dans ce cas, il peut exister une composante supplémentaire expliquant l'oxydation partielle d'U(+IV) en U(+V) qui est due à l'introduction d'atomes d'O dans la structure fluorine. Ceci est en accord avec l'augmentation du facteur de Debye-Waller qui est également imputable à la présence de différents cations.

III.2.6. Frittage en conditions réductrices: conclusion sur l'effet du potentiel d'oxygène

L'effet du potentiel d'oxygène a été étudié pour les matériaux $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm x}$ frittés à -520, -450, -410 et -390 kJ.mol⁻¹ [151]. La masse volumique augmente avec le potentiel d'oxygène indiquant que la diffusion et la densification sont exacerbées. Ces mécanismes sont d'autant plus favorisés pour les valeurs supérieures à -410 kJ.mol⁻¹ puisque des taux de porosité ouverte inférieurs à 3% ont été mesurés par pesée hydrostatique. Les analyses par XAFS et DRX ont montré que des solutions solides pures de type fluorine sont obtenues pour toutes les atmosphères considérées. Celles-ci sont constituées des cations Am(+III), U(+IV) et U(+V) pour lesquelles les fractions molaires d'Am(+III) et d'U(+V) sont similaires pour les potentiels d'oxygène inférieurs à -375 kJ.mol⁻¹. La valence mixte (+IV)/U(+V) et l'absence de lacune d'O constituent donc un résultat inattendu qui peut s'expliquer par deux mécanismes. Des études par ATG et/ou DRX haute température sont nécessaires pour déterminer si l'espèce diffusante dans la fluorine UO_2 est Am(+III) ou Am(+IV).

IV. Conclusion du chapitre IV

Le chapitre IV décrit les résultats des caractérisations des combustibles $U_{1-y}Am_yO_{2+x}$ ($y = 0,10 ; 0,15 ; 0,20 ; 0,30$) frittés soit en conditions surstœchiométriques à basse température, soit en conditions réductrices à haute température. Les analyses par microscopie optique, DRX et XAFS ont montré que les matériaux sont multiphasés et de formes irrégulières à basse température. Ceci peut s'expliquer par le fait que les mécanismes de diffusion sont très faiblement activés pour les températures inférieures à 1573 K. En revanche, en conditions réductrices à haute température, des solutions solides pures de type fluorine ont été élaborées. Ces matériaux ont des masses volumiques élevées et sont de formes régulières. Finalement, le frittage en conditions réductrices à haute température est actuellement plus adapté que le frittage en surstœchiométrie qui nécessite des investigations supplémentaires. De plus, les effets de l'Am et du potentiel d'oxygène ont été étudiés en conditions réductrices. Il a été montré que la masse volumique des matériaux dépend de ces deux paramètres et que le potentiel d'oxygène favorise les mécanismes d'interdiffusion et de densification. Des solutions solides monophasiques de type fluorine sont obtenues quelles que soient la teneur et le potentiel d'oxygène considérés. Les analyses XAFS ont révélé la présence des cations Am(+III), U(+IV) et U(+V) malgré les faibles potentiel d'oxygène étudiés. De plus, aucune lacune d'O répartie statistiquement dans le réseau n'a été mise en évidence. Cependant, une augmentation du désordre dans la structure a été observée avec les augmentations de la teneur en Am et du potentiel d'oxygène. Bien que des analyses supplémentaires par DRX haute température et ATG soient nécessaire, deux mécanismes ont été proposés pour expliquer la formation de la solution solide et la présence d'U(+V) et d'Am(+III) en quantité égale. D'après le potentiel d'oxygène élevé des oxydes d'Am, le mécanisme le plus probable pour la formation de la solution solide est la réduction totale d'Am(+IV) en Am(+III) suivie de la diffusion de l'Am(+III) dans la structure fluorine UO_2 qui s'accompagne d'un mécanisme de compensation de charge pour assurer l'électroneutralité de la structure.

CHAPITRE V :

ETUDE DE L'EFFET DE L'AUTO-IRRADIATION

Comme mentionné au Chapitre 1, l'activité α élevée de l'Am conduit à des modifications structurales (augmentation du paramètre de maille, amorphisation) et macroscopique (phénomène de gonflement). Dans ce contexte, une approche multi-échelle a été entreprise afin de comprendre les effets de l'auto-irradiation. Pour cela, des analyses par DRX, XAFS et SAP ont été réalisées afin de déterminer les mécanismes mis en jeu à l'échelle structurale. Cette étude a ensuite été corrélée avec celle menée à l'échelle macroscopique consistant à décrire la stabilité géométrique des matériaux à température ambiante. A cet effet, des composés spécifiques dont la porosité est majoritairement ouverte ont été développés.

I. Effet de l'auto-irradiation à l'échelle structurale

I.1. Ordre structural

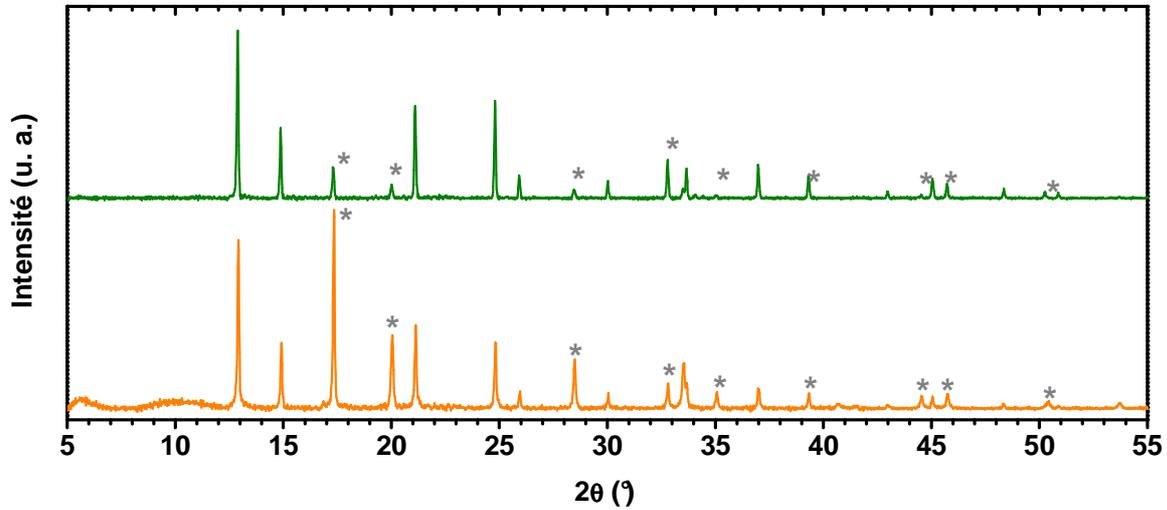
L'effet de l'auto-irradiation sur l'ordre structural a été étudié sur deux échantillons $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm x}$ frittés à 2023K sous $Ar-4\%H_2$ ($\Delta \bar{G} O_2 = -520kJ.mol^{-1}$) dont les doses intégrées sont égales à 0,03 et 0,28 dpa.

I.1.1. Diffraction des rayons X

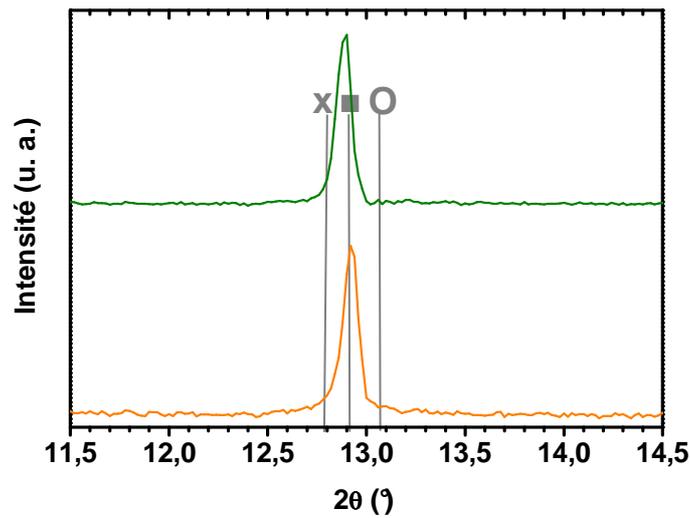
Les analyses par DRX et XAFS du composé $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm x}$ (0,28 dpa), présentées dans le Chapitre IV, montrent qu'une solution solide oxyde de structure fluorine (F m-3m) et de paramètre de maille égal à 5,476(1) Å est obtenue. Dans le cas de l'échantillon à 0,03 dpa, le diffractogramme de la Figure 79 indique qu'un composé monophasé de structure fluorine (F m-3m) a également été élaboré et son paramètre de maille est égal à 5,467 (1) Å (R Bragg = 1,89 ; $\chi^2 = 2,47$). Pour une dose intégrée égale à 0,28 dpa, une expansion du paramètre de maille de 0,16 (5) % est donc observée sous l'effet de l'auto-irradiation, ce qui correspond à une augmentation de 0,49 (15) % du volume de maille. Cette évolution constitue un résultat attendu dans la mesure où il a notamment été montré que le paramètre de maille d' AmO_2 augmente très rapidement puis atteint un palier correspondant à une variation de 0,33% pour une dose supérieure à 0,36 dpa [46], [61], [120], [152].

En outre, les diffractogrammes montrent que les raies de l'échantillon $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm x}$ (0,28 dpa) sont moins symétriques et moins intenses, ce qui indique que la structure est plus

désordonnée avec l’auto-irradiation. Cependant, la structure fluorine est conservée pour les doses considérées.



(a)



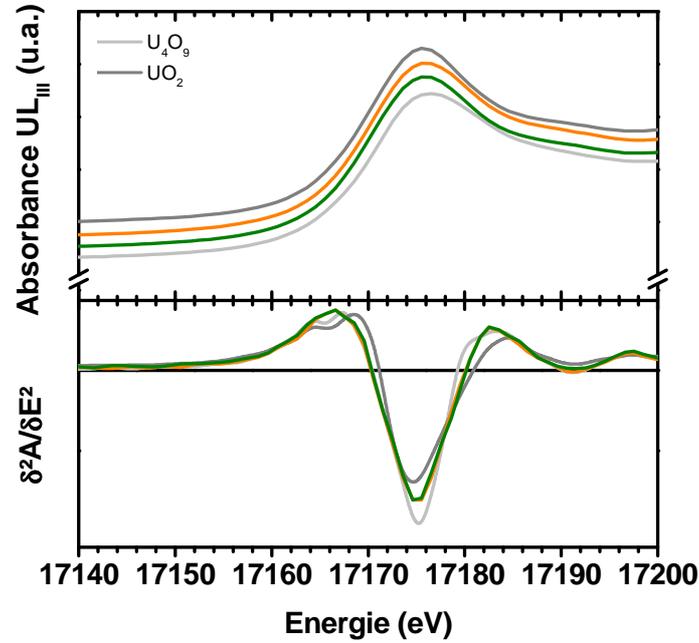
(b)

Figure 79: diffractogrammes des matériaux $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2+x}$ présentant des doses intégrées égales à 0,03 dpa (—) et 0,28 dpa (—) de (a) 5 à 55° et de (b) 11,5 à 14,5° (x : Am_2O_3 , ■ : $UO_{2,16}$, O : AmO_2 ; * :or).

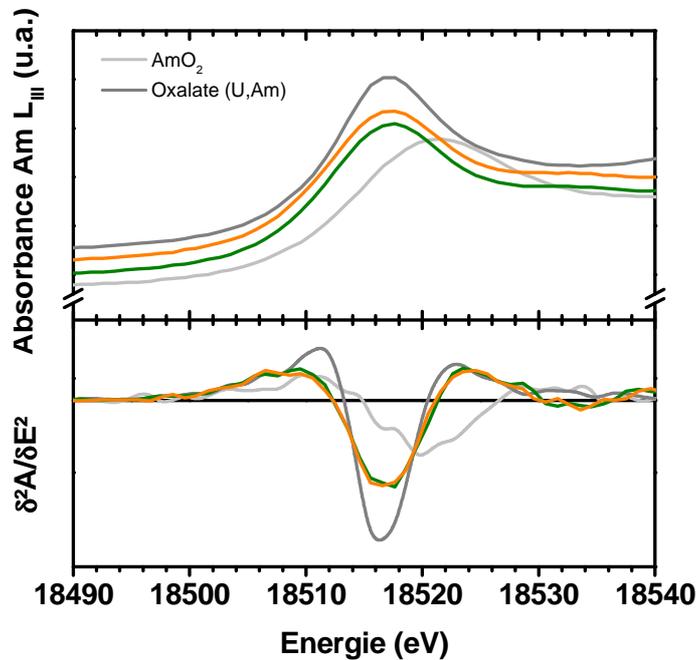
1.1.2. Spectroscopie d’absorption X

Des analyses de XAFS ont été réalisées sur ces échantillons $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2+x}$. Les spectres XANES de la Figure 80 et les positions de la raie blanche répertoriées dans le Tableau 42 montrent que l’Am possède une valence égale à (+III) tandis que l’U adopte une valence mixte U(+IV)/U(+V) pour assurer l’électronéutralité de la structure (Chapitre IV). Les fractions molaires des espèces cationiques Am(+III), U(+IV) et U(+V) ont été déterminées par les combinaisons

linéaires présentées à la Figure 81 et dans le Tableau 43. Aucune différence n’est observée (Tableau 44). Pour les doses étudiées, l’auto-irradiation n’a donc aucun effet sur les propriétés électroniques, ce qui indique que les échantillons ne se sont pas oxydés pendant les 213 jours de stockage dans des flacons en acier inoxydable en cellules blindées sous atmosphère inerte.



(a)



(b)

Figure 80 : spectres XANES et dérivées secondes aux seuils $U L_{III}$ (a) et $Am L_{III}$ (b) des échantillons $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm x}$ présentant des doses intégrées égales à 0,03 dpa (—) et 0,28 dpa (—).

Tableau 42 : positions de la raie blanche et du point d’inflexion des spectres XANES présentés à la Figure 80.

Composition	Dose intégrée (dpa)	Seuil Am L _{III}		Seuil U L _{III}	
		Point d’inflexion (eV)	Raie blanche (eV)	Point d’inflexion (eV)	Raie blanche (eV)
U _{0,85} Am _{0,15} O _{2±x}	0,03	18512,3	18517,7	17170,1	17175,6
U _{0,85} Am _{0,15} O _{2±x}	0,28	18512,5	18517,7	17170,0	17176,0
UO ₂	Composé de référence			17169,7	17175,6
UO _{2,25}	Composé de référence			17170,8	17176,4
Am ^{+IV} O ₂	Composé de référence	18514,2	18521,5		
(U ^{+IV} _{0,90} Am ^{+III} _{0,10}) ₂ (C ₂ O ₄) ₅ .6H ₂ O	Composé de référence	18512,4	18517,7		

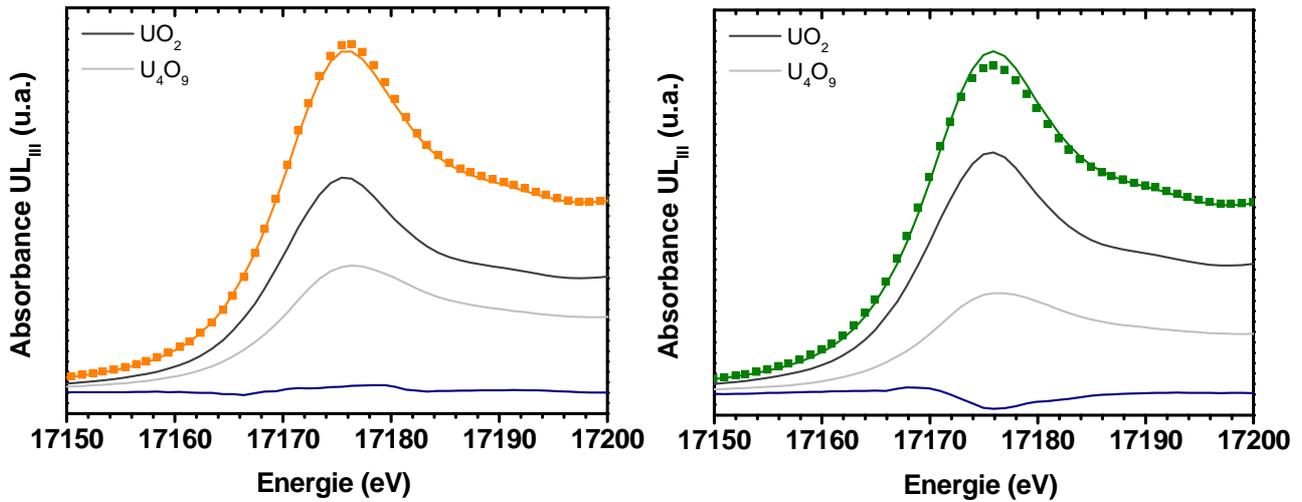


Figure 81 : combinaisons linéaires des composés de référence UO₂ et U₄O₉ du spectre XANES des matériaux U_{0,85}Am_{0,15}O_{2±x} présentant des doses intégrées égales à (a) 0,03 dpa et (b) 0,28 dpa (■ : points expérimentaux, — : ajustement).

Tableau 43 : facteur R et χ^2 des combinaisons linéaires de la Figure 81.

Dose (dpa)	Facteur R	χ^2
0,03	2.10 ⁻⁴	0,01
0,28	7.10 ⁻⁴	0,03

Tableau 44 : fractions molaires d’Am(+III), Am(+IV), U(+IV) et U(+V) des matériaux U_{0,85}Am_{0,15}O_{2±x} présentant des doses intégrées égales à 0,03 dpa (—) et 0,28 dpa (—).

Composition	Dose intégrée (dpa)	Fraction molaire (%)			
		Am(+III)	Am(+IV)	U(+IV)	U(+V)
U _{0,85} Am _{0,15} O _{2±x}	0,03	15 (2)	0	69 (2)	16 (2)
U _{0,85} Am _{0,15} O _{2±x}	0,28	15 (2)	0	70 (2)	15 (2)

Les données expérimentales des spectres EXAFS et des transformées de Fourier ont été ajustées par un modèle fluorine dont la description complète est donnée dans le Chapitre IV. Comme le montrent les Figure 82 et Figure 83, il y a un bon accord entre les points expérimentaux et ceux modélisés, ce qui est confirmé par les faibles valeurs ($< 0,012$) des facteurs de corrélation R répertoriés dans le Tableau 43. Ces résultats confirment ceux obtenus par DRX et indiquent qu'il n'y a pas de transition de phase sous l'effet de l'auto-irradiation : la solution solide de type fluorine est donc conservée. De plus, aux seuils $U L_{II}$ et $Am L_{III}$, les amplitudes des pics de la sphère cation-oxygène et de la sphère cation-cation des transformés de Fourier sont plus élevées pour l'échantillon ayant la dose intégrée la plus faible. Cette différence d'intensité montre que l'auto-irradiation conduit à un matériau moins bien ordonné, ce qui est en accord avec l'accroissement des facteurs de Debye-Waller. En effet, comme le montre la Figure 84, le facteur de Debye-Waller de la première distance Am-O est égal à $0,003 (1) \text{ \AA}^2$ pour une dose intégrée de $0,03 \text{ dpa}$ alors qu'il est égal à $0,005 (1) \text{ \AA}^2$ pour $0,28 \text{ dpa}$. En outre, le Tableau 45, répertoriant l'ensemble des paramètres cristallographiques, indique qu'une expansion des distances interatomiques est également observée avec l'augmentation de la dose α intégrée. Celle-ci est très bien corrélée avec l'accroissement du paramètre de maille mis en évidence par les analyses DRX. Les fractions molaires d'Am(+III), d'U(+IV) et d'U(+V) étant similaires quelle que soit la dose intégrée, la variation de ces distances ne peut pas être expliquée par les degrés d'oxydation des cations. Ce phénomène est imputable à l'émission d'une particule α et d'un noyau de recul ^{237}Np qui peut mener à l'expansion de la maille cristalline et à l'augmentation du désordre dans la structure par effet balistique. La diminution de l'ordre peut également être expliquée par la présence de cations avec différents rayons ioniques (Am(+III), U(+IV), U(+V) et Np(+IV)).

De plus, il est attendu que l'auto-irradiation conduise à une augmentation de la concentration des défauts. Or, ceci n'est ni confirmé par les spectres d'EXAFS de la Figure 83 ni par les coordinences calculées dans le Tableau 45. Dans ce cas, cela peut être expliqué par la présence de défauts localisés sous la forme d'amas dans le matériau, dont la formation sous l'effet de l'auto-irradiation a déjà été mise en évidence [153].

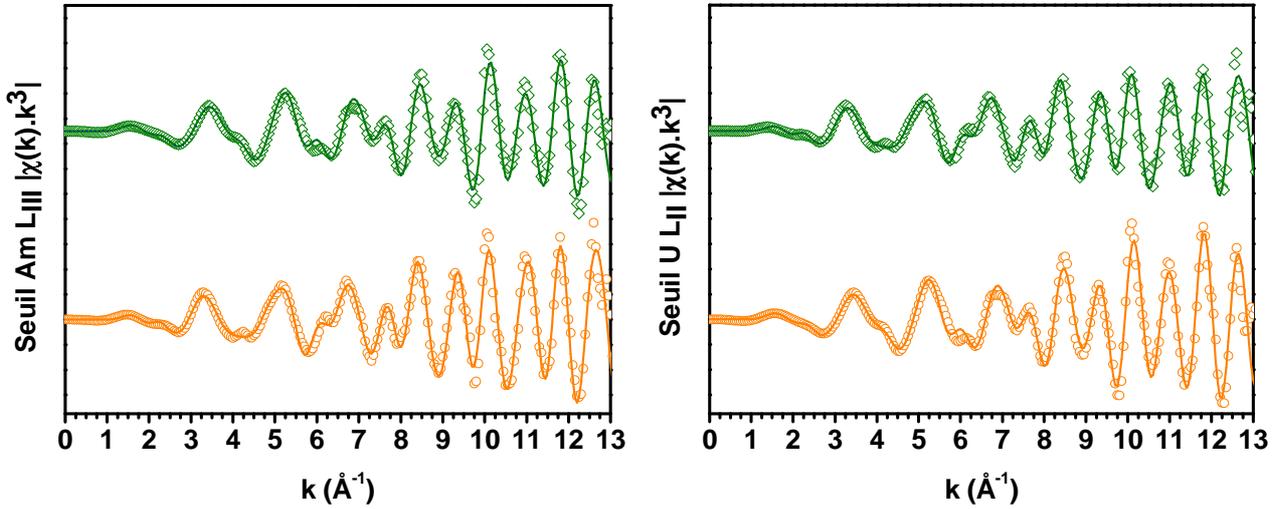


Figure 82 : spectres EXAFS aux seuils U L_{II} et Am L_{III} des matériaux $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm x}$ présentant des doses intégrées égales à 0,03 dpa (—) et 0,28 dpa (—) (○ : données expérimentales ; — : données ajustées).

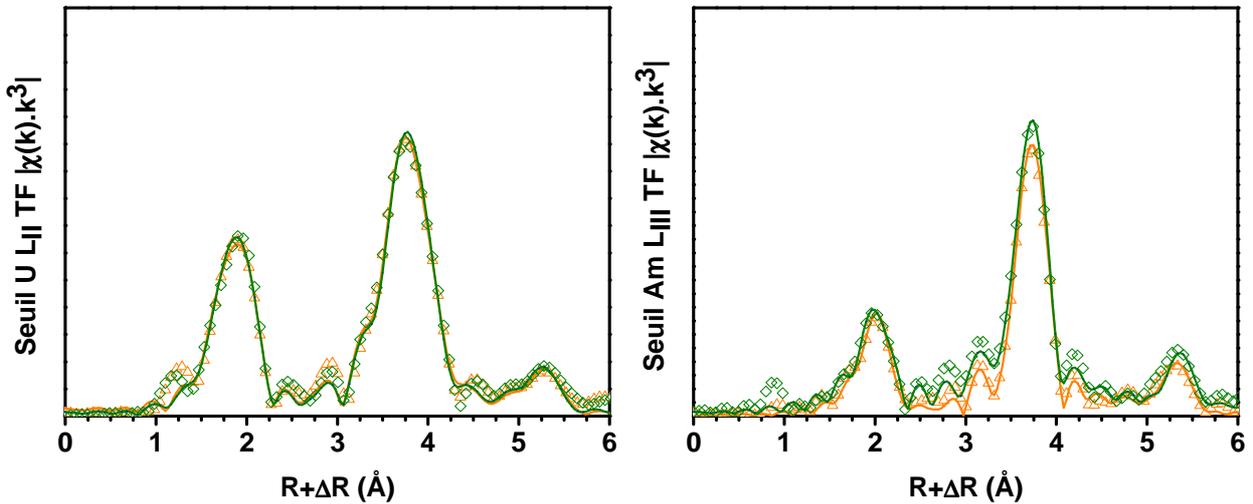


Figure 83 : transformées de Fourier des spectres EXAFS aux seuils U L_{II} et Am L_{III} des matériaux $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm x}$ présentant des doses intégrées égales à 0,03 dpa (—) et 0,28 dpa (—) (○ : données expérimentales ; — : données ajustées).

Tableau 45 : paramètres cristallographiques déterminés par l'ajustement des spectres d'EXAFS collectés aux seuils Am L_{III} et U L_{II} (σ^2 : facteur de Debye-Waller ; * : chemin de diffusion multiple).

Echantillon	Seuil	Couche	R (Å)	N	σ^2 (Å ²)	Facteur R	R (Å) calculée par DRX
U _{0,85} Am _{0,15} O _{2±x} 0,03 dpa	Am	O	2,423 (5)	8,0 (5)	0,004 (1)	0,007	2,367 (1)
		Am et U	3,854 (5)	11,8 (5)	0,002 (1)		3,866 (1)
		O	4,52 (1)	24,0 (5)	0,009 (1)		4,533 (1)
		O*	4,91 (1)	8,0 (5)	0,004 (1)		
		Am et U	5,47 (2)	6 (1)	0,004 (1)		5,467 (1)
	U	O	2,339 (5)	8,1 (5)	0,004 (1)	0,016	2,367 (1)
		Am et U	3,865 (5)	11,8 (5)	0,002 (1)		3,866 (1)
		O	4,47 (1)	24,3 (5)	0,009 (1)		4,533 (1)
		O*	4,65 (1)	8,1 (5)	0,004 (1)		
		Am et U	5,45 (2)	6 (1)	0,004 (1)		5,467 (1)
U _{0,85} Am _{0,15} O _{2±x} 0,28 dpa	Am	O	2,427 (5)	7,9 (5)	0,005 (1)	0,015	2,371 (1)
		Am et U	3,861 (5)	11,5 (5)	0,003 (1)		3,872 (1)
		O	4,51 (1)	24,0 (5)	0,012 (1)		4,540 (1)
		O*	4,91 (1)	7,9 (5)	0,005 (1)		
		Am et U	5,48 (2)	6 (1)	0,003 (1)		5,476 (1)
	U	O	2,342 (5)	7,9 (5)	0,005 (1)	0,016	2,371 (1)
		Am et U	3,870 (5)	11,6 (5)	0,003 (1)		3,872 (1)
		O	4,47 (1)	24,1 (5)	0,012 (1)		4,540 (1)
		O*	4,66 (1)	7,9 (5)	0,005 (1)		
		Am et U	5,45 (2)	6 (1)	0,004 (1)		5,476 (1)

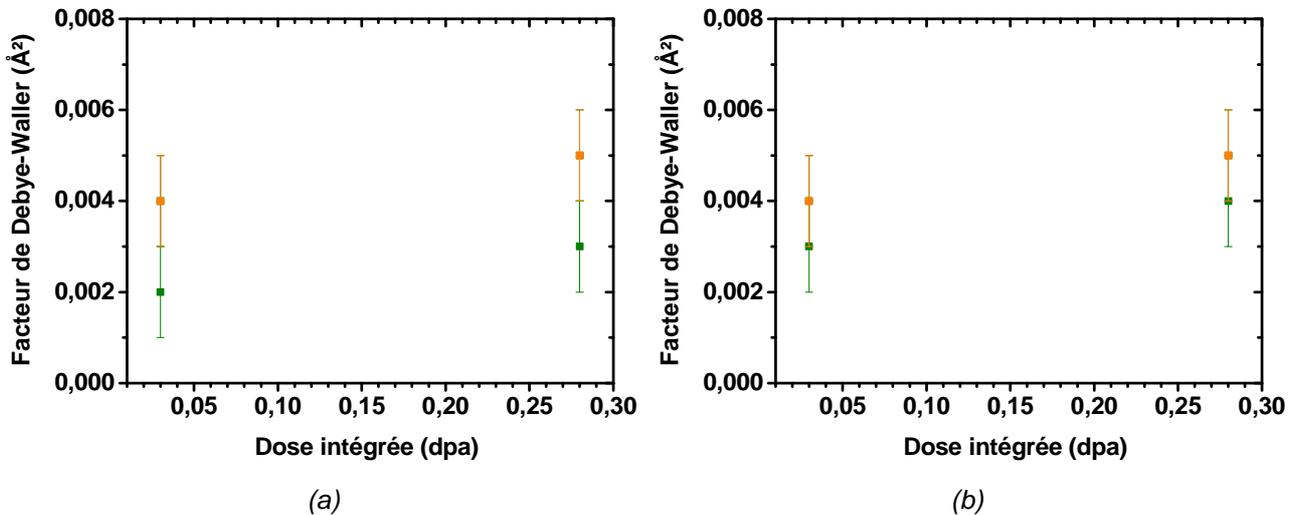


Figure 84 : facteurs de Debye-Waller en fonction de la dose intégrée au seuil Am L_{III} (a) et U L_{II} (b) des distances interatomiques de la 1^{ère} (■), de la 2^e (■) et de la 3^e (■) sphère de coordination.

I.2. Détermination du temps de réseau par Spectroscopie d'Annihilation de Positons

L'objectif de cette étude est de confirmer la présence d'amas de défauts dans les composés étudiés [154] et de déterminer le temps de vie réseau du matériau. L'analyse par SAP a été réalisée sur un échantillon $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm x}$ dont la dose intégrée est égale à 0,003 dpa. Les temps de vie caractéristiques d' UO_2 et d' $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm x}$ déterminés à partir du spectre expérimental de SAP sont présentés dans le Tableau 46.

Tableau 46 : temps de vie caractéristiques d' UO_2 et d' $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm x}$ (temps de vie moyen : centre de masse du spectre expérimental ; τ_i : composante i du temps de vie ; I_i : contribution de la composante i du temps de vie).

Composition	Temps de vie moyen (ps)	Composantes de temps de vie					
		τ_1 (ps)	I_1 (%)	τ_2 (ps)	I_2 (%)	τ_3 (ps)	I_3 (%)
UO_2	180 (2)	180 (2)	100	X	X	X	X
$U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm x}$	359 (2)	192 (2)	67,6	349 (2)	24,6	1894 (22)	7,8

Le temps de vie du réseau d' $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm x}$ correspond au temps de vie τ_1 qui est égal à 192 ps avec une contribution I_1 de 67,6%. Cette valeur est légèrement plus élevée que le temps de vie du réseau d' UO_2 (180 ps). Cette différence peut être attribuée à l'activité α élevée des échantillons $U_{1-y}Am_yO_{2\pm x}$ qui conduit à une concentration importante de défauts au sein du matériau. Un deuxième temps de vie τ_2 a été estimé à une valeur égale à 349 (2) ps, ce qui peut être imputable à la présence de sites d'annihilation associés à des défauts lacunaires. En outre, le temps de vie moyen (363 ps) est plus élevé que le centre de masse du spectre expérimental (358 ps) alors que ces grandeurs devraient théoriquement être égales. En effet, cette différence (5 ps) qui est légèrement plus importante que celle observée habituellement (3 ps) peut être imputable à la présence d'un temps de vie supplémentaire dont la valeur est très proche d'un des temps de vie déterminés. Ce type de comportement a déjà été rapporté dans la littérature [155] lorsque différents types de défauts lacunaires coexistent et leur état de charge ainsi que leur degré d'ionisation ne peuvent être facilement extraits du spectre expérimental. Ainsi, deux composantes de temps ayant des valeurs très proches peuvent être attribuées à la présence de défauts ayant un volume ouvert très important assimilable à des amas lacunaires [156]. Cette observation confirme donc la présence d'amas lacunaires mis en évidence par les observations d'EXAFS. Bien que la stabilisation et la recombinaison des lacunes avec des atomes interstitiels ou de l'He paraissent énergétiquement plus favorable que la migration et l'agglomération des lacunes, les

analyses par SAP et XAFS montrent que ce dernier phénomène a lieu. Ce résultat inattendu peut être expliqué par le fait que la formation d'amas lacunaires peut être énergétiquement favorisée si l'amas contient des atomes d'He. En effet, il a été montré dans le tungstène que plus l'amas lacunaire contient d'He, plus l'incorporation d'une nouvelle lacune est énergétiquement favorable [157].

I.3. Effet de l'auto-irradiation à l'échelle structurale : conclusion

L'effet de l'auto-irradiation à l'échelle structurale a été étudié sur des échantillons $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm x}$ présentant des doses intégrées égales à 0,03 et 0,28 dpa. Les analyses par DRX et par XAFS ont mis en évidence l'augmentation des distances interatomiques et du paramètre de maille sous l'effet de l'auto-irradiation. Cette expansion de la maille cristalline peut être expliquée par un effet balistique due à l'émission de particules énergétiques lors de la décroissance α . L'oxydation des échantillons a été écartée car aucune variation des fractions molaires n'a été observée par XAFS. De plus, les analyses par XAFS et SAP ont mis en évidence la présence de défauts avec un large volume ouvert assimilable à des amas lacunaires. Des analyses complémentaires par MET et par SAP seraient intéressantes pour étudier la formation de ces amas et suivre l'évolution de leur concentration avec la dose intégrée.

II. Effet de l'auto-irradiation à l'échelle macroscopique

Comme il a été vu au Chapitre I, l'auto-irradiation conduit à des modifications importantes à l'échelle macroscopique telles que le gonflement des pastilles. Lors de l'irradiation, ce phénomène est exacerbé par le relâchement gazeux de PF et d'He sous l'effet du flux neutronique et de l'activité α [70-73]. Les gaz produits migrent dans le matériau et forment des bulles [158] qui favorisent le gonflement macroscopique de la pastille. Afin d'éviter une éventuelle interaction entre le combustible et la gaine, il est donc nécessaire de favoriser le relâchement des espèces gazeuses par le biais de microstructures présentant un réseau de porosités ouvertes interconnectées. Dans ce contexte, un nouveau type de matériau à porosité contrôlée a été développé à partir d'un procédé de fabrication adapté.

II.1. Matériaux $U_{1-y}Am_yO_{2+x}$ ($y = 0,10 ; 0,15$) à porosité contrôlée

II.1.1. Procédé de fabrication

Les composés à porosité contrôlée ont été fabriqués selon un procédé breveté par le LEMA [159] et présenté à la Figure 85. Un premier mélange est préparé par broyage des poudres d' UO_2 et d' AmO_2 dans le broyeur oscillant Retsch MM200 pendant 30 minutes à une fréquence de 15 Hz. Un second mélange composé d' AmO_2 et d' U_3O_8 est préparé dans les mêmes conditions. L' U_3O_8 est employé comme agent porogène car la réduction de l' U_3O_8 en UO_2 s'accompagne d'une diminution de volume de 36% assurant ainsi la formation de porosité (Chapitre I). De plus, ce porogène inorganique est parfaitement stable sous irradiation contrairement aux porogènes organiques trop sensibles à la radiolyse. L' U_3O_8 est obtenu par oxydation de l' UO_2 lors d'un traitement thermique à 1073K pendant quatre heures sous air et présente une pureté égale à $0,843 \pm 0,009 \text{ g}_{\text{métal}}/\text{g}_{\text{poudre}}$ par analyse TIMS. Le deuxième mélange $AmO_2-U_3O_8$ est pressé uniaxialement à 400 MPa et les pastilles sont concassées. La poudre est ensuite tamisée afin de sélectionner des particules dont la taille est comprise entre 100 μm et 250 μm . Celles qui ne respectent pas ce critère subissent un nouveau cycle de pressage, concassage et tamisage. Cette étape de granulation permet de sélectionner les agglomérats dont la particularité est de présenter un retrait très important lors du frittage, ce qui conduit à la formation de pores de grande taille, stables en température et majoritairement interconnectés. Le mélange final est réalisé à partir des deux préparations précédentes dans un broyeur oscillant Retsch MM200 afin de ne pas détruire les agglomérats formés pendant 20 minutes à 10 Hz sans bille de broyage. Les pastilles sont mises en forme par pressage uniaxial à 400 MPa à l'aide d'une matrice tri-coquilles et frittées en conditions réductrices à haute température (2023K pendant 4h sous Ar-4% H_2).

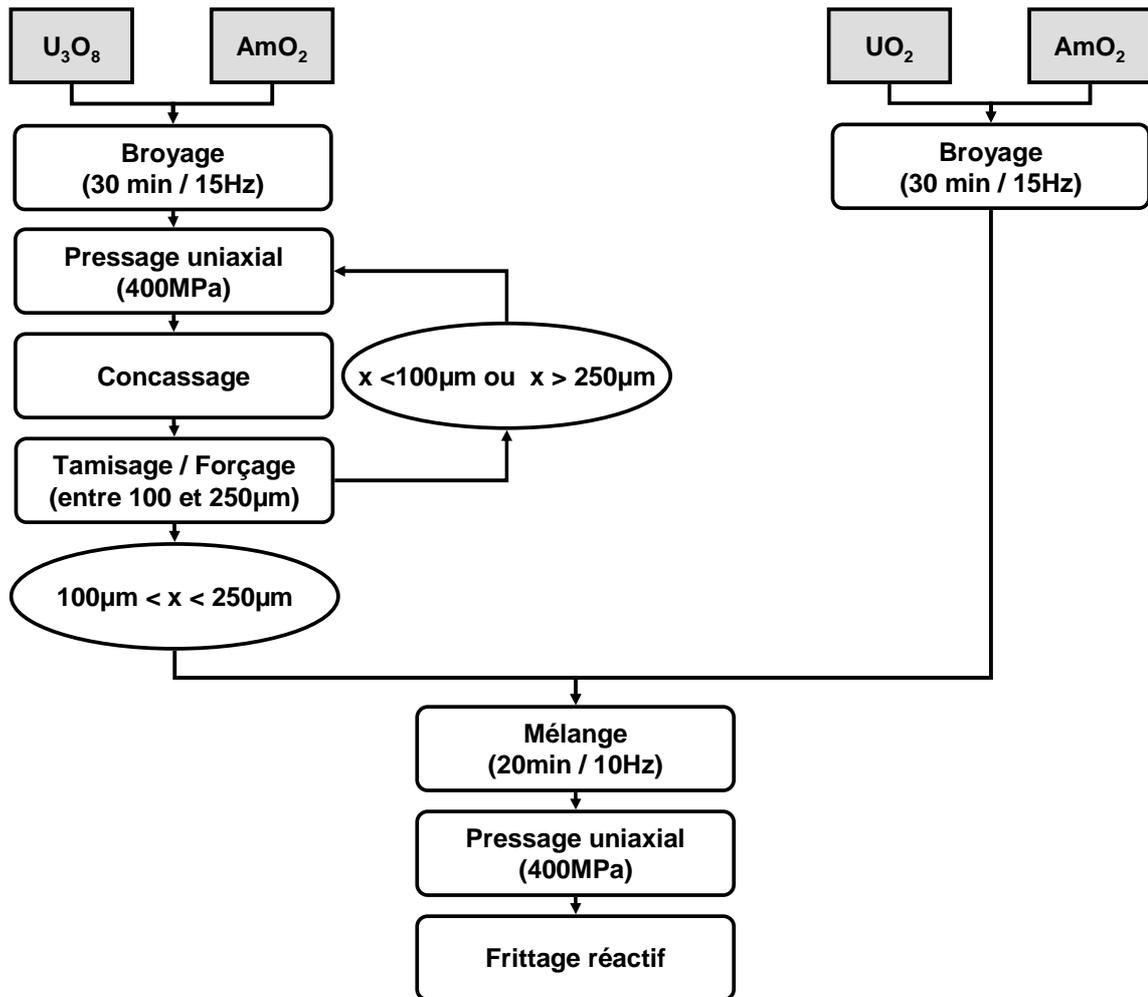


Figure 85 : procédé de fabrication des composés à porosité contrôlée.

II.1.2. Caractéristiques des pastilles

Les caractéristiques principales des pastilles sont reportées dans le Tableau 47. Les matériaux à porosité contrôlée ne présentent pas de fissure après inspection visuelle et sont de morphologie conique comme l'indiquent les profils de la Figure 86. Les échantillons $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm x}$ et $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm x}$ ont respectivement des masses volumiques égales à $9,12 (5) \text{ g.cm}^{-3}$ et de $9,31 (5) \text{ g.cm}^{-3}$. Les pertes de masse sont plus importantes que celles observées pour les composés à microstructure dense, ce qui peut être expliqué par la réduction d' U_3O_8 en UO_2 . Les résultats des analyses TIMS, présentés dans le Tableau 48, indiquent qu'il n'y a pas eu de perte significative d'Am pendant le frittage.

Tableau 47 : caractéristiques des matériaux à porosité contrôlée frittés en conditions réductrices à haute température.

Composition	Variation masse (%)	Retrait axial (%)	Retrait diamétral (%)	Masse volumique (g.cm ⁻³)
U _{0,90} Am _{0,10} O _{2±x}	-4,8	-18,0	-15,9	9,12 (5)
U _{0,85} Am _{0,15} O _{2±x}	-4,0	-16,9	-15,6	9,31 (5)

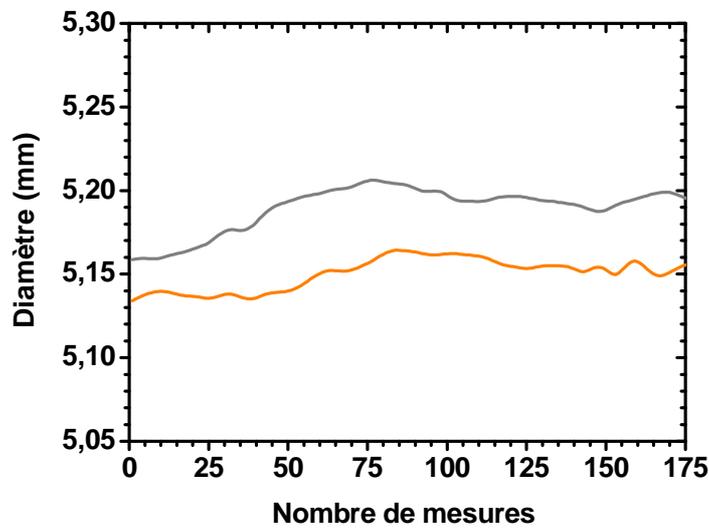


Figure 86: profils des pastilles U_{0,90}Am_{0,10}O_{2±x} (—) et U_{0,85}Am_{0,15}O_{2±x} (—) à porosité contrôlée frittées en conditions réductrices.

Tableau 48: teneurs en Am des matériaux à porosité contrôlée mesurées avant et après frittage par analyse TIMS.

Echantillon	U _{0,90} Am _{0,10} O _{2±x}	U _{0,85} Am _{0,15} O _{2±x}
% Am avant frittage	9,6 ± 0,3	15,9 ± 0,3
% Am après frittage	9,8 ± 0,3	16,1 ± 0,3

II.1.3. Microscopie optique

Les micrographies optiques des matériaux à porosité contrôlée $U_{1-y}Am_yO_{2\pm x}$ ($y = 0,10 ; 0,15$), présentées à la Figure 87, mettent en évidence la présence de canaux de porosité issus de la réduction des grains d' U_3O_8 et d'un frittage préférentiel homothétique des agglomérats d' U_3O_8 . En outre, le départ d'oxygène lors de la réduction d' U_3O_8 en UO_2 permet également de favoriser la création de porosités ouvertes majoritairement interconnectées, ce qui constitue la microstructure visée pour faciliter le relâchement de l'He et des PF lors de l'irradiation.

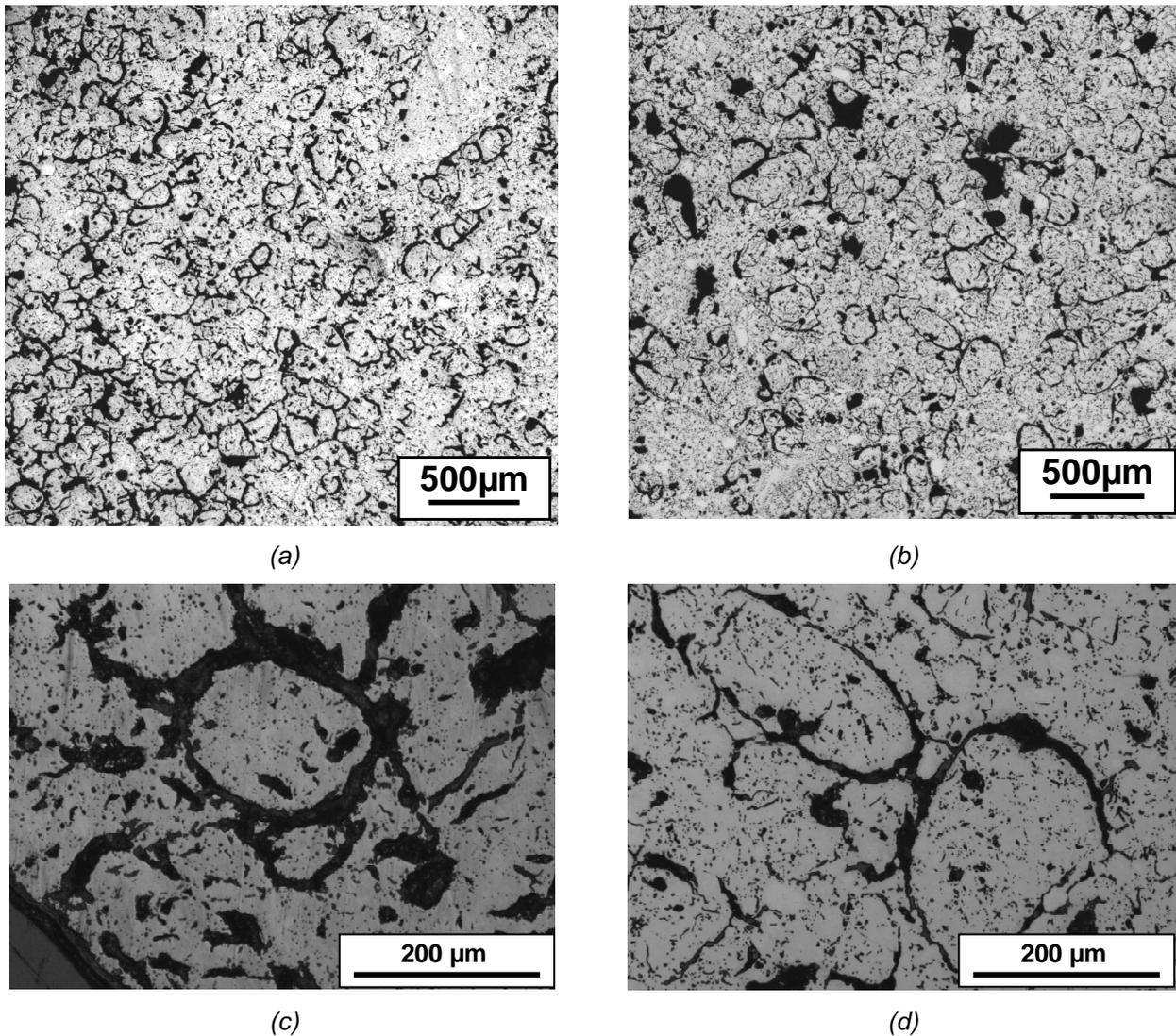


Figure 87 : micrographies optiques des matériaux à porosité contrôlée $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm x}$ (a,c) et $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm x}$ (b,d).

II.1.4. Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes de la Figure 88 des échantillons à porosité contrôlée $U_{1-y}Am_yO_{2\pm x}$ ($y = 0,10 ; 0,15$) ne révèlent aucun pic provenant des phases d' Am_2O_3 , AmO_2 , UO_2 et U_3O_8 . Ceci met en évidence que des matériaux monophasés de structure fluorine (F m-3m) sont obtenus et confirme la réduction totale d' U_3O_8 en UO_2 . Comme le montre le Tableau 49, les paramètres de maille des composés à porosité contrôlée diminuent avec l'augmentation de la teneur en Am, tout comme les matériaux à microstructure dense présentés dans le Chapitre IV.

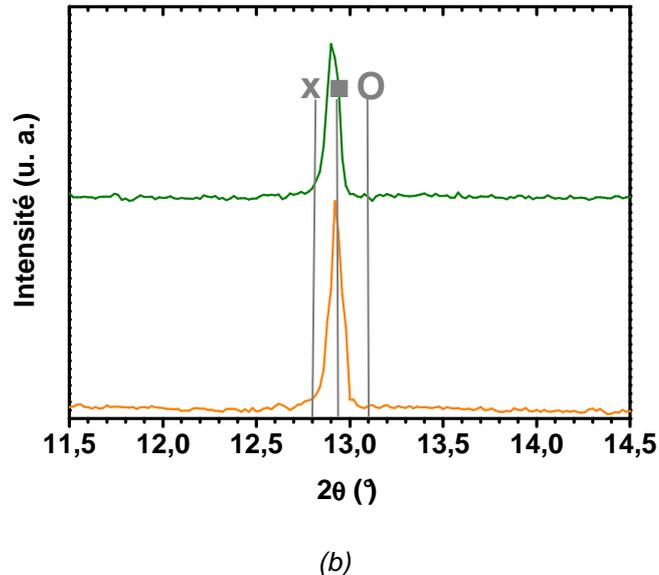
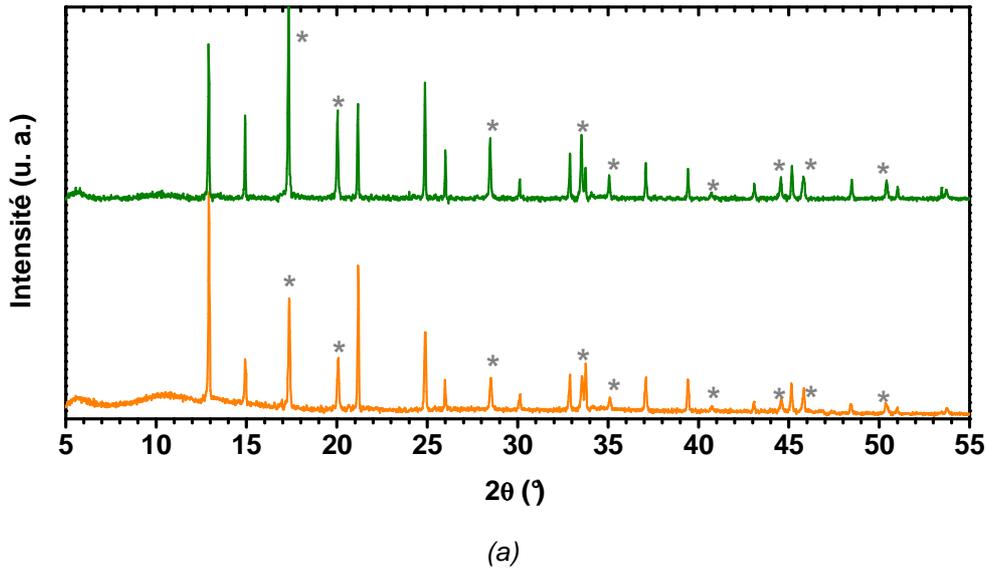


Figure 88 : diffractogrammes des matériaux à porosité contrôlée $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm x}$ (—) et $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm x}$ (—) de (a) 5 à 55° et de (b) 11,5 à 14,5° (x : Am_2O_3 , ■ : $UO_{2,16}$, ○ : AmO_2 ; * : or).

Tableau 49 : paramètres de maille des matériaux à porosité contrôlée $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm x}$ et $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm x}$.

Composition	Phase	Groupe d'espace	Paramètre de maille (Å)	R-Bragg	χ^2
$U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm x}$	Fluorine	F m-3m	5,467 (1)	1,98	2,67
$U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm x}$	Fluorine	F m-3m	5,463 (1)	1,51	2,49

II.2. Gonflement macroscopique

La stabilité géométrique à température ambiante des combustibles $U_{1-y}Am_yO_{2\pm x}$ ($y = 0,10 ; 0,15$) sous l'effet de l'auto-irradiation a été étudiée afin de tenter de prédire le gonflement des pastilles pendant leur stockage avant leur mise en gaine. Ce travail a été mené pour deux compositions en Am (10 et 15%) et deux types de microstructures (dense et à porosité contrôlée). Les quatre pastilles ayant fait l'objet de mesures par métrologie laser pendant une période de deux ans sont présentées dans le Tableau 50. Une différence significative en termes de taux de porosité ouverte et de masse volumique est observée entre les deux microstructures considérées. Il est important de noter que des matériaux à porosité contrôlée et à microstructure dense ont été fabriqués dans le cadre du programme d'irradiations expérimentales MARIOS afin d'étudier notamment l'influence de la porosité sur le relâchement de l'He lors de l'irradiation [120].

Tableau 50 : masses volumiques et porosités ouvertes des matériaux $U_{1-y}Am_yO_{2\pm x}$ ($y = 0,10 ; 0,15$) à microstructure dense et à porosité contrôlée (n.m. : non mesuré).

Composition	Microstructure	Masse volumique (g.cm ⁻³)	Porosité ouverte (%)
$U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm x}$	Dense	10,46 (5)	n.m.
	Porosité contrôlée	9,12 (5)	n.m.
$U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm x}$	Dense	10,14 (5)	2,4 (3)
	Porosité contrôlée	9,31 (5)	9,2 (3)

II.2.1. Points expérimentaux et lois de gonflement

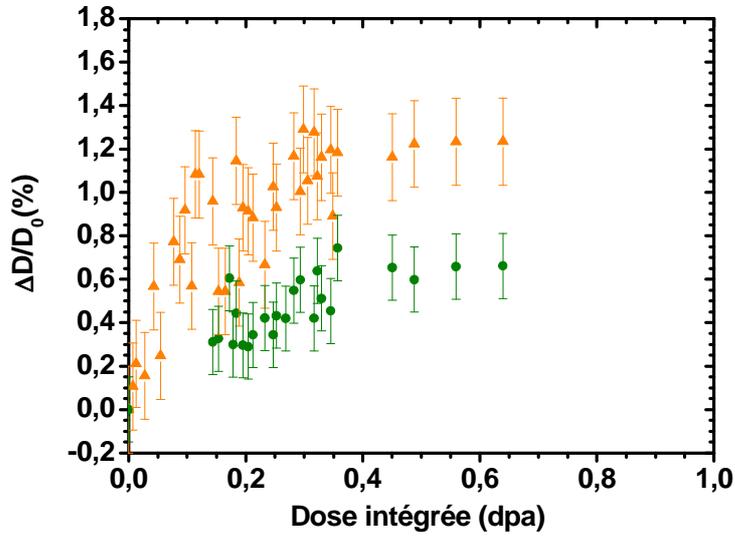
Les points expérimentaux de la variation de diamètre $\Delta D/D_0$ des échantillons $U_{1-y}Am_yO_{2\pm x}$ ($y = 0,10 ; 0,15$) à microstructure dense et à porosité contrôlée en fonction de la dose intégrée sont présentés à la Figure 89. Pour les quatre pastilles étudiées, les points expérimentaux mettent clairement en évidence une augmentation du diamètre des pastilles, ce qui indique la présence d'un gonflement macroscopique quelles que soient la microstructure et la teneur en Am considérées. D'après la Figure 89, ce phénomène a lieu en trois étapes :

- une augmentation rapide du diamètre après le frittage ;
- une diminution de la pente ;
- une stabilisation du diamètre à une valeur maximum.

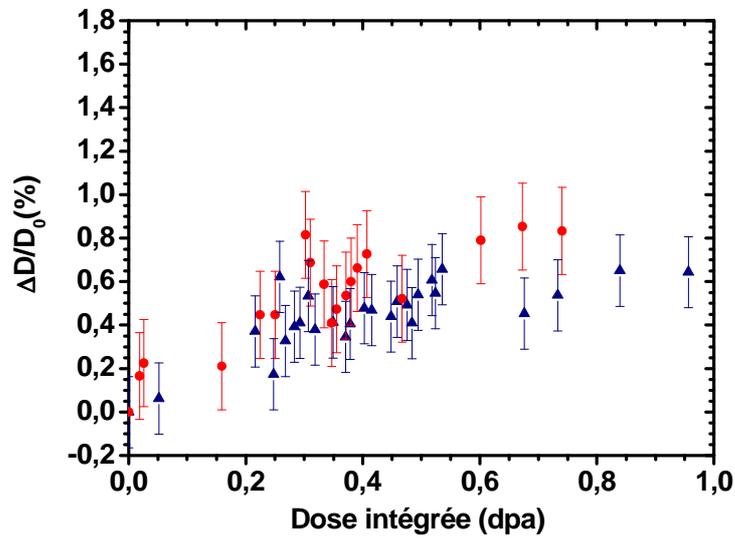
Aucune donnée n'étant été actuellement publiée sur le gonflement macroscopique des composés $U_{1-y}Am_yO_{2\pm x}$ à température ambiante, la variation du diamètre est décrite selon la relation exponentielle couramment adoptée pour l'expansion du paramètre de maille [60-65] :

$$\frac{\Delta D}{D_0} = A \cdot (1 - e^{-B \cdot \alpha}) \quad (30)$$

où A et B sont des constantes ajustées à partir des données expérimentales, α est la dose intégrée en dpa. A et B correspondent respectivement à la variation de diamètre de la pastille lors de la stabilisation et à une constante proportionnelle à la cinétique de l'expansion. La Figure 90 présente les ajustements selon l'équation (30) de la variation de diamètre des échantillons étudiés en fonction de la dose α intégrée. Les valeurs des constantes A et B sont reportées dans le Tableau 51.



(a)

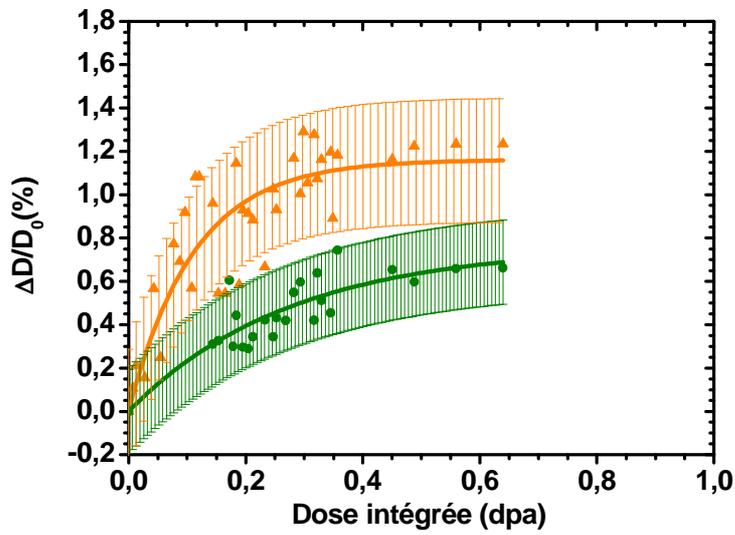


(b)

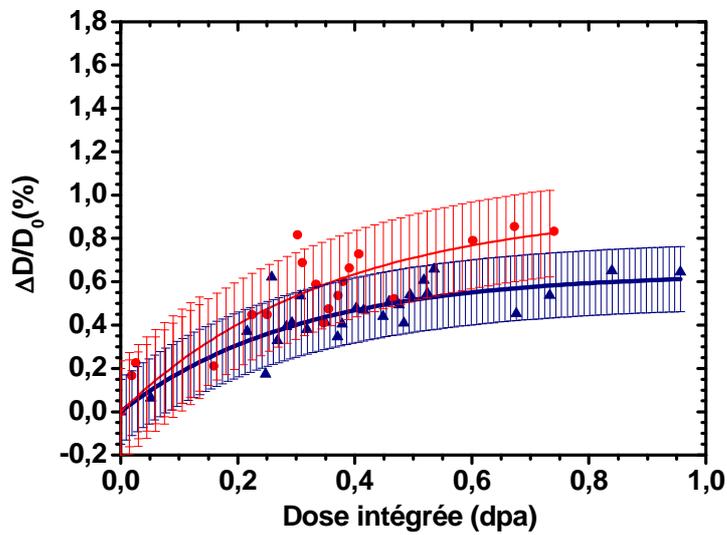
Figure 89 : points expérimentaux de la variation de diamètre en fonction de la dose α intégrée

(a : $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm x}$ à microstructure (▲) dense et à (●) porosité contrôlée ;

b : $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm x}$ à microstructure (▲) dense et à (●) porosité contrôlée).



(a)



(b)

Figure 90 : ajustements de la variation de diamètre en fonction de la dose α intégrée
 (a : $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm x}$ à microstructure (\blacktriangle) dense et à (\bullet) porosité contrôlée ;
 b : $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm x}$ à microstructure (\blacktriangle) dense et à (\bullet) porosité contrôlée).

Tableau 51 : constantes A et B de la relation $\frac{\Delta D}{D_0} = A \cdot (1 - e^{-B \cdot \alpha})$ décrivant la variation du diamètre $\Delta D/D_0$ en fonction de la dose α (dpa).

Composition	Microstructure	A	B
$U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm x}$	Dense	1,2 (1)	8,9 (1)
	Porosité contrôlée	0,7 (1)	3,6 (1)
$U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm x}$	Dense	0,6 (1)	3,3 (1)
	Porosité contrôlée	0,9 (1)	2,8 (1)

Comme le montrent la Figure 90 et les valeurs de A du Tableau 51, une expansion du diamètre des pastilles de 1,2% est atteinte à 0,3 dpa dans le cas des composés $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm x}$ denses alors que l'augmentation est de 0,6% pour ceux à porosité contrôlée. Pour ces derniers, aucun palier de stabilisation n'est observé pour une dose intégrée égale à 0,65 dpa. Cette cinétique plus lente du gonflement est traduite par la variation de la constante B qui est 2,5 fois plus faible pour l'échantillon dont la porosité est majoritairement interconnectée. Le phénomène de gonflement macroscopique est donc plus important pour les matériaux $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm x}$ à microstructure dense que ceux à porosité contrôlée. Par contre, cette différence est moins marquée dans le cas des échantillons $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm x}$ puisque les variations de diamètre des pastilles ne sont pas significativement différentes compte tenu de l'incertitude des mesures.

II.2.2. Discussion

Dans la mesure où ni gain de masse ni changement de valence avec l'augmentation de la dose n'a été constaté, le gonflement macroscopique pour les deux teneurs en Am et les deux microstructures est donc uniquement imputable à l'auto-irradiation. Compte-tenu de la nature de ce phénomène, les variations de diamètre peuvent résulter de plusieurs composantes telles que la présence de défauts ponctuels et étendus ainsi que la formation d'He au sein du matériau.

En effet, comme nous l'avons vu au paragraphe I, l'auto-irradiation induit des modifications à l'échelle structurale telle que l'augmentation du paramètre de maille et des distances interatomiques, ce qui peut s'expliquer par la formation de défauts ponctuels et étendus. Cette expansion de la maille conduit finalement au gonflement macroscopique. Takano *et al.* [68] ont observé que les variations de paramètre de maille et de diamètre de la pastille pouvaient être exprimées selon la même relation exponentielle pour des composés $Pu_{0,95}Cm_{0,05}O_2$. En revanche, il a été montré dans ce travail que l'augmentation du paramètre de maille d' $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm x}$ (0,15 (5) %) est inférieure à celle du diamètre (0,5 (2) %) pour une dose intégrée de 0,28 dpa (Figure 90). Il y a donc une composante additionnelle expliquant le gonflement macroscopique sous l'effet de l'auto-irradiation.

Le composé $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2+x}$ à microstructure dense présente la variation finale de diamètre et la cinétique de gonflement qui sont les plus importantes. Ce matériau a une masse volumique de $10,46 (5) \text{ g.cm}^{-3}$ alors que celles des autres échantillons sont inférieures à $10,14 (5) \text{ g.cm}^{-3}$. Malgré le manque de mesures de taux de porosité ouverte, il peut être supposé que celui-ci comporte une porosité qui est majoritairement fermée contrairement aux autres matériaux. Lors de l'irradiation, l'He s'accumule dans ces pores fermés sans pouvoir être évacué, ce qui favorise le gonflement macroscopique [153]. Cependant à température ambiante, l'augmentation du diamètre de la pastille ne peut pas s'expliquer par l'accumulation de l'He dans les pores fermés car la diffusion de l'He est très lente à température ambiante [160]. Energétiquement, il semble que l'He se recombine préférentiellement avec des lacunes et les stabilise. Ces défauts ponctuels ainsi stabilisés peuvent former des amas lacunaires ce qui est corrélé avec les analyses par SAP et XAFS qui ont mis en évidence la présence de défauts ayant un volume ouvert important et attribuables à des amas de lacunes. Or, une grande concentration de lacunes stabilisées par de l'He et pouvant migrer peut mener au gonflement macroscopique du matériau [161].

Dans l'hypothèse où il y aurait formation de dislocations et même de boucles de dislocation, ces amas lacunaires pourraient bloquer leurs migrations et empêcher la relaxation de contrainte engendrant ainsi le gonflement macroscopique.

II.3. Effet de l'auto-irradiation à l'échelle macroscopique : conclusion

Un nouveau type de microstructure a été développé à partir d'un procédé dédié afin de favoriser le relâchement des PF et de l'He et de limiter le gonflement de la pastille lors de l'irradiation. Les analyses par DRX et par microscopie optique révèlent que des composés monophasés de structure fluorine ont été obtenus et que la réduction d' U_3O_8 en UO_2 lors du frittage conduit à la formation d'un réseau de porosités ouvertes interconnectées. La stabilité géométrique sous l'effet de l'auto-irradiation a été étudiée par métrologie laser. Pour les deux teneurs en Am (10 et 15%) et les deux microstructures considérées, une variation de diamètre comprise entre 0,5 (2) % et 1,2 (2) % est observée. Cette expansion, qui n'est pas due à l'oxydation des pastilles lors du stockage, peut être expliquée par l'augmentation du volume de la maille cristalline sous l'effet de l'auto-irradiation et la présence d'amas lacunaires au sein de la microstructure.

III. Conclusion du chapitre V

Compte-tenu de l'activité α élevée de l'Am, l'effet de l'auto-irradiation a été étudié aux échelles structurale et macroscopique. Les analyses par DRX et par XAFS ont montré que la solution solide $U_{1-y}Am_yO_{2\pm x}$ ($y = 0,10 ; 0,15$) conserve une structure fluorine quelle que soit la dose α intégrée. Cependant, une augmentation des distances interatomiques en accord avec l'expansion du paramètre de maille est observée. Ces variations structurales sont imputables à l'effet balistique des particules émises lors de l'auto-irradiation. En outre, les analyses par XAFS ont montré la présence d'amas lacunaires au sein du matériau. Ce résultat a été confirmée par SAP. Cette étude a également permis de démontrer la faisabilité de cette technique avec des matériaux chargés en Am et de déterminer le temps de vie de réseau d' $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm x}$. Des mesures supplémentaires avec des composés présentant une dose intégrée plus importante seraient intéressantes pour suivre l'évolution de la concentration de ces amas et de confirmer que ceux-ci sont créés par l'auto-irradiation.

L'effet de l'auto-irradiation a également été étudié à l'échelle macroscopique avec des échantillons de composition $U_{1-y}Am_yO_{2\pm x}$ ($y = 0,10 ; 0,15$) à microstructure dense et à porosité contrôlée. Ce type de microstructure vise à favoriser le relâchement des PF et de l'He *via* un réseau de porosités ouvertes interconnectées. A cet effet, un procédé de fabrication adapté a été développé. Les variations de diamètre des pastilles de combustible ont donc été suivies en fonction de la dose intégrée à température ambiante par métrologie laser. Un gonflement macroscopique a été observé quelles que soient la teneur en Am et la microstructure considérées. Etant donné que le XAFS a montré qu'aucune oxydation n'avait eu lieu, le gonflement résulte donc uniquement de l'auto-irradiation. Cependant, plusieurs composantes peuvent être distinguées. En premier lieu, l'émission de particules énergétiques conduit à l'expansion de la maille et plus largement à l'augmentation du diamètre de la pastille. De plus, la présence de lacunes et de défauts ayant un volume ouvert très important assimilable à des amas lacunaires a été mise en évidence par XAFS et SAP. Certaines simulations montrent que ces lacunes peuvent être stabilisées par de l'He et qu'une grande concentration de lacunes stabilisées suivie de leur migration est une condition nécessaire pour aboutir au gonflement du matériau. Le gonflement macroscopique peut aussi être expliqué par la présence de boucles de dislocation qui ne peuvent être évacuées à cause de ces amas lacunaires. Ceci favorise l'accumulation de contraintes mécaniques dans le matériau.

Il serait donc intéressant de procéder à des études de MET pour confirmer le rôle de la stabilisation par l'He des lacunes et de leur migration sur le gonflement macroscopique. Pour des doses intégrées plus élevées, les analyses par MET permettraient d'étudier l'éventuelle formation de bulles d'He à température ambiante. Cette étude présente un réel intérêt pour le combustible nucléaire. Des expériences supplémentaires de XAFS avec des échantillons $U_{1-y}Am_yO_{2\pm x}$

($y = 0,10 ; 0,15$) présentant des doses intégrées plus importantes permettraient aussi d'étudier plus finement la stabilité de la structure fluorine sous auto-irradiation, et ainsi de comprendre l'accommodation de la structure vis-à-vis de l'irradiation.

CONCLUSION

La gestion des déchets nucléaires tels que les AM constitue un enjeu environnemental et énergétique très important. Parmi les axes de recherche définis dans le cadre de la loi de juin 2006, la transmutation vise à convertir un élément à vie longue en radioélément à vie plus courte. Le recyclage en mode hétérogène est actuellement une des voies privilégiées consistant à séparer les AM du combustible usé et à les concentrer dans des assemblages dédiés appelés couvertures. Dans cette perspective, les matériaux de type $U_{1-y}Am_yO_{2\pm x}$ semblent particulièrement intéressants. Cependant, la fabrication de tels composés est relativement complexe en raison de leurs propriétés thermodynamiques particulières et des contraintes imposées par l'activité α élevée de l'Am.

Un contrôle précis de l'atmosphère de frittage est requis pour éviter la sublimation de l'Am et assurer l'homogénéité des matériaux formés. Une première étape vers cette maîtrise est de développer un modèle décrivant le comportement thermodynamique de la solution solide afin d'établir les conditions optimales de frittage des composés $U_{1-y}Am_yO_{2\pm x}$. C'est pour cette raison que des expériences de XAFS ont été réalisées sur des matériaux frittés à différents potentiels d'oxygène afin d'acquies des points supplémentaires de composition-température- $\Delta \bar{G}_{O_2}$. Ces données additionnelles ont été utilisées pour affiner le modèle thermodynamique en complément de celles déjà disponibles dans la littérature. Notre description [151] est basée sur l'approche de Lindemer et Besmann dans laquelle des pôles d'U et d'Am en interaction entre eux ont été définis en accord avec les diagrammes de phases Am-O et U-O. Les pôles $\langle U_{1/3} \rangle$, $\langle UO_2 \rangle$, $\langle U_3O_7 \rangle$ et $\langle U_4O_9 \rangle$ ont été considérés pour décrire l'écart à la stœchiométrie de la solution solide $UO_{2\pm x}$. Dans le cas de l'Am, les pôles $\langle Am_{5/4}O_2 \rangle$ et $\langle AmO_2 \rangle$ ont été pris en compte pour traduire la sousstœchiométrie de l'Am. De plus, le pôle $\langle U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3} \rangle$ a été considéré pour donner plus de poids à l'Am autour de la stœchiométrie. Une méthode algorithmique a été utilisée pour ajuster les valeurs des termes d'interaction et de l'énergie libre standard de formation du pôle $\langle U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3} \rangle$ pour chaque température. Ces termes ont été ajustées à partir des données sur des matériaux $U_{0,50}Am_{0,50}O_{2\pm x}$ disponibles dans la littérature et celles acquies par XAFS sur des composés $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm x}$. Les courbes de potentiel d'oxygène des solutions solides $U_{1-y}Am_yO_{2\pm x}$ ($y = 0,10 ; 0,15$) ont finalement été établies, ce qui permet d'évaluer le rapport O/M pour des conditions de frittage données. Il a été montré qu'il existe un bon accord entre les points modélisés et ceux acquies par XAFS sur des matériaux $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm x}$ frittés en conditions surstœchiométriques et en conditions réductrices. Cette modélisation thermodynamique [151] constitue donc une première étape vers la maîtrise du rapport O/M. En perspective de cette

approche théorique, il serait intéressant d'acquérir des points expérimentaux complémentaires pour valider le modèle. De plus, cela permettrait d'écrire l'expression des termes d'interaction en fonction de la température afin de généraliser le modèle et de le relier à une base de données commune à l'ensemble du domaine de température.

En parallèle de cette étude théorique, une approche expérimentale a été entreprise afin d'étudier l'influence des conditions de frittage. Pour cela, les composés $U_{1-y}Am_yO_{2\pm x}$ ont été fabriqués en cellules blindées par un procédé en deux étapes : mise en forme par pressage uniaxial et frittage réactif entre AmO_2 et UO_2 . A partir de notre description thermodynamique et de la littérature, deux conditions de frittage ont été définies : en conditions surstoéchiométriques à basse température [120] et en conditions réductrices à haute température [132].

Les matériaux $U_{1-y}Am_yO_{2\pm x}$ ($y = 0,10 ; 0,20 ; 0,30$) obtenus à 1273, 1373, 1473 et 1573 K en conditions surstoéchiométriques ont des masses volumiques faibles et des formes irrégulières. Les analyses par DRX ont montré que les composés sont multiphasés et que la formation de la solution solide débute pour des températures inférieures à 1573 K. Bien que les mécanismes de diffusion et de densification d' $UO_{2\pm x}$ soient exacerbés pour les potentiels d'oxygène élevés, ce type de comportement n'est pas observé pour les matériaux $U_{1-y}Am_yO_{2\pm x}$, ce qui indique que la présence d'Am modifie le comportement au frittage. De plus, les analyses par XAFS ont montré que la totalité de l'Am(+IV) est réduite en Am(+III) malgré les potentiels d'oxygène élevés. A partir de ces différents résultats, il peut être supposé qu'il y a une compétition entre la réduction de l'Am, la formation de la solution solide et la densification. L'énergie est consommée par la réduction de l'Am et la formation de la solution solide au dépend de la densification. Des analyses par dilatométrie et ATG permettraient d'identifier clairement l'influence de l'Am dans ces phénomènes. Finalement, les conditions surstoéchiométriques à basse température ne semblent actuellement pas appropriées pour la fabrication des combustibles chargés en Am et une poursuite des investigations est nécessaire.

Dans le cas des conditions réductrices à haute température, les matériaux obtenus sont de formes régulières et de masses volumiques élevées. Les analyses par XAFS et DRX ont mis en évidence que des solutions solides pures de type fluorine sont obtenus quels que soient le pourcentage d'Am et le potentiel d'oxygène étudiés. De manière générale, le frittage en conditions réductrices est plus adapté que le frittage en conditions surstoéchiométriques pour la fabrication de couvertures chargées en Am. Pour des échantillons frittés à -520 kJ.mol^{-1} , la masse volumique diminue avec la teneur en Am, ce qui conduit à des échantillons plus poreux. Ceci peut s'expliquer par les différences de coefficient de diffusion de l'U et de l'Am qui entraînent la formation d'une porosité intergranulaire. L'effet du potentiel d'oxygène a aussi été étudié sur des matériaux $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm x}$. Il a été montré que la masse volumique augmente avec le potentiel d'oxygène, ce qui est en accord avec les micrographies optiques qui indiquent que des matériaux présentant un

réseau de porosités important et réparti de façon hétérogène sont obtenus pour des potentiels d'oxygène très faibles. En outre, il a été montré par XAFS que la réduction totale d'Am(+IV) en Am(+III) et l'oxydation partielle d'U(+IV) en U(+V) ont lieu lors du frittage [162]. Étant donné les faibles valeurs de potentiels d'oxygène d'UO₂, la présence d'U(+V) constitue un résultat inattendu qui est cependant prédit par le modèle thermodynamique développé dans ce travail. Pour des potentiels d'oxygène compris entre -520 et -450 kJ.mol⁻¹, des solutions solides de type $U_{1-2y}^{4+}U_y^{5+}Am_y^{3+}O_2^-$ sont obtenues. Deux mécanismes de formation de la solution solide sont proposés. Le premier fait intervenir la diffusion de l'Am(+IV) dans la maille fluorine UO₂ suivi d'un transfert électronique entre les espèces U(+IV) et Am(+IV). Le deuxième mécanisme, plus probable, est basé sur la réduction de l'Am(+IV) en Am(+III) qui s'accompagne de la diffusion de l'Am(+III) dans la structure fluorine, conduisant finalement à l'oxydation de l'U(+IV) en U(+V) pour assurer l'électroneutralité de la structure. Des études complémentaires par ATG et DRX haute température sont nécessaires pour déterminer si la réduction de l'Am a lieu avant la formation de la solution solide et ainsi valider l'un des deux mécanismes ci-dessus. Pour des potentiels d'oxygène supérieurs à -450 kJ.mol⁻¹, la fraction molaire d'U(+V) étant supérieure à celle d'Am(+III), il a été mis en évidence que l'oxydation partielle d'U(+IV) en U(+V) est aussi imputable à cette atmosphère plus oxydante.

Enfin, compte tenu de l'activité α élevée de l'Am, l'effet de l'auto-irradiation à température ambiante a été étudié aux échelles structurale et macroscopique afin de comprendre le comportement des matériaux $U_{1-y}Am_yO_{2\pm x}$ [154], [163].

À l'échelle structurale, les analyses par DRX et par XAFS sur des échantillons $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm x}$ ont montré que la structure fluorine est conservée quelle que soit la dose α intégrée. Cependant, une expansion des distances interatomiques à courte distance, accompagnée d'une augmentation du paramètre de maille à plus longue distance, est observée. De plus, les analyses par XAFS et SAP ont montré la présence d'amas lacunaires dans le matériau. Des mesures supplémentaires par SAP sur des composés présentant une dose intégrée moins importante seraient intéressantes pour comprendre les mécanismes de formation de ces défauts.

À l'échelle macroscopique, la stabilité des matériaux $U_{1-y}Am_yO_{2\pm x}$ ($y = 0,10 ; 0,15$) a été étudiée pour deux types de microstructures : dense et à porosité contrôlée. Cette dernière vise à limiter le gonflement macroscopique des pastilles sous l'effet du relâchement des PF et de l'He lors de l'irradiation. À cet effet, un procédé de fabrication adapté a été développé pour assurer l'élaboration de matériaux présentant un réseau de porosités ouvertes interconnectées [159]. Les mesures par métrologie laser ont montré qu'un gonflement macroscopique est observé quelles que soient la teneur en Am et la microstructure considérées. L'oxydation du matériau pendant son

stockage n'est pas à l'origine de ce phénomène car les résultats de XANES ont montré que les fractions molaires des espèces cationiques sont identiques pour toutes les doses α intégrées. Le gonflement peut être expliqué par l'émission du noyau de recul qui entraîne l'expansion de la maille et celle du diamètre de la pastille à l'échelle macroscopique. De plus, la variation du paramètre de maille est inférieure à celle du diamètre, ce qui indique la création de vide dans le matériau. Ceci est en accord avec la présence d'amas lacunaires mis en évidence par XAFS et SAP qui peuvent mener au gonflement du matériau si ceux-ci sont stabilisés par de l'He suivie de leur migration.

Des analyses par MET seraient intéressantes pour confirmer le rôle de la stabilisation par l'He des lacunes et de leur migration sur le gonflement macroscopique. De plus, une telle étude sur des échantillons présentant des doses intégrées plus importantes permettrait d'étudier l'éventuelle formation de bulles d'He à température ambiante ; ce qui présenterait un réel intérêt pour le combustible nucléaire. Des expériences additionnelles de XAFS sur des composés présentant des doses intégrées plus importantes permettraient également d'étudier plus finement la stabilité de la structure fluorine sous auto-irradiation, et ainsi de comprendre l'accommodation de la structure vis-à-vis de l'irradiation.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] « Statistiques de l'énergie électrique en France », *www.edf.com*, 2010.
- [2] E. Bertel, « Cycle du combustible nucléaire », vol. 3560, 2008.
- [3] « Cycle simplifié actuel de combustible nucléaire en France », *www.cea.fr*.
- [4] Y. Guérin et J. Henckes, « Technologie et fabrication du combustible à base d'uranium », vol. 3620, 2008.
- [5] P. C. Dyck, « IAEA Bulletin », in *Management of Spent Fuel at Nuclear Power Plants*, 2009.
- [6] H. Anderson et L. B. Asprey, « Solvent extraction process for plutonium », 1960.
- [7] C. Lemaignan, *Science des matériaux pour le nucléaire*. Inc Netlibrary, 2004.
- [8] P. Dehaut, « Le combustible nucléaire et son état physico-chimique à la sortie des réacteurs », 2000.
- [9] S. Vaudez, « Fuel elaboration », 2008.
- [10] C. Bataille, « Loi n°91-1381 du 30 décembre 1991 relative aux recherches sur la gestion des déchets radioactifs », 1991.
- [11] « Loi n°2006-686 du 13 juin 2006 relative à la transparence et à la sécurité en matière nucléaire », 2006.
- [12] CEA, « LA R&D en France sur la séparation et la transmutation des radionucléides à vie longue », vol. 6211, ISBN 92-64-02297-X, 2006.
- [13] « GEN-4: GIF - About the GIF », <http://www.gen-4.org/GIF/About/index.htm>.
- [14] D. Warin et S. Pillon, « Combustibles et cibles pour la transmutation de déchets radioactifs HAVL », *Techniques de l'ingénieur - BN3645*, 2010.
- [15] CEA, « Les réacteurs à neutrons rapide à caloporteur gaz », vol. 55, 2007.
- [16] M. Delpech et J. P. Grouiller, « Recyclage des actinides mineurs en REP - voie homogène et hétérogène - monorecyclage et multirecyclage », 1997.
- [17] L. Buiron, « Etude de recyclage des AM en couvertures dans les RNR: concept CCAM », *GEDEPEON*, 2008.
- [18] G. Ivan Maldonado, J. Galloway, et H. Hernandez, « Recycling heterogeneous americium targets in a boiling water reactor », *Annals of Nuclear Energy*, vol. 37, n°. 2, p. 256-264, 2010.
- [19] R. Guillaumont, « Déchets radioactifs - Gestion par séparation-transmutation », *Techniques de l'ingénieur - BN3663*, 2010.
- [20] F. Desmoulière, « Americium target fabrication for transmutation experiments in the Phenix FNR: the ECRIX program », *Atalante: Rapport scientifique*, 2002.
- [21] Y. Croixmarie, « Elaboration de cibles d'incinération d'américium à Atalante - Etude dans le cadre de l'expérience ECRIX », 1998.
- [22] H. Yoshimochi, M. Nemoto, K. Mondo, S.-ichi Koyawa, et T. Namekawa, « Fabrication Technology for MOX Fuel Containing AmO₂ by an In-cell Remote Process », *Journal of Nuclear Science and Technology*, vol. 41, p. 850-856, 2004.
- [23] S. Grandjean, « TRU recycling: recent experiments and results for the conversion of MA into oxides », *Proceedings of GLOBAL 2009*, 2009.
- [24] S. Picart, « Preparation of MA targets and blankets by the mean of ionic exchange resin », *Proceedings of GLOBAL 2009*, 2009.

- [25] K. T. Pillai, V. N. Vaydia, et D. D. Sood, « Vibrocompaction studies for preparation of sphere-pac nuclear fuel pins », *Radiochemistry and radiation chemistry symposium*, 1986.
- [26] Y. Croixmarie, E. Abonneau, A. Fernandez, R. J. M. Konings, F. Desmoulière, et L. Donnet, « Fabrication of transmutation fuels and targets: the ECRIX and CAMIX-COCHIX experience », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 320, p. 11-17, 2003.
- [27] K. Richter, A. Fernandez, et J. Somers, « Infiltration of highly radioactive materials: a novel approach to the fabrication of targets for the transmutation and incineration of actinides », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 249, p. 121-127, 1997.
- [28] ISBN, « ADS and FR in advances nuclear fuel cycles - a comparative study », 2002.
- [29] S. Pillon, « Synthèse des études sur les combustibles et cibles de transmutation réalisées dans le cadre de la loi Bataille », *NT DEC/DIR 04-002*, 2004.
- [30] S. Pillon, S. Valin, N. Schmidt, et J. M. Esclaine, « Etude détaillée des scénarios de transmutation faisant appel aux technologies actuelles pour les réacteurs », 2003.
- [31] M. Delpech, « Synthèse sur les études et l'évaluation des ADS pour la transmutation des déchets HA-VL », 2005.
- [32] C. Chabert, « Multirecyclage homogène des actinides en REP MIX. Prise en compte de la production de californium dans les études scénarios », 2002.
- [33] S. Béjaoui, « Programme d'irradiations expérimentales pour les systèmes du futur et la transmutation des AM », 2008.
- [34] A. Jankowiak, « Programme pluriannuel de R&D sur l'élaboration et la caractérisation de cibles et combustibles contenant des actinides mineurs », *NT DTEC/SDTC/2008/13*, 2008.
- [35] R. Keim, « Gmelin handbuch der anorg chemi: uran system », vol. 55, 1997.
- [36] T. Ohmichi, S. Fukushima, A. Maeda, et H. Watanabe, « On the relation between lattice parameter and O/M ratio for uranium dioxide-trivalent rare earth oxide solid solution », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 102, n°. 1-2, p. 40-46, nov. 1981.
- [37] A. D. Murray et B. T. M. Willis, « A neutron diffraction study of anion clusters in nonstoichiometric uranium dioxide », *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 84, p. 52-57, 1990.
- [38] M. B. Belbeoch, C. Piekarski, et M. P. Perio, « Influence des dimensions cristallines sur la cinétique d'oxydation de UO_2 », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 3, p. 60-66, janv. 1961.
- [39] D. J. M. Bevan, I. E. Grey, et B. T. M. Willis, « The crystal structure of [beta]- U_4O_9 », *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 61, p. 1-7, 1986.
- [40] N. Keiji, « Phase transitions of U_4O_9 », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 51, p. 126-135, 1974.
- [41] B. O. Loopstra, « On the existence of [delta]- U_3O_8 ; a comment on papers by Karkhanavalla and George, and by Amirthalingam », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 29, n°. 3, p. 354-355, 1969.
- [42] C. Sari et E. Zamorani, « An investigation in the americium oxide system », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 37, n°. 3, p. 324-330, 1970.
- [43] E. H. P. Cordfunke et R. J. M. Konings, « Thermochemical data for reactor materials and fission products », 1990.
- [44] W. Zachariasen, vol. 2, p. 388-390, 1949.
- [45] S. Casalta, H. Matzke, et C. Prunier, « A thermodynamic properties study of the americium-oxygen system », *GLOBAL 95*, 1995.

- [46] T. D. Chikalla et L. Eyring, « Phase relationships in the americium-oxygen system », *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol. 30, n° 1, p. 133-145, 1968.
- [47] S. Casalta, « Etude des propriétés du système Am-O en vue de la transmutation l'Am241 en RNR », *Thèse*, 1996.
- [48] D. H. Templeton et C. H. Dauben, « Crystal Structures of Americium Compounds », vol. 75, p. 4560-4562, 1953.
- [49] A. Jankowiak, C. Maillard, et L. Donnet, « Structural study of $\text{Pu}_{1-x}\text{Am}_x\text{O}_2$ ($x = 0.2; 0.5; 0.8$) obtained by oxalate co-conversion », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 393, n° 1, p. 87-91, 2009.
- [50] D. H. Templeton et C. H. Dauben, « Crystal Structures of Americium Compounds1 », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 75, n° 18, p. 4560-4562, 1953.
- [51] Y. Akimoto, « A note on AmN and AmO », *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol. 29, n° 10, p. 2650-2652, 1967.
- [52] P. Vitorge, « Chimie des actinides », *Techniques de l'ingénieur*, vol. 3520, 1999.
- [53] R. D. Shannon, « Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides », *Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography*, vol. 32, n° 5, p. 751-767, 1976.
- [54] M. Kato et K. Konashi, « Lattice parameters of (U, Pu, Am, Np) O_{2-x} », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 385, n° 1, p. 117-121, 2009.
- [55] A. C. S. Sabioni, W. B. Ferraz, et F. Millot, « First study of uranium self-diffusion in UO_2 by SIMS », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 257, n° 2, p. 180-184, 1998.
- [56] H. Matzke, « On uranium self-diffusion in UO_2 and UO_{2+x} », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 30, n° 1-2, p. 26-35, 1969.
- [57] I. Sato, K. Tanaka, et T. Arima, « Diffusion behaviors of plutonium and americium in polycrystalline urania », *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 9, 2010.
- [58] R. C. Ewing, W. J. Weber, et F. W. Clinard, « Radiation effects in nuclear waste forms for high-level radioactive waste », *Progress in Nuclear Energy*, vol. 29, p. 63-127, 1995.
- [59] X. Deschanel et al., « Plutonium incorporation in phosphate and titanate ceramics for minor actinide containment », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 352, p. 233-240, 2006.
- [60] F. W. Clinard Jr., L. W. Hobbs, C. C. Land, D. E. Peterson, D. L. Rohr, et R. B. Roof, « Alpha decay self-irradiation damage in ^{238}Pu -substituted zirconolite », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 105, p. 248-256, 1982.
- [61] C. Hurtgen et J. Fuger, « Self-irradiation effects in americium oxides », *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters*, vol. 13, n° 3-4, p. 179-188, 1977.
- [62] M. Kato et al., « Self-radiation damage in plutonium and uranium mixed dioxide », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 393, n° 1, p. 134-140, août. 2009.
- [63] B. Ravat, B. Oudot, et N. Baclet, « Study by XRD of the lattice swelling of PuGa alloys induced by self-irradiation », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 366, n° 1-2, p. 288-296, 2007.
- [64] M. Walter, J. Somers, A. Fernandez, D. Haas, K. Dardenne, et M. A. Denecke, « Structural investigation on an aged americium transmutation fuel », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 362, n° 2-3, p. 343-349, 2007.
- [65] F. Goubard, P. Griesmar, et A. Tabuteau, « Alpha self-irradiation effects in ternary oxides of actinides elements: The zircon-like phases $\text{Am}^{\text{III}}\text{VO}_4$ and $\text{A}^{\text{II}}\text{Np}^{\text{IV}}(\text{VO}_4)_2$ ($\text{A}=\text{Sr}, \text{Pb}$) », *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 178, n° 6, p. 1898-1902, 2005.

- [66] M. Lang et al., « Review of $A_2B_2O_7$ pyrochlore response to irradiation and pressure », *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 268, p. 2951-2959, 2010.
- [67] M. Walter, J. Somers, A. Fernandez, D. Haas, K. Dardenne, et M. A. Denecke, « Structural investigation on an aged americium transmutation fuel », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 362, n° 2-3, p. 343-349, 2007.
- [68] M. Takano, M. Akabori, et Y. Arai, « Annealing behavior of (Pu,Cm) O_2 lattice and bulk expansion from self-irradiation damage », *Journal of Nuclear Materials*, vol. In Press, Corrected Proof.
- [69] C. Thiebaut, N. Baclet, B. Ravat, P. Giraud, et P. Julia, « Effect of radiation on bulk swelling of plutonium alloys », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 361, n° 2-3, p. 184-191, 2007.
- [70] S. B. Fisher et al., « Microstructure of irradiated SBR MOX fuel and its relationship to fission gas release », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 306, n° 2-3, p. 153-172, 2002.
- [71] B. J. Lewis, « Fission product release from nuclear fuel by recoil and knockout », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 148, n° 1, p. 28-42, 1987.
- [72] K. Tanaka, K. Maeda, K. Katsuyama, M. Inoue, T. Iwai, et Y. Arai, « Fission gas release and swelling in uranium-plutonium mixed nitride fuels », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 327, n° 2-3, p. 77-87, 2004.
- [73] J. A. Turnbull et C. A. Friskney, « The release of fission products from nuclear fuel during irradiation by both lattice and grain boundary diffusion », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 58, n° 1, p. 31-38, 1975.
- [74] M. C. Paraschiv, A. Paraschiv, et V. V. Grecu, « On the nuclear oxide fuel densification, swelling and thermal re-sintering », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 302, n° 2-3, p. 109-124, 2002.
- [75] J. R. Carjaval, « FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis », *Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV IUCr Congress*, 1990.
- [76] G. Bunker, *Introduction to XAFS*, Cambridge. 2010.
- [77] T. Nishi, M. Nakada, A. Itoh, C. Suzuki, M. Hirata, et M. Akabori, « EXAFS and XANES studies of americium dioxide with fluorite structure », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 374, n° 3, p. 339-343, 2008.
- [78] T. Nishi et al., « Local and electronic structure of Am_2O_3 and AmO_2 with XAFS spectroscopy », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 401, n° 1-3, p. 138-142, 2010.
- [79] M. Walter, C. Nästren, J. Somers, R. Jardin, M. A. Denecke, et B. Brendebach, « Local atomic structure of a zirconia-based americium transmutation fuel », *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 180, n° 11, p. 3130-3135, 2007.
- [80] R. C. Belin, P. M. Martin, P. J. Valenza, et A. C. Scheinost, « Experimental Insight into the Radiation Resistance of Zirconia-Based Americium Ceramics », *Inorganic Chemistry*, vol. 48, n° 12, p. 5376-5381, 2009.
- [81] P. M. Martin, R. C. Belin, P. J. Valenza, et A. C. Scheinost, « EXAFS study of the structural phase transition in the americium zirconate pyrochlore », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 385, n° 1, p. 126-130, 2009.
- [82] M. Walter, J. Somers, A. Fernandez, D. Haas, K. Dardenne, et M. A. Denecke, « Structural investigation on an aged americium transmutation fuel », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 362, n° 2-3, p. 343-349, 2007.
- [83] L. Soderholm, C. Williams, S. Skanthakumar, M. R. Antonio, et S. Conradson, « The synthesis and characterization of the superconductor-related compound $Pb_2 Sr_2 AmCu_3 O_8$ », *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, vol. 101, n° 4, p. 539-545, 1996.

- [84] D. Meyer, S. Fouchard, E. Simoni, et C. DenAuwer, « Selective dissolution of Am in basic media in the presence of ferricyanide ions: a mechanistic and structural study on Am(V) and Am(VI) compounds », *Radiochimica Acta*, vol. 90, p. 253-258, 2002.
- [85] B. Ravel et M. Newville, « ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT », *Journal of Synchrotron radiation*, vol. 12, p. 537-541, 2005.
- [86] J. J. Rehr, A. Ankudinov, et S. I. Zabinsky, « New developments in NEXAFS/EXAFS theory », *Catalysis Today*, vol. 39, n^o. 4, p. 263-269, 1998.
- [87] S. Grandjean et al., « Structure of mixed U(IV)-An(III) precursors synthesized by co-conversion methods (where An = Pu, Am or Cm) », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 385, n^o. 1, p. 204-207, 2009.
- [88] M.-F. Barthe et al., *Physic of state solid*, vol. 10, p. 3627-3632, 2007.
- [89] D. Roudil, M.-F. Barthe, C. Jegou, F. Vella, et A. Gavazzi, *J. Nuc. Mat*, To be published.
- [90] C. Janot, « Etude des solides par annihilation de positons », vol. 11, p. 89, 1976.
- [91] M.-F. Barthe, C. Corbel, et G. Blondiaux, « Caractérisation de défauts lacunaires par annihilation de positons », vol. 2610, 2010.
- [92] W. Bartscher et C. Sari, « A thermodynamic study of the uranium-ameridium oxide $U_{0.5}Am_{0.5}O_{2 \pm x}$ », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 118, n^o. 2-3, p. 220-223, 1983.
- [93] T. B. Lindemer et T. M. Besmann, « Chemical thermodynamic representation of $\langle UO_{2+x} \rangle$ », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 130, p. 473-488, févr. 1985.
- [94] T. Lindemer et J. Brynstad, « Review and chemical thermodynamic representation of (U1-ZCEZO2+/-X) and (U1-Z4ZO2+/-X, U1-ZLAZO2+/-X, U1-ZNDZO2+/-X, U1-ZGDZO2+/-X) », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 69, n^o. 12, p. 867-876, 1986.
- [95] T. M. Besmann et T. B. Lindemer, « Chemical thermodynamic representations of $\langle PuO_{2-x} \rangle$ and $\langle U1-zPuzOw \rangle$ », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 130, p. 489-504, 1985.
- [96] T. M. Besmann et T. B. Lindemer, « Improvement in the chemical thermodynamic representation of $\langle PuO_{2-x} \rangle$ and $\langle U1-zPuzOw \rangle$ », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 137, n^o. 3, p. 292-293, 1986.
- [97] T. D. Chikalla et L. Eyring, « Dissociation pressures and partial thermodynamic quantities for americium oxides », *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol. 29, n^o. 9, p. 2281-2293, 1967.
- [98] H. Otake, Mitsuo Akabori, et Kazuo Minato, « Oxygen Potential Measurement of Americium Oxide by Electromotive Force Method », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 91, n^o. 6, p. 1981-1985, 2008.
- [99] T. M. Besmann, « Modeling the thermochemical behavior of AmO_{2-x} », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 402, n^o. 1, p. 25-29, 2010.
- [100] T. B. Lindemer, « Chemical thermodynamic representation of very nonstoichiometric phases: CeO_{2-x} », *Calphad*, vol. 10, n^o. 2, p. 129-136, 1986.
- [101] M. Osaka, K. Kurosaki, et S. Yamanaka, « Chemical thermodynamic analysis of americium-containing UO_2 and $(U,Pu)O_2$ », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 428, n^o. 1-2, p. 355-361, janv. 2007.
- [102] M. Osaka, T. Namekawa, K. Kurosaki, et S. Yamanaka, « Chemical thermodynamic representation of $(U, Pu, Am)O_{2-x}$ », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 344, n^o. 1-3, p. 230-234, sept. 2005.
- [103] C. Thiriet et R. J. M. Konings, « Chemical thermodynamic representation of AmO_{2-x} », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 320, n^o. 3, p. 292-298, août. 2003.

- [104] M. Hillert, « The compound energy formalism », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 320, n^o. 2, p. 161-176, 2001.
- [105] A. Bard, R. Parsons, et J. Jordan, « Standard potentials in aqueous solution », 1985.
- [106] G. V. Samsonov, « Fiziko-himicheski svojstva oksidov », *Metallurgija*, p. 471, 1978.
- [107] R. J. Silva, « Chemical thermodynamic data of americium », *NEA*, 1995.
- [108] M. Osaka, I. Sato, T. Namekawa, K. Kurosaki, et S. Yamanaka, « Oxygen potentials of $(U_{0.685}Pu_{0.270}Am_{0.045})O_{2-x}$ solid solution », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 397, n^o. 1-2, p. 110-114, juill. 2005.
- [109] M. Osaka, K. Kurosaki, et S. Yamanaka, « Oxygen potential of $(Pu_{0.91}Am_{0.09})O_{2-x}$ », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 357, n^o. 1-3, p. 69-76, 2006.
- [110] K. Mayer, B. Kanellakopoulos, J. Naegele, et L. Koch, « On the valency state of americium in $(U_{0.5}Am_{0.5})O_{2-x}$ », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 213-214, p. 456-459, 1994.
- [111] M. Osaka, K. Kurosaki, et S. Yamanaka, « Chemical thermodynamic analysis of americium-containing UO_2 and $(U,Pu)O_2$ », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 428, n^o. 1-2, p. 355-361, 2007.
- [112] F. Schmitz, G. Dean, et M. Halachmy, « Application of lattice constant measurements for stoichiometry determination in irradiated U-Pu mixed oxide fuels », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 40, n^o. 3, p. 325, 1971.
- [113] G. Waterbury et C. Metz, « Precise determination of plutonium by potentiometric titration », *Analytical chemistry*, vol. 31, n^o. 7, p. 1144-1148, 1959.
- [114] C. E. McNeilly et T. D. Chikalla, « Determination of oxygen/metal ratios for uranium, plutonium, and (U, Pu) mixed oxides », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 39, n^o. 1, p. 77-83, avr. 1971.
- [115] S. D. Conradson et al., « Local structure and charge distribution in the $UO_2-U_4O_9$ system », *Inorganic Chemistry*, vol. 43, n^o. 22, p. 6922-6935, 2004.
- [116] S. K. Saxena et G. Eriksson, « High temperature phase equilibria in a solar-composition gas », *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 47, n^o. 11, p. 1865-1874, 1983.
- [117] C. F. Weber, « Convergence of the Equilibrium Code SOLGASMIX », *Journal of Computational Physics*, vol. 145, n^o. 2, p. 655-670, 1998.
- [118] R. Hooke et T. Jeeves, « Direct search solution of numerical and statistical problems », *JOURNAL OF THE ACM*, vol. 8, n^o. 2, p. 212-229, 1961.
- [119] J. Karz, L. R. Morss, N. M. Edelstein, et J. Fuger, *The chemistry of the actinides and transactinide elements*, 6 vol. 2006.
- [120] D. Prieur et al., « Fabrication and characterization of minor actinides bearing fuels obtained by conventional powder metallurgy process », *Powder Technology*, vol. 208, n^o. 2, p. 553-557, mars. 2011.
- [121] V. J. Wheeler et I. G. Jones, « Thermodynamic and composition changes in UO_{2+x} ($x < 0.005$) at 1950 K », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 42, n^o. 2, p. 117-121, févr. 1972.
- [122] J. Williams, E. Barnes, R. Scott, et A. Hall, « Sintering of uranium oxides of composition UO_2 to U_3O_8 in various atmospheres », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 1, n^o. 1, p. 28-38, 1959.
- [123] H. Chevrel, P. Dehaut, B. Francois, et J. F. Baumard, « Influence of surface phenomena during sintering of overstoichiometric uranium dioxide UO_{2+x} », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 189, n^o. 2, p. 175-182, juill. 1992.

- [124] H. Assmann, W. Dörr, et M. Peehs, « Control of UO_2 microstructure by oxidative sintering », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 140, n^o. 1, p. 1-6, août. 1986.
- [125] J. J. Bacmann et G. Cizeron, « Contribution a l'étude des mecanismes du debut de frittage du bioxyde d'uranium », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 33, n^o. 3, p. 271-285, déc. 1969.
- [126] M. J. Bannister et W. J. Buykx, « The sintering mechanism in UO_{2+x} », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 64, n^o. 1-2, p. 57-65, janv. 1977.
- [127] I. Amato, R. L. Colombo, et A. M. Protti, « Pore growth during solarization op sintered UO_2 », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 13, n^o. 2, p. 265-267, 1964.
- [128] H. Assmann, W. Dörr, et M. Peehs, « Control of UO_2 microstructure by oxidative sintering », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 140, n^o. 1, p. 1-6, août. 1986.
- [129] T. R. G. Kutty et al., « Densification behaviour of UO_2 in six different atmospheres », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 305, n^o. 2-3, p. 159-168, oct. 2002.
- [130] P. M. Martin, B. Arab-Chapelet, S. Grandjean, S. Arpigny, et E. Welcomme, *ESRF experimental form*, 2009.
- [131] E. D'Agata et al., *Journal of Nuclears Materials*, Submitted.
- [132] D. Prieur, A. Jankowiak, D. Thibaud, H. Nathalie, D. Philippe, et B. Philippe, « Fabrication and characterisation of $\text{U}_{0.85}\text{Am}_{0.15}\text{O}_{2-x}$ discs for MARIOS irradiation program », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 414, n^o. 3, p. 503-507, juill. 2011.
- [133] Conradson, « Local structure and charge distribution in the $\text{UO}_2\text{-U}_4\text{O}_9$ system », 2004.
- [134] F. Garrido, A. C. Hannon, R. M. Ibberson, L. Nowicki, et B. T. M. Willis, « Neutron Diffraction Studies of U_4O_9 : Comparison with EXAFS Results », *Inorganic Chemistry*, vol. 45, n^o. 20, p. 8408-8413, oct. 2006.
- [135] R. D. Shannon et C. T. Prewitt, *Acta Crystallographica Section B*, vol. 25, p. 925-946, 1969.
- [136] T. R. G. Kutty, P. V. Hegde, K. B. Khan, S. Majumdar, et D. S. C. Purushotham, « Sintering studies on $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$ pellets with varying PuO_2 content using dilatometry », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 282, n^o. 1, p. 54-65, nov. 2000.
- [137] T. R. G. Kutty et al., « Densification behaviour and sintering kinetics of $(\text{U}_{0.45}\text{Pu}_{0.55})\text{C}$ pellets », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 340, n^o. 1, p. 113-118, avr. 2005.
- [138] S. Miwa, Y. Ishi, et M. Osaka, « Effect of oxygen potential on the sintering behavior of MgO-based heterogeneous fuels containing $(\text{Pu}, \text{Am})\text{O}_{2-x}$ », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 389, n^o. 3, p. 402-406, juin. 2009.
- [139] R. Yuda et K. Une, « Effect of sintering atmosphere on the densification of $\text{UO}_2\text{---Gd}_2\text{O}_3$ compacts », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 178, n^o. 2-3, p. 195-203, févr. 1991.
- [140] H. Matzke, « Point defects and transport properties in carbides », *Solid State Ionics*, vol. 12, p. 25-45, mars. 1984.
- [141] S. Mendez, *Etude de l'interdiffusion U-Pu appliquée au combustible MOX*, vol. Thèse. Aix-Marseille: , 1995.
- [142] L. Bourgeois, P. Dehaut, C. Lemaignan, et J. P. Fredric, « Pore migration in UO_2 and grain growth kinetics », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 295, n^o. 1, p. 73-82, mai. 2001.
- [143] M. Kato et K. Konashi, « Lattice parameters of $(\text{U}, \text{Pu}, \text{Am}, \text{Np})\text{O}_{2-x}$ », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 385, n^o. 1, p. 117-121, mars. 2009.
- [144] T. Fujino, T. Yamashita, K. Ohuchi, K. Naito, et T. Tsuji, « High temperature electrical conductivity and conduction mechanism of $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_{2\pm x}$ at low oxygen partial pressures », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 202, n^o. 1-2, p. 154-162, juin. 1993.

- [145] C. Suzuki, « XANES and the electronic structure of Actinide oxide », *7th International Workshop on Materials Models and Simulations for Nuclear Fuels*, 2008.
- [146] C. Rocaniere, « Contribution à l'étude des systèmes oxydes d'uranium - oxyde de lanthanide », *Thèse*, 1998.
- [147] M. Durazzo, F. B. V. Oliveira, E. F. Urano de Carvalho, et H. G. Riella, « Phase studies in the $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ system », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 400, n^o. 3, p. 183-188, mai. 2010.
- [148] H. S. Kim, Y. K. Yoon, et Y. W. Lee, « Defect structures of $\text{U}_{1-y}\text{Er}_y\text{O}_{2-x}$ solid solutions », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 226, n^o. 1-2, p. 206-215, oct. 1995.
- [149] T. Fujino, N. Sato, et K. Yamada, « A refined analysis of oxygen potential of $\text{M}_y\text{U}_{1-y}\text{O}_{2+x}$ (M = M3+and M2+) by lattice statistics based on the grand partition function and the Flory methods », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 223, n^o. 1, p. 6-19, mai. 1995.
- [150] J.-G. Kim, Y.-K. Ha, S.-D. Park, K.-Y. Jee, et W.-H. Kim, « Effect of a trivalent dopant, Gd^{3+} , on the oxidation of uranium dioxide », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 297, n^o. 3, p. 327-331, sept. 2001.
- [151] D. Prieur, A. Jankowiak, J. Lechelle, N. Herlet, P. Dehaut, et P. Blanchart, « Effect of oxygen potential on the UAmO_2 sintering behaviour », *Journal of Nuclear Materials*, submitted.
- [152] C. Maillard, I. Solinhac, et A. Jankowiak, « Etude de stabilité des oxydes mixtes de type $\text{Pu}_x\text{Am}_{(1-x)}\text{O}_2$ par diffraction des rayons X ». 09-févr-2007.
- [153] G. Ackland, « Controlling radiation damage », *Science*, vol. 327, p. 1587-1588, 2010.
- [154] D. Prieur et al., « Self-irradiation effects in dense and tailored porosity $\text{U}_{1-y}\text{Am}_y\text{O}_{2-x}$ ($y = 0.10; 0.15$) compounds », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 411, n^o. 1-3, p. 15-19, avr. 2011.
- [155] C. Corbel, K. Saarinen, et P. Hautojärvi, « Positron annihilation spectroscopy of vacancy-related defects in semiconductors », *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, vol. 25, n^o. 4, p. 241-256, 1992.
- [156] M. Kato et al., « Self-radiation damage in plutonium and uranium mixed dioxide », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 393, n^o. 1, p. 134-140, août. 2009.
- [157] C. S. Becquart et C. Domain, « An object Kinetic Monte Carlo Simulation of the dynamics of helium and point defects in tungsten », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 385, n^o. 2, p. 223-227, mars. 2009.
- [158] C. T. Walker, P. Knappik, et M. Mogensen, « Concerning the development of grain face bubbles and fission gas release in UO_2 fuel », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 160, n^o. 1, p. 10-23, nov. 1988.
- [159] A. Jankowiak, « Procédé de préparation d'un combustible nucléaire poreux à base d'au moins un actinide mineur », *Brevet n°09/55985*, 2009.
- [160] G. Malow et H. Andresen, « Scientific basis for nuclear waste management », vol. 1, p. 109-112, 1979.
- [161] H. Labrim et al., « Vacancy defects induced in sintered polished UO_2 disks by helium implantation », *Applied Surface Science*, vol. 252, n^o. 9, p. 3256-3261, févr. 2006.
- [162] D. Prieur et al., « Local structure and charge distribution in mixed uranium-americiium oxides: effects of oxygen potential and Am content », *Inorganic Chemistry*, submitted.
- [163] D. Prieur et al., « Influence of the microstructure on the $\text{U}_{1-y}\text{Am}_y\text{O}_{2-x}$ ($y = 0.10; 0.15$) pellet macroscopic swelling », *Ad. in Sc. and Tech.*, vol. 73, p. 104-108, 2010.

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : cycle du combustible (monographie CEA [3]).....	13
Figure 2 : procédé de fabrication des pastilles d'UO ₂	15
Figure 3 : représentation schématique d'un crayon et d'un assemblage de combustible (monographie CEA [3]).	16
Figure 4 : chaîne principale de formation des AM dans un réacteur nucléaire.....	18
Figure 5 : chaîne de désintégration de l' ²⁴¹ Am (monographie CEA [3]).	19
Figure 6 : retraitement du combustible usé.	20
Figure 7 : procédé MIMAS.	21
Figure 8 : micrographie MEB en mode électrons rétrodiffusés d'une pastille de MOX fabriquée par le procédé MIMAS [6].	21
Figure 9 : radiotoxicité relative à l'U naturel (—) des verres pour l'entreposage dans le cas : du cycle ouvert (—), du cycle fermé (—) et du cycle fermé avec transmutation des AM (—) (monographie CEA [3]).	23
Figure 10 : principe de fonctionnement d'un RNR à caloporteur sodium (monographie CEA [3]). .	25
Figure 11 : transmutation en mode homogène.....	25
Figure 12 : transmutation en mode hétérogène.....	26
Figure 13 : diagramme de phase du système U-O [35].	28
Figure 14 : structure de type fluorine de l'oxyde stœchiométrique UO ₂ (vert : O ; gris : U).....	29
Figure 15 : diagramme de phase du système Am-O [42].	31
Figure 16 : diagramme de phase du système Am-O [43].	31
Figure 17 : degrés d'oxydation en solution des actinides (en rouge : degré le plus stable).....	34
Figure 18 : diagramme d'équilibre dans le système An-O.	37
Figure 19 : potentiel d'oxygène d'AmO _{2-x} (bleu) et d'UO _{2±x} (gris) en fonction de la température. ...	37
Figure 20 : nombre de particules α émises par seconde par différents matériaux chargés en AM.	39
Figure 21 : cellules blindées.....	41
Figure 22 : boîte à gants.	42
Figure 23 : dispositif de métrologie laser.....	43
Figure 24 : principe du tracé des représentations 3D des profils des pastilles.....	43
Figure 25 : diffractomètre Bruker D8 Advance nucléarisé.	44
Figure 26 : exemple de spectre d'absorption des rayons X.	46
Figure 27 : porte-échantillon en alumine.	50
Figure 28 : schéma d'un spectromètre pour la mesure du temps de vie d'un positon.....	51

Figure 29 : potentiels d'oxygène d' $U_{0,50}Am_{0,50}O_{2\pm x}$ en fonction du rapport O/M et de la température.	54
Figure 30 : potentiels d'oxygène de $(U,Pu)O_{2\pm x}$ en fonction de la température.	58
Figure 31: modèle de Thiriet et Konings [103] appliqué aux points expérimentaux d' AmO_{2-x} [97] (○ : points expérimentaux, — : modèle).	60
Figure 32 : modèle d'Osaka et al. [101] appliqué aux points expérimentaux d' $U_{0,50}Am_{0,50}O_{2\pm x}$ [92] (■ : points expérimentaux, — : modèle).....	62
Figure 33 : spectres XANES et leurs dérivées secondes au seuil Am L _{III} et U L _{III} des matériaux $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm x}$ frittés à un potentiel d'oxygène égal à -520 (—), -450 (—), -375 (—), -350 (—) et -325 (—) kJ.mol ⁻¹	64
Figure 34 : positions de la raie blanche des composés de référence et des matériaux étudiés aux seuils: (a) Am L _{III} et (b) U L _{III}	65
Figure 35 : combinaison linéaire des composés de référence UO_2 et U_4O_9 du spectre XANES des matériaux $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm x}$ frittés à : (a) -325, (b) -350, (c) -375, (d) -450 et (e) -520 kJ.mol ⁻¹ (■ : points expérimentaux, — : ajustement).	66
Figure 36 : enthalpie libre standard de formation du pôle $\langle U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3} \rangle$ en fonction de la température (—: régression linéaire de Osaka et al. [101] ; ▲ : points ajustés par notre modèle ; — : régression linéaire de notre modèle).	74
Figure 37 : potentiel d'oxygène d' $U_{0,50}Am_{0,50}O_{2\pm x}$ en fonction du O/M pour une température donnée (●: points expérimentaux [5] ; ▲ : points calculés par notre modèle).	78
Figure 38 : potentiel d'oxygène d' $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm x}$ en fonction du O/M à 2023K (●: points expérimentaux acquis par XAFS; ▲ : points calculés par notre modèle).....	78
Figure 39 : potentiels d'oxygène d' $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm x}$ en fonction de la température à différents O/M (les O/M avec un * devant correspondent aux points expérimentaux acquis par XAFS dans ce travail).....	79
Figure 40 : fractions molaires des pôles de la solution solide $U_{0,85}Am_{0,15}O_{1,97}$ représentée à la Figure 39 en fonction de la température.....	80
Figure 41 : potentiels d'oxygène d' $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm x}$ en fonction de la température à différents O/M (les rapports O/M avec un * devant correspondent aux points expérimentaux acquis par XAFS dans ce travail).	81
Figure 42 : micrographie MEB en mode d'électrons secondaires de la poudre d' UO_{2+x}	85
Figure 43 : micrographie MEB en mode d'électrons secondaires de la poudre d' AmO_2	86
Figure 44 : procédé de fabrication des matériaux denses.	87
Figure 45 : vibro-broyeur oscillant Retsch MM200.	88
Figure 46 : matrice tri-coquille.	88
Figure 47 : four de frittage en cellule blindée.....	89
Figure 48 : domaines de frittage étudiés.	89

Figure 49 : cycle de frittage en conditions surstœchiométriques.	90
Figure 50 : masses volumiques en fonction de la température des matériaux frittés en conditions surstœchiométriques (UO_2 (■), $\text{U}_{0,90}\text{Am}_{0,10}\text{O}_{2\pm x}$ (▲), $\text{U}_{0,80}\text{Am}_{0,20}\text{O}_{2\pm x}$ (●) et $\text{U}_{0,70}\text{Am}_{0,30}\text{O}_{2\pm x}$ (▼)). ...	93
Figure 51 : représentation graphique 3D du diamètre des pastilles en fonction de leur hauteur et de la température pour (a) UO_2 , (b) $\text{U}_{0,90}\text{Am}_{0,10}\text{O}_{2\pm x}$, (c) $\text{U}_{0,80}\text{Am}_{0,20}\text{O}_{2\pm x}$ et (d) $\text{U}_{0,70}\text{Am}_{0,30}\text{O}_{2\pm x}$	93
Figure 52 : masses volumiques des pastilles crues en fonction de la teneur en Am pour une pression de pressage constante (les couleurs indiquent la température à laquelle les pastilles seront frittées (1273K : ■, 1373K : ■; 1473K : ■, 1573K : ■))......	94
Figure 53 : diffractogrammes des matériaux $\text{U}_{0,90}\text{Am}_{0,10}\text{O}_{2\pm x}$ (—) et $\text{U}_{0,70}\text{Am}_{0,30}\text{O}_{2\pm x}$ (—) frittés à 1573K de (a) 5 à 55° et de (b) 11,5 à 14,5° (x: Am_2O_3 , ■: $\text{UO}_{2,16}$, ○: AmO_2).....	96
Figure 54 : micrographies optiques de surfaces polies des matériaux frittés à 1573K ($\text{U}_{0,90}\text{Am}_{0,10}\text{O}_{2\pm x}$ (a,c) et $\text{U}_{0,70}\text{Am}_{0,30}\text{O}_{2\pm x}$ (b,d)).	97
Figure 55 : spectres XANES et dérivées secondes d' $\text{U}_{0,90}\text{Am}_{0,10}\text{O}_{2\pm x}$ (—) aux seuils (a) U L_{III} et (b) Am L_{III}	98
Figure 56 : combinaison linéaire des composés de référence UO_2 et U_4O_9 du spectre XANES de l'échantillon $\text{U}_{0,90}\text{Am}_{0,10}\text{O}_{2\pm x}$ (■ : points expérimentaux, — : ajustement, — : résidu, R = 0,0004, $\chi^2 = 0,02$).	98
Figure 57 : cycle de frittage en conditions réductrices.	100
Figure 58 : masse volumique en fonction de la teneur en Am des matériaux frittés en conditions réductrices.	102
Figure 59 : profils des pastilles $\text{U}_{0,90}\text{Am}_{0,10}\text{O}_{2\pm x}$ (—), $\text{U}_{0,85}\text{Am}_{0,15}\text{O}_{2\pm x}$ (—) et $\text{U}_{0,80}\text{Am}_{0,20}\text{O}_{2\pm x}$ (—) (flèche rouge : artefact dû à la présence de poussière à la surface de la pastille).	102
Figure 60 : micrographies optiques de la surface polie des matériaux (a) $\text{U}_{0,90}\text{Am}_{0,10}\text{O}_{2\pm x}$ et (b) $\text{U}_{0,85}\text{Am}_{0,15}\text{O}_{2\pm x}$	103
Figure 61 : diffractogrammes des matériaux $\text{U}_{0,90}\text{Am}_{0,10}\text{O}_{2\pm x}$ (—), $\text{U}_{0,85}\text{Am}_{0,15}\text{O}_{2\pm x}$ (—) et $\text{U}_{0,80}\text{Am}_{0,20}\text{O}_{2\pm x}$ (—) de (a) 5 à 55° et de (b) 11,5 à 14,5° (x: Am_2O_3 , ■: $\text{UO}_{2,16}$, ○: AmO_2 ; * : or)..	104
Figure 62 : spectres XANES et dérivées secondes aux seuils U L_{III} et Am L_{III} (— : $\text{U}_{0,90}\text{Am}_{0,10}\text{O}_{2\pm x}$; — : $\text{U}_{0,85}\text{Am}_{0,15}\text{O}_{2\pm x}$; — : $\text{U}_{0,80}\text{Am}_{0,20}\text{O}_{2\pm x}$).	106
Figure 63 : positions de la raie blanche des composés de références et des matériaux étudiés aux seuils : (a) Am L_{III} et (b) U L_{III} (A : $\text{U}_{0,90}\text{Am}_{0,10}\text{O}_{2\pm x}$; B : $\text{U}_{0,85}\text{Am}_{0,15}\text{O}_{2\pm x}$; C : $\text{U}_{0,80}\text{Am}_{0,20}\text{O}_{2\pm x}$).....	107
Figure 64 : combinaison linéaire des composés de référence UO_2 et U_4O_9 du spectre XANES des matériaux (a) $\text{U}_{0,90}\text{Am}_{0,10}\text{O}_{2\pm x}$, (b) $\text{U}_{0,85}\text{Am}_{0,15}\text{O}_{2\pm x}$ et (c) $\text{U}_{0,80}\text{Am}_{0,10}\text{O}_{2\pm x}$ (■ : points expérimentaux, — : ajustement).	108
Figure 65 : spectres EXAFS aux seuils U L_{II} et Am L_{III} (○ : données expérimentales ; — : données ajustées ; — : $\text{U}_{0,90}\text{Am}_{0,10}\text{O}_{2\pm x}$; — : $\text{U}_{0,85}\text{Am}_{0,15}\text{O}_{2\pm x}$; — : $\text{U}_{0,80}\text{Am}_{0,20}\text{O}_{2\pm x}$).	110

Figure 66 : transformés de Fourier des spectres EXAFS aux seuils U L _{II} et Am L _{III} (○ : données expérimentales ; — : données ajustées ; — : U _{0,90} Am _{0,10} O _{2±x} ; — : U _{0,85} Am _{0,15} O _{2±x} ; — : U _{0,80} Am _{0,20} O _{2±x}).	110
Figure 67 : facteurs de Debye-Waller en fonction de la teneur en Am (● : U-O ; ▲ : Am-O).	112
Figure 68 : facteurs de Debye-Waller en fonction de la dose intégrée (● : U-O ; ▲ : Am-O).	113
Figure 69 : masses volumiques et taux de porosité ouverte des pastilles d'UO ₂ (—) et d'U _{0,85} Am _{0,15} O _{2±x} (—).	115
Figure 70 : profils des pastilles (a) UO ₂ et (b) U _{0,85} Am _{0,15} O _{2±x} frittées sous différents potentiels d'oxygène ($\Delta \bar{G}_{O_2}$ = (—) : -520; (—) : -450; (—) : -410; (—) : -390 kJ.mol ⁻¹).	115
Figure 71 : micrographies optiques de surfaces polies de pastilles d'U _{0,85} Am _{0,15} O _{2±x} frittées sous différents potentiels d'oxygène : (a) -520 kJ.mol ⁻¹ , (b) -450 kJ.mol ⁻¹ , (c) -410 kJ.mol ⁻¹ et (d) -390 kJ.mol ⁻¹ .	116
Figure 72 : micrographie MEB en électrons secondaires et cartographies WDS pour U et Am au cœur de l'échantillon U _{0,85} Am _{0,15} O _{2±x} fritté à -450 kJ.mol ⁻¹ .	117
Figure 73 : (a) teneur en (○) U et (Δ) Am (%) et (b) rapport U/Am(%) le long d'un diamètre d'une pastille U _{0,85} Am _{0,15} O _{2±x} frittée à -450 kJ.mol ⁻¹ .	118
Figure 74 : micrographie MEB d'un pore de l'échantillon U _{0,85} Am _{0,15} O _{2±x} fritté à -450 kJ.mol ⁻¹ .	118
Figure 75 : diffractogrammes des matériaux U _{0,85} Am _{0,15} O _{2±x} frittés à différents potentiels d'oxygène $\Delta \bar{G}_{O_2}$ = (—) :-520, (—) :-450, (—) :-410 et (—) :-390 kJ.mol ⁻¹ de (a) 5 à 55° et de (b) 11,5 à 14,5° (x: Am ₂ O ₃ , ■: UO _{2,16} , ○: AmO ₂ ; * :or).	119
Figure 76 : fractions molaires d'U(+IV) (■), U(+V) (▲) et Am(+III) (●) en fonction du potentiel d'oxygène.	120
Figure 77 : spectres EXAFS aux seuils U L _{II} et Am L _{III} (○: données expérimentales ; — : données ajustées ; $\Delta \bar{G}_{O_2}$ = (—) : -520 ; (—) : -450 et (—) : -390 kJ.mol ⁻¹).	121
Figure 78 : transformés de Fourier des spectres aux seuils U L _{II} et Am L _{III} (○: données expérimentales ; —données ajustées ; $\Delta \bar{G}_{O_2}$ = (—) : -520 ; (—) : -450 et (—) : -390 kJ.mol ⁻¹).	121
Figure 79: diffractogrammes des matériaux U _{0,85} Am _{0,15} O _{2±x} présentant des doses intégrées égales à 0,03 dpa (—) et 0,28 dpa (—) de (a) 5 à 55° et de (b) 11,5 à 14,5° (x : Am ₂ O ₃ , ■ : UO _{2,16} , ○ : AmO ₂ ; * :or).	128
Figure 80 : spectres XANES et dérivées secondes aux seuils U L _{III} (a) et Am L _{III} (b) des échantillons U _{0,85} Am _{0,15} O _{2±x} présentant des doses intégrées égales à 0,03 dpa (—) et 0,28 dpa (—).	129
Figure 81 : combinaisons linéaires des composés de référence UO ₂ et U ₄ O ₉ du spectre XANES des matériaux U _{0,85} Am _{0,15} O _{2±x} présentant des doses intégrées égales à (a) 0,03 dpa et (b) 0,28 dpa (■ : points expérimentaux, — : ajustement).	130

Figure 82 : spectres EXAFS aux seuils U L _{II} et Am L _{III} des matériaux U _{0,85} Am _{0,15} O _{2±x} présentant des doses intégrées égales à 0,03 dpa (—) et 0,28 dpa (—) (○ : données expérimentales ; — : données ajustées).....	132
Figure 83 : transformés de Fourier des spectres EXAFS aux seuils U L _{II} et Am L _{III} des matériaux U _{0,85} Am _{0,15} O _{2±x} présentant des doses intégrées égales à 0,03 dpa (—) et 0,28 dpa (—) (○ : données expérimentales ; — : données ajustées).....	132
Figure 84 : facteurs de Debye-Waller en fonction de la dose intégrée au seuil Am L _{III} (a) et U L _{II} (b) des distances interatomiques de la 1 ^{ère} (■), de la 2 ^e (■) et de la 3 ^e (■) sphère de coordination. ...	133
Figure 85 : procédé de fabrication des composés à porosité contrôlée.....	137
Figure 86: profils des pastilles U _{0,90} Am _{0,10} O _{2±x} (—) et U _{0,85} Am _{0,15} O _{2±x} (—) à porosité contrôlée frittés en conditions réductrices.....	138
Figure 87 : micrographies optiques des matériaux à porosité contrôlée U _{0,90} Am _{0,10} O _{2±x} (a,c) et U _{0,85} Am _{0,15} O _{2±x} (b,d).	139
Figure 88 : diffractogrammes des matériaux à porosité contrôlée U _{0,90} Am _{0,10} O _{2±x} (—) et U _{0,85} Am _{0,15} O _{2±x} (—) de (a) 5 à 55° et de (b) 11,5 à 14,5° (x : Am ₂ O ₃ , ■ : UO _{2,16} , ○ : AmO ₂ ; * : or).	140
Figure 89 : points expérimentaux de la variation de diamètre en fonction de la dose α intégrée (a : U _{0,90} Am _{0,10} O _{2±x} à microstructure (▲) dense et à (●) porosité contrôlée ; b : U _{0,85} Am _{0,15} O _{2±x} à microstructure (▲) dense et à (●) porosité contrôlée).	143
Figure 90 : ajustements de la variation de diamètre en fonction de la dose α intégrée (a : U _{0,90} Am _{0,10} O _{2±x} à microstructure (▲) dense et à (●) porosité contrôlée ; b : U _{0,85} Am _{0,15} O _{2±x} à microstructure (▲) dense et à (●) porosité contrôlée).	144

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : propriétés radioactives des isotopes principaux de l'Am.....	19
Tableau 2 : sections efficaces des AM [14].	24
Tableau 3 : structures cristallines et paramètres de maille des oxydes d'Am.	33
Tableau 4 : rayons ioniques des espèces U, Am et O selon Shannon et al. [53] et Kato et al. [54].	35
Tableau 5 : activité des principaux actinides mineurs.....	39
Tableau 6: énergie des éléments de référence	48
Tableau 7 : enthalpies libres de formation des pôles U calculées par Lindemer et al. [93].	57
Tableau 8 : potentiels d'oxygène d' $UO_{2\pm x}$ et PuO_{2-x} en fonction de l'écart à la stœchiométrie x et de la température T.....	58
Tableau 9 : enthalpies libres de formation des pôles Am.	59
Tableau 10 : termes d'interaction calculés par Thiriet et al. [103].	59
Tableau 11 : potentiel d'oxygène d' AmO_{2-x} en fonction de l'écart à la stœchiométrie et de la température T.	60
Tableau 12 : enthalpie libre de formation du pôle $U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3}$ calculés par Osaka et al. [111]. ...	61
Tableau 13 : termes d'interaction calculés par Osaka et al. [111].....	61
Tableau 14 : matériaux analysés par XAFS et potentiel d'oxygène étudiés.....	63
Tableau 15 : positions de la raie blanche et du point d'inflexion des spectres XANES présentés à la Figure 33.	64
Tableau 16 : facteurs R et χ^2 des combinaisons linéaires de la Figure 35.	65
Tableau 17 : fractions molaires d'Am(+III), Am(+IV), U(+IV) et U(+V).	65
Tableau 18 : domaines de température et de potentiel d'oxygène d'existence des pôles U_3O_7 et U_4O_9	68
Tableau 19 : enthalpies libres standard de formation des pôles.	72
Tableau 20 : termes d'interaction calculés pour chaque température.....	74
Tableau 21 : enthalpie libre de formation du pôle $\langle U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3} \rangle$ ajustée par la méthode de Hooke et Jeeves.	75
Tableau 22 : conditions de frittage des matériaux $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm x}$	81
Tableau 23 : isotopie, O/M initial, surface spécifique, diamètre modal, pureté et impureté de la poudre d' UO_2 au 26/02/02.	86
Tableau 24 : isotopie, O/M initial, pureté et impureté de la poudre d' AmO_2 au 24/10/08.....	87
Tableau 25 : conditions de frittage surstœchiométrique.	91
Tableau 26 : caractéristiques des matériaux frittés en conditions surstœchiométriques.....	92

Tableau 27 : paramètres de maille des matériaux $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm x}$ et $U_{0,70}Am_{0,30}O_{2\pm x}$ frittés à 1573K.	96
Tableau 28 : positions de la raie blanche et du point d'inflexion des spectres présentés à la Figure 55.	98
Tableau 29 : fractions molaires d'Am(+III), Am(+IV), U(+IV) et U(+V).	99
Tableau 30 : matériaux étudiés en conditions réductrices à haute température.	100
Tableau 31 : caractéristiques des matériaux frittés en conditions réductrices à 2023K pour un potentiel d'oxygène égal à -520 kJ.mol^{-1}	101
Tableau 32 : teneurs en Am mesurées avant et après frittage par analyse TIMS.	102
Tableau 33 : paramètres de maille des matériaux $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm x}$, $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm x}$ et $U_{0,80}Am_{0,20}O_{2\pm x}$ mesurés respectivement 4, 3 et 5 jours après la fabrication.	105
Tableau 34 : paramètres de maille des matériaux $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm x}$, $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm x}$ et $U_{0,80}Am_{0,20}O_{2\pm x}$ mesurés respectivement 271, 218 et 203 jours après la fabrication.	105
Tableau 35 : positions de la raie blanche et du point d'inflexion des spectres présentés à la Figure 62.	106
Tableau 36: facteur R et χ^2 des combinaisons linéaires de la Figure 64.	107
Tableau 37 : fractions molaires d'Am(+III), Am(+IV), U(+IV) et U(+V).	107
Tableau 38 : paramètres cristallographiques déterminés par l'ajustement des spectres d'EXAFS collectés aux seuils Am L_{III} et U L_{II} (σ^2 : facteur de Debye-Waller ; * : chemin de diffusion multiple).	111
Tableau 39 : caractéristiques des matériaux $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm x}$ frittés à différents potentiels d'oxygène.	114
Tableau 40 : paramètres de maille des matériaux $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm x}$ frittés à 2023K à différents potentiels d'oxygène.	119
Tableau 41 : paramètres cristallographiques déterminés par l'ajustement des spectres d'EXAFS collectés aux seuils Am L_{III} et U L_{II} (σ^2 : facteur de Debye-Waller ; * : chemin de diffusion multiple).	122
Tableau 42 : positions de la raie blanche et du point d'inflexion des spectres XANES présentés à la Figure 80.	130
Tableau 43 : facteur R et χ^2 des combinaisons linéaires de la Figure 81.	130
Tableau 44 : fractions molaires d'Am(+III), Am(+IV), U(+IV) et U(+V) des matériaux $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm x}$ présentant des doses intégrées égales à 0,03 dpa (—) et 0,28 dpa (—).	130
Tableau 45 : paramètres cristallographiques déterminés par l'ajustement des spectres d'EXAFS collectés aux seuils Am L_{III} et U L_{II} (σ^2 : facteur de Debye-Waller ; * : chemin de diffusion multiple).	133

Tableau 46 : temps de vie caractéristiques d' UO_2 et d' $\text{U}_{0,90}\text{Am}_{0,10}\text{O}_{2\pm x}$ (temps de vie moyen : centre de masse du spectre expérimental ; τ_i : composante i du temps de vie; I_i : contribution de la composante i du temps de vie).	134
Tableau 47 : caractéristiques des matériaux à porosité contrôlée frittés en conditions réductrices à haute température.....	138
Tableau 48: teneurs en Am des matériaux à porosité contrôlée mesurées avant et après frittage par analyse TIMS.....	138
Tableau 49 : paramètres de maille des matériaux à porosité contrôlée $\text{U}_{0,90}\text{Am}_{0,10}\text{O}_{2\pm x}$ et $\text{U}_{0,85}\text{Am}_{0,15}\text{O}_{2\pm x}$	141
Tableau 50 : masses volumiques et porosités ouvertes des matériaux $\text{U}_{1-y}\text{Am}_y\text{O}_{2\pm x}$ ($y = 0,10; 0,15$) à microstructure dense et à porosité contrôlée (n.m. : non mesuré).....	141
Tableau 51 : constantes A et B de la relation $\frac{\Delta D}{D_0} = A \cdot (1 - e^{-B \cdot \alpha})$ décrivant la variation du diamètre $\Delta D/D_0$ en fonction de la dose α (dpa).	145

ANNEXE I : CODE SOURCE DU PROGRAMME

« CALCULDESEIJ.EXE »

Cette annexe présente le programme qui a été développé en collaboration avec Jacques LEHELLE (DEC/SPUA/LMPC). Ce programme permet d'ajuster par la méthode de Hooke et Jeeves les données thermodynamiques de la base de données (Annexe II).

```
// calculDesEij.cpp : Defines the entry point for the console application.
//
// Calcul des paramètres RKMP a une T donnée
//
#ifdef WIN32
#include "stdafx.h"
#endif
#include <iomanip>
#include <iostream>
#include <fstream>
#include <cmath>
#include <cstdio>
#include <sstream>
#include <cstdlib>
using namespace std;
double g(double* X, int nlam);
void step3(double *X, double *Delta_X, double **Y, int nlam, double& T);
void lecture_valeurs_initiales(double *X, string& sbase_ref, int& nlam, int* achanger, double& T);
double f(double *X, string& sbase_ref, int& nlam, int* achanger, unsigned char keep, double& T);
int* achanger; // numero des lignes du fichier de Lindemer a changer
unsigned char keep; // sauvegarde des fichiers temporaires SAGE
string sbase_ref;
double* valeur_g;

#ifdef WIN32
int _tmain(int argc, _TCHAR* argv[])
#else
int main(int argc, const char* argv[])
#endif
{
double **X; // contient les inconnues DeltaG0f5 et E0_ij et E1_ij vector for pattern move
double* Delta_X; // increment sur les inconnues
double ***Y; // vector for exploratory move

string sbase;
cout<<"nom du fichier de base de donnees pour SAGE modele (exemple : Lind10) : ";
cin>>sbase_ref;
int nlam; // nombre de parametres a ajuster
cout<<"nombre de parametres a ajuster : ";
cin>>nlam;
achanger=new int[nlam];
int MAX_MOVE=1000;
X=new double*[MAX_MOVE];
```

```

Delta_X=new double [nlam+1];
valeur_g=new double [MAX_MOVE];
Y=new double**[MAX_MOVE];
for(int i=0;i<MAX_MOVE;i++)
{
    X[i]=new double[nlam+1];
    Y[i]=new double*[nlam+1];
    for(int j=0;j<nlam+1;j++)
    {
        Y[i][j]=new double[nlam+1];
    }
}
for( int i1=0;i1<nlam;i1++)
{
    cout<<"numero de la "<<i1+1<<"-ieme ligne de "<<sbase_ref<<" dont le DG0f ou le E 0/1 ij est
a estimer ";
    cin>>achanger[i1];
    cout<<endl;
}
keep='n'; // par default on ne sauvegarde pas les fichiers
cout<<"voulez-vous garder les fichiers temporaires ? (o/O - n/N) ";
cin>>keep;
ofstream fchi2("chi2.txt",ios::out);

string sresultats_exp="manips.txt";
ifstream resultats_exp(sresultats_exp.c_str(),ios::in);
int num_exp=0;
double T,memo_T;
while(!resultats_exp.eof())
{
    num_exp++;
    double xU,xPu,xAm,xO,potO2;
    resultats_exp>>xU>>xPu>>xAm>>xO>>T>>potO2;
    if(num_exp==1)
    {
        memo_T=T;
        cout<<"Temperature des manips : "<<T<<" K"<<endl;
    }
    else if(T!=memo_T)
    {
        cerr<<"Plusieurs temperatures dans le fichier "<<sresultats_exp<<" Arret"<<endl;
        return 10;
    }
}
resultats_exp.close();
cout<<"Delta_xi de depart (ex. : 10000.0) : "<<endl;
double max_delta_xi;
cin >>max_delta_xi;
fchi2<<setprecision(16)<<"Delta_Xi de depart : "<<max_delta_xi<<endl;
cout<<"Delta_xi d'arret (ex. : 10.0) : "<<endl;
double epsilon2;
cin >>epsilon2;
fchi2<<setprecision(16)<<"Delta_Xi d'arret : "<<epsilon2<<endl;
int first=1;
int iter=1;

```

```

lecture_valeurs_initiales(X[iter],sbase_ref,nlam,achanger,T);
for(int i2=1;i2<=nlam;i2++)
{
    cout<<setprecision(16)<<"T : "<<T<<"K ligne de "<<sbase_ref<<" : "<<achanger[i2-1]<<"
X["<<iter<<"]["<<i2<<"]="<<X[iter][i2]<<endl;
    fchi2<<setprecision(16)<<"T : "<<T<<"K ligne de "<<sbase_ref<<" : "<<achanger[i2-1]<<"
X["<<iter<<"]["<<i2<<"]="<<X[iter][i2]<<endl;
}
cout<<setprecision(16)<<"f="<<f(X[iter],sbase_ref,nlam,achanger,keep,T)<<endl;
fchi2<<setprecision(16)<<"f="<<f(X[iter],sbase_ref,nlam,achanger,keep,T)<<endl;
for(int i3=1;i3<=nlam;i3++) //step 1
{
    Delta_X[i3]=max_delta_xi;
}
while(max_delta_xi>epsilon2 && iter<MAX_MOVE-3)
{
    cout<<"max_delta_xi : "<<max_delta_xi<<endl;
    fchi2<<"max_delta_xi : "<<max_delta_xi<<endl;
    valeur_g[iter]=f(X[iter],sbase_ref,nlam,achanger,keep,T); //step 2
    for(int j=1;j<=nlam;j++)
        Y[iter][0][j]=X[iter][j];
    int different=0;
    while(different==0)
    {
        step3(X[iter],Delta_X,Y[iter],nlam,T);
        double epsilon1=1e-20;
        for(int j=1;j<=nlam;j++)
        {
            if(fabs(Y[iter][nlam][j]-X[iter][j])> epsilon1)
            {
                different=1;
                break;
            }
        }
        if(different==0)
        {
            for(int k=1;k<=nlam;k++)
            {
                Delta_X[k]/=2.;
            }
        }
    }
    for(int i=1;i<=nlam;i++)
    {
        X[iter+1][i]=Y[iter][nlam][i];
        cout<<setprecision(16)<<"T : "<<T<<"K ligne de "<<sbase_ref<<" : "<<achanger[i-1]<<"
X["<<iter<<"]["<<i<<"]="<<X[iter][i]<<endl;
        fchi2<<setprecision(16)<<"T : "<<T<<"K ligne de "<<sbase_ref<<" : "<<achanger[i-1]<<"
X["<<iter<<"]["<<i<<"]="<<X[iter][i]<<endl;
    }
    cout<<setprecision(16)<<"f="<<f(X[iter+1],sbase_ref,nlam,achanger,keep,T)<<endl;
    fchi2<<setprecision(16)<<"f="<<f(X[iter+1],sbase_ref,nlam,achanger,keep,T)<<endl;
}
while(f(Y[iter][nlam],sbase_ref,nlam,achanger,keep,T)<f(X[iter],sbase_ref,nlam,achanger,keep,T))
{

```

```

double *S; //step 5
S=new double[nlam+1];
for(int i=1;i<=nlam;i++)
{
    S[i]=X[iter+1][i]-X[iter][i];
}
double lambda=1.;
lambda=1.;
for(int i4=1;i4<=nlam;i4++)
{
    Y[iter+1][0][i4]=X[iter+1][i4]+lambda*S[i4];
}
iter++; //step 6
valeur_g[iter]=f(Y[iter][0],sbase_ref,nlam,achanger,keep,T);
step3(X[iter],Delta_X,Y[iter],nlam,T);

if(f(Y[iter][nlam],sbase_ref,nlam,achanger,keep,T)<f(X[iter],sbase_ref,nlam,achanger,keep,T))
{
    for(int i=1;i<=nlam;i++)
    {
        X[iter+1][i]=Y[iter][nlam][i];
        cout<<setprecision(16)<<"T : "<<T<<"K ligne de "<<sbase_ref<<" : "<<achanger[j-1]<<"
X["<<iter<<"]["<<i<<"]="<<X[iter][i]<<endl;
        fchi2<<setprecision(16)<<"T : "<<T<<"K ligne de "<<sbase_ref<<" : "<<achanger[j-1]<<"
X["<<iter<<"]["<<i<<"]="<<X[iter][i]<<endl;
    }
    cout<<setprecision(16)<<"f="<<f(X[iter+1],sbase_ref,nlam,achanger,keep,T)<<endl;
    fchi2<<setprecision(16)<<"f="<<f(X[iter+1],sbase_ref,nlam,achanger,keep,T)<<endl;
}
delete [] S;
}
for(int i5=1;i5<=nlam;i5++)
{
    X[iter+1][i5]=X[iter][i5];
    Delta_X[i5]/=2.;
}
max_delta_xi=fabs(Delta_X[1]);
for(int i6=1;i6<nlam;i6++)
{
    if(fabs(Delta_X[i6])>max_delta_xi)
        max_delta_xi=fabs(Delta_X[i6]);
}
}
fchi2.close();

delete[] achanger;
for(int i7=0;i7<MAX_MOVE;i7++)
{
    delete[] X[i7];
    for(int j=0;j<=nlam;j++)
        delete[] Y[i7][j];
    delete[] Y[i7];
}
delete[] X;
delete[] Y;

```

```

delete[] Delta_X;
delete[] valeur_g;
return 0;
}
void step3(double *X, double *Delta_X, double **Y, int nlam, double& T)
{
    for(int i=1;i<=nlam;i++)
    {
        double f_plus,f_moins,f_0;
        double *temp1;
        double *temp2;
        temp1=new double[nlam+1];
        temp2=new double[nlam+1];
        for(int j=1;j<=nlam;j++)
        {
            temp1[j]=Y[i-1][j];
            temp2[j]=Y[i-1][j];
            if(i==j)
            {
                temp1[j]+=Delta_X[i];
                temp2[j]-=Delta_X[i];
            }
        }
        f_plus=f(temp1,sbase_ref,nlam,achanger,keep,T);
        f_moins=f(temp2,sbase_ref,nlam,achanger,keep,T);
        f_0=f(Y[i-1],sbase_ref,nlam,achanger,keep,T);
        if(f_plus<f_0 && f_plus<f_moins)
            for(int j=1;j<=nlam;j++)
                Y[i][j]=temp1[j];
        else if(f_moins<f_0 && f_moins<f_plus)
            for(int j=1;j<=nlam;j++)
                Y[i][j]=temp2[j];
        else
            for(int j=1;j<=nlam;j++)
                Y[i][j]=Y[i-1][j];
        delete[] temp1;
        delete[] temp2;
    }
}

double g(double* X, int nlam)
{
    double valeur;
    valeur=X[1]-X[2]+2*X[1]*X[1]+2.*X[1]*X[2]+X[2]*X[2];
    return valeur;
}

void lecture_valeurs_initiales(double* X, string& sbase_ref, int& nlam, int* achanger, double& T)
{
    int longueur_ligne=89, num_ligne;
    ifstream base_ref(sbase_ref.c_str(),ios::in);
    num_ligne=0;
    char ligne_fichier[90];
    while(base_ref.getline(ligne_fichier,longueur_ligne))
    {

```

```

num_ligne++;
bool a_changer=false;
int i=0;
for(i=0;i<nlam;i++)
    if(num_ligne==achanger[i])
        {
            a_changer=true;
            break;
        }
if(a_changer)
{
    istringstream iss(ligne_fichier);
    double tmp,ref_A1,ref_B1;
    int nb = 0;
    if ( iss >> ref_A1 ) { ++nb; }
    if ( iss >> ref_B1 ) { ++nb; }
    if ( iss >> tmp ) { ++nb; }
    if(nb==3) // cas d'un deltaG0f
        {
            double tampon;
            tampon=ref_A1;
            ref_A1=ref_B1;
            ref_B1=tmp;
            tmp=tampon;
            X[i+1]=ref_A1+T*ref_B1;
            cout<<"X["<<i+1<<"]="<<ref_A1<<"+<<T<<"*"<<ref_B1<<"]="<<ref_A1+T*ref_B1<<endl;
        }
    else if(nb==2)
        {
            X[i+1]=ref_A1+T*ref_B1;
            cout<<"X["<<i+1<<"]="<<ref_A1<<"+<<T<<"*"<<ref_B1<<"]="<<ref_A1+T*ref_B1<<endl;
        }
    else
        {
            cerr<<"ERREUR"<<endl;
        }
    }
}
}
}

```

```

double f(double *X, string& sbase_ref, int& nlam, int* achanger, unsigned char keep, double& T)
{
    static int compteur=0;
    double chi2;
    string todo;
    int ok; //appel systeme ok
    double R=8.314;
    double ref_A1=0.,ref_B1=0.;
    int longueur_ligne=89, num_ligne;
#ifdef WIN32
    ofstream destr("destruction.bat",ios::out);
#else
    ofstream destr("destruction",ios::out);
#endif
    ostringstream osp(ios::out|ios::trunc);

```

```

osp<<"b";
osp.width(4);
osp.fill('0');
osp<<compteur;
ifstream base_ref(sbase_ref.c_str(),ios::in);
ofstream base(osp.str().c_str(),ios::out);
#ifdef WIN32
destr<<"del " <<osp.str().c_str()<<endl;
#else
destr<<"rm " <<osp.str().c_str()<<endl;
#endif
num_ligne=0;
char ligne_fichier[90];
while(base_ref.getline(ligne_fichier,longueur_ligne))
{
num_ligne++;
bool a_changer=false;
int i=0;
for(i=0;i<nlam;i++)
if(num_ligne==achanger[i])
{
a_changer=true;
break;
}
if(a_changer)
{
string alire;
istringstream iss(ligne_fichier);
double tmp=8000;// default MAX T
int nb = 0;
if ( iss >> ref_A1 ) { ++nb; }
if ( iss >> ref_B1 ) { ++nb; }
if ( iss >> tmp ) { ++nb; }
ostringstream os2(ios::out|ios::trunc);
if(nb==3) // cas d'un deltaG0f
{
double tampon;
tampon=ref_A1;
ref_A1=ref_B1;
ref_B1=tmp;
tmp=tampon;
}
if(nb==2)
{
os2<<X[i+1]<<" "<<"0.";
}
else if(nb==3)
{
os2<<tmp<<" "<<X[i+1]<<" "<<"0.;
}
else
{
cerr<<"ERREUR nb de parametres a changer dans la ligne "<<achanger[i]<<" :
"<<nb<<endl;
}
}

```

```

        base<<os2.str().c_str()<<endl;
    }
    else
        base<<ligne_fichier<<endl;
}
base_ref.close();
base.close();
string sresultats_exp="manips.txt";
ifstream resultats_exp(sresultats_exp.c_str(),ios::in);
int num_exp=0;
chi2=0.;
while(!resultats_exp.eof())
{
    num_exp++;
    double xU,xPu,xAm,xO,potO2;
    double nO,nU,nAm;
    double n,n1,n2,n3,n4,n5;
    resultats_exp>>xU>>xPu>>xAm>>xO>>T>>potO2;
    potO2*=1.e3;
    if(resultats_exp.eof())
        break;
    ostringstream osp1(ios::out|ios::trunc);
    osp1<<"b";
    osp1.width(4);
    osp1.fill('0');
    osp1<<compteur;
    ostringstream osp4(ios::out|ios::trunc);
    osp4<<"-";
    osp4.width(4);
    osp4.fill('0');
    osp4<<num_exp;
    string stest=osp1.str().c_str();
    stest+=osp4.str().c_str();
    stest+=".dat";
#ifdef WIN32
    destr<<"del " <<stest<<endl;
#else
    destr<<"rm " <<stest<<endl;
#endif
    ofstream test(stest.c_str(),ios::out);
    test<<"I" <<endl;
    test<<osp1.str().c_str()<<endl;
    test<<"P" <<endl;
    test<<"U" <<endl;
    test<<1 <<endl;
    test<<"P" <<endl;
    test<<1.0 <<endl;
    test<<"T" <<endl;
    test<<T <<endl;
    test<<"O" <<endl;
    test<<0 <<endl;
    test<<0 <<endl;
    test<<"C" <<endl;
    test<<"He(g)/phase_gaz/ M 1.0" <<endl;
    test<<"O2(g)/phase_gaz/ L " <<potO2/R/T/log(10.)<<endl;

```

```

//      cerr<<"O2(g)/phase_gaz/  L  potO2  "<<potO2<<"  potO2/R/T  :  "<<potO2/R/T<<"
potO2/R/T/log(10.)  :  "<<potO2/R/T/log(10.)<<endl;
  test<<"U(g)/phase_gaz/  M  "<<xU<<endl;
  test<<"Am(g)/phase_gaz/  M  "<<xAm<<endl;
  test<<"E"<<endl;
  test<<"Q"<<endl;
  test<<"E"<<endl;
  test<<"E"<<endl;
  test.close();
  string sres=osp1.str();
  sres+=osp4.str();
  sres+=" .res";
#ifdef WIN32
  destr<<"del " <<sres<<endl;
#else
  destr<<"rm " <<sres<<endl;
#endif
#ifdef WIN32
  string cmde="sag25.exe<" +stest+">" +sres.c_str();
#else
  string cmde="./sag25p<" +stest+">" +sres.c_str();
#endif
  ok=system(cmde.c_str());
  if(ok!=0)
  {
    cerr<<"probleme lors de l'appel systeme qui lance sage"<<endl;
    cerr.flush();
    return 0;
  }
  else
  {
#ifdef WIN32
    string cmde="find /";
    ok=system("del RESULT");
    ok=system("del NEWDAT");
#else
    string cmde="grep -";
    ok=system("rm RESULT");
    ok=system("rm NEWDAT");
#endif
    cmde+="c \"Am2O3(sc)\" ";
    cmde+=sres.c_str();
    cmde+=" >nb_Am2O3";
    ok=system(cmde.c_str());
    ifstream f_Am2O3("nb_Am2O3",ios::in); // ouverture du fichier de resultats
    int Am2O3;
#ifdef WIN32
    longueur_ligne=89;
    string deux_points=":";
    size_t found=0;
    while(f_Am2O3.getline(ligne_fichier,longueur_ligne))
    {
      string ligne_res=ligne_fichier;
      found=ligne_res.find(deux_points);
      if(found!=string::npos)

```



```

n5=0;
while(res.getline(ligne_fichier,longueur_ligne))
{
    ligne_res=ligne_fichier;

    istringstream iss01(ligne_fichier);
    string dummy;
    double r_dummy1,r_dummy2;
    if(ligne_res.compare(0,8," UO2(ss)")==0 || ligne_res.compare(0,7,"UO2(ss)")==0)
    {
        iss01>>dummy>>n1>>r_dummy1>>r_dummy2;
        //cerr<<"nUO2 : "<<n1<<endl;
    }
    else if(ligne_res.compare(0,11,"                U2O4.5(ss)")==0           ||
ligne_res.compare(0,10,"U2O4.5(ss)")==0)
    {
        iss01>>dummy>>n2>>r_dummy1>>r_dummy2;
        //cerr<<"nU2O4.5 : "<<n2<<endl;
    }
    else if(ligne_res.compare(0,9,"                AmO2(ss)")==0           ||
ligne_res.compare(0,8,"AmO2(ss)")==0)
    {
        iss01>>dummy>>n3>>r_dummy1>>r_dummy2;
        //cerr<<"nAmO2 : "<<n3<<endl;
    }
    else if(ligne_res.compare(0,12,"                Am5/4O2(ss)")==0           ||
ligne_res.compare(0,11,"Am5/4O2(ss)")==0)
    {
        iss01>>dummy>>n4>>r_dummy1>>r_dummy2;
        //cerr<<"nAmO5/4 : "<<n4<<endl;
    }
    else if(ligne_res.compare(0,13,"                U4/3Am4/3O16")==0           ||
ligne_res.compare(0,12,"U4/3Am4/3O16")==0)
    {
        iss01>>dummy>>n5>>r_dummy1>>r_dummy2;
        //cerr<<"nU4/3Am4/3O16/3 : "<<n5<<endl;
    }
    else if(ligne_res.compare(0,7," TOTAL:")==0 || ligne_res.compare(0,6,"TOTAL:")==0)
    {
        n=n1+n2+n3+n4+n5;
        //cerr<<" total : n="<<n<<endl;
        break;
    }
}
}
else if(ligne_res.compare(0,48," MOLE FRACTIONS OF THE SYSTEM COMPONENTS IN
THE ")==0 ||
ligne_res.compare(0,47,"MOLE FRACTIONS OF THE SYSTEM COMPONENTS IN THE
")==0)
{
    bool verif=false;
    if(res.getline(ligne_fichier,longueur_ligne)) // lecture fraction de U
    {
        ligne_res=ligne_fichier;
        if(res.getline(ligne_fichier,longueur_ligne)) // lecture fraction de O

```

```

        {
            verif=true;
            ligne_res=ligne_fichier;
        }
    }
    if(verif==false)
        cerr<<"fichier tronque"<<endl;
    if(verif && (ligne_res.compare(0,3," O ")==0 || ligne_res.compare(0,2,"O ")==0))
    {
        istringstream iss2(ligne_fichier);
        double f_molaire;
        string element;
        iss2>>element>>f_molaire;
        //cout<<"element : "<<element<<" fraction molaire : "<<f_molaire<<" O/M :
"<<f_molaire/(1.-f_molaire)<<endl;
        double xprimeO=f_molaire/(1.-f_molaire);
        chi2+=(xO-xprimeO)*(xO-xprimeO);
        //cout<<potO2/1000.<<" "<<xO<<" "<<xprimeO<<" "<<Am2O3<<endl;
        break;
    }
}
}
}
if(keep=='n' || keep=='N')
{
#ifdef WIN32
    todo="del ";
#else
    todo="rm ";
#endif
    todo +=stest;
    ok=system(todo.c_str());
#ifdef WIN32
    todo="del ";
#else
    todo="rm ";
#endif
    todo +=sres;
    ok=system(todo.c_str());
}
}

if(keep=='n' || keep=='N')
{
#ifdef WIN32
    todo="del ";
#else
    todo="rm ";
#endif
    todo +=osp.str();
    ok=system(todo.c_str());
}
return chi2;
}

```

ANNEXE II : BASE DE DONNEES

Cette annexe II présente les bases de données et les données thermodynamiques utilisées pour chaque température. Ces bases de données sont compatibles avec le logiciel SAGE.

Base de données à 873K

Lindemer+ : modif pour ajouter Am Thiriet Koning

```

21 2 9 7 0
C      U      Pu      O      Ba      Cs
I      Mo     Te      Zr     Nd      Ce
La     Sr     Rb      Gd     Am      H
N      He     Eu
  2  1  2
  2  1  2
phase_gaz
IDMX
Am(g)
1 1 243.00 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
  0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0
3000.00 279525.00 -129.8200
He(g)
1 1 4.0026 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
  0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0
3000.00 0.00 0.0000
O(g)
1 1 15.9994 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
  0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
3000.00 251450.67 -63.9882
O2(g)
1 1 31.9988 0.0 0.0 0.0 2.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
  0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
3000.00 0.00 0.0000
O3(g)
1 1 47.9992 0.0 0.0 0.0 3.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
  0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
3000.00 142243.86 68.0046
U(g)
1 1 238.0290 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
  0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
3000.00 512088.09 -120.2616
UO(g)
1 1 254.0284 0.0 1.0 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
  0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
3000.00 27506.23 -71.8269
UO2(g)
1 1 270.0278 0.0 1.0 0.0 2.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
  0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
3000.00 -492025.31 10.5008
UO3(g)
1 1 286.0272 0.0 1.0 0.0 3.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
  0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0

```

3000.00 -749522.87 52.9710
 sol_solide
 RKMP
 UO2(ss)
 1 1 270.0278 0.0 1.0 0.0 2.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 3000.00 -1080000.00 169.0000
 U2O4.5(ss)
 1 1 548.0553 0.0 2.0 0.0 4.500 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 3000.00 -2250000.00 391.4000
 AmO2(ss)
 1 1 274.9988 0.0 0.0 0.0 2.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 3000.00 -924068.00 167.4700
 Am5/4O2(ss)
 1 1 335.7488 0.0 0.0 0.0 2.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.25 0.0 0.0 0.0 0.0
 3000.00 -1107507.00 198.8100
 U4/3Am4/3O16/3 (ss)
 1 1 723.99 0.0 1.333333 0.0 5.333333 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.333333 0.0 0.0 0.0 0.0
 3000 -1584590 0
 U1/3(ss)
 1 1 79.333333 0.0 0.333333 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 3000.00 73433.00 -18.4000
 U3O7(ss)
 1 1 826.0000 0.0 3.0 0.0 7.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 3000.00 3396400.00 569.9000
 2
 3 4 1
 -407721. 0.
 2
 1 4 1
 95854. 0.
 2
 4 5 2
 1404537. 0.
 -1697000 0.
 2
 1 5 2
 66604. 0.
 -2251050. 0.
 2
 2 5 2
 -2031653 0.
 -132000 0.
 0
 Am2O3(sc)
 1 1 529.9982 0.0 0.0 0.0 3.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 2.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 3000.00 -1765450.5 323.94

Base de données à 973K

Lindemer+ : modif pour ajouter Am Thiriet Koning

```

21 2 9 7 0
C      U      Pu      O      Ba      Cs
I      Mo     Te      Zr     Nd      Ce
La     Sr     Rb      Gd     Am      H
N      He     Eu
  2  1  2
  2  1  2
phase_gaz
IDMX
Am(g)
1 1  243.00  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0
   0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  1.0  0.0  0.0  0.0  0.0
 3000.00  279525.00  -129.8200
He(g)
1 1  4.0026  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0
   0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  1.0  0.0
 3000.00  0.00  0.0000
O(g)
1 1  15.9994  0.0  0.0  0.0  1.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0
   0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0
 3000.00  251450.67  -63.9882
O2(g)
1 1  31.9988  0.0  0.0  0.0  2.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0
   0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0
 3000.00  0.00  0.0000
O3(g)
1 1  47.9992  0.0  0.0  0.0  3.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0
   0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0
 3000.00  142243.86  68.0046
U(g)
1 1  238.0290  0.0  1.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0
   0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0
 3000.00  512088.09  -120.2616
UO(g)
1 1  254.0284  0.0  1.0  0.0  1.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0
   0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0
 3000.00  27506.23  -71.8269
UO2(g)
1 1  270.0278  0.0  1.0  0.0  2.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0
   0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0
 3000.00  -492025.31  10.5008
UO3(g)
1 1  286.0272  0.0  1.0  0.0  3.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0
   0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0
 3000.00  -749522.87  52.9710
sol_solide
RKMP
UO2(ss)
1 1  270.0278  0.0  1.0  0.0  2.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0
   0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0
 3000.00  -1080000.00  169.0000
U2O4.5(ss)

```

1 1 548.0553 0.0 2.0 0.0 4.500 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 3000.00 -2250000.00 391.4000
 AmO2(ss)
 1 1 274.9988 0.0 0.0 0.0 2.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 3000.00 -924068.00 167.4700
 Am5/4O2(ss)
 1 1 335.7488 0.0 0.0 0.0 2.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.25 0.0 0.0 0.0 0.0
 3000.00 -1107507.00 198.8100
 U4/3Am4/3O16/3 (ss)
 1 1 723.99 0.0 1.333333 0.0 5.333333 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.333333 0.0 0.0 0.0 0.0
 3000 -1717390. 0
 U1/3(ss)
 1 1 79.333333 0.0 0.333333 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 3000.00 73433.00 -18.4000
 U3O7(ss)
 1 1 826.0000 0.0 3.0 0.0 7.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 3000.00 3396400.00 569.9000
 2
 3 4 1
 -406644. 0.
 2
 1 4 1
 81679. 0.
 2
 4 5 2
 1287130. 0.
 -1891824. 0.
 2
 1 5 2
 812001. 0.
 -1755048. 0.
 2
 2 5 2
 -2831218 0.
 -464500 0.
 0
 Am2O3(sc)
 1 1 529.9982 0.0 0.0 0.0 3.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 2.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 3000.00 -1765450.5 323.94

Base de données à 1123K

Lindemer+ : modif pour ajouter Am Thiriet Koning

```

21 2 9 7 0
C      U      Pu      O      Ba      Cs
I      Mo     Te      Zr     Nd      Ce
La     Sr     Rb      Gd     Am      H
N      He     Eu
  2 1 2
  2 1 2
phase_gaz
IDMX
Am(g)
1 1 243.00 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
  0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 3000.00 279525.00 -129.8200
He(g)
1 1 4.0026 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
  0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0
 3000.00 0.00 0.0000
O(g)
1 1 15.9994 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
  0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 3000.00 251450.67 -63.9882
O2(g)
1 1 31.9988 0.0 0.0 0.0 2.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
  0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 3000.00 0.00 0.0000
O3(g)
1 1 47.9992 0.0 0.0 0.0 3.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
  0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 3000.00 142243.86 68.0046
U(g)
1 1 238.0290 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
  0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 3000.00 512088.09 -120.2616
UO(g)
1 1 254.0284 0.0 1.0 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
  0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 3000.00 27506.23 -71.8269
UO2(g)
1 1 270.0278 0.0 1.0 0.0 2.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
  0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 3000.00 -492025.31 10.5008
UO3(g)
1 1 286.0272 0.0 1.0 0.0 3.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
  0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 3000.00 -749522.87 52.9710
sol_solide
RKMP
UO2(ss)
1 1 270.0278 0.0 1.0 0.0 2.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
  0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 3000.00 -1080000.00 169.0000
U2O4.5(ss)

```

1 1 548.0553 0.0 2.0 0.0 4.500 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 3000.00 -2250000.00 391.4000
 AmO2(ss)
 1 1 274.9988 0.0 0.0 0.0 2.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 3000.00 -924068.00 167.4700
 Am5/4O2(ss)
 1 1 335.7488 0.0 0.0 0.0 2.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.25 0.0 0.0 0.0 0.0
 3000.00 -1107507.00 198.8100
 U4/3Am4/3O16/3 (ss)
 1 1 723.99 0.0 1.333333 0.0 5.333333 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.333333 0.0 0.0 0.0 0.0
 3000 -1827650.0
 U1/3(ss)
 1 1 79.333333 0.0 0.333333 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 3000.00 73433.00 -18.4000
 U3O7(ss)
 1 1 826.0000 0.0 3.0 0.0 7.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 3000.00 3396400.00 569.9000
 2
 3 4 1
 -400111. 0.
 2
 1 4 1
 86421. 0.
 2
 4 5 2
 977495. 0.
 -1885697. 0.
 2
 1 5 2
 785758. 0.
 -1224794 0.
 2
 2 5 2
 -2359375. 0.
 108994. 0.
 0
 Am2O3(sc)
 1 1 529.9982 0.0 0.0 0.0 3.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 2.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 3000.00 -1765450.5 323.94

Base de données à 1273K

Lindemer+ : modif pour ajouter Am Thiriet Koning

```

21 2 9 7 0
C      U      Pu      O      Ba      Cs
I      Mo     Te      Zr     Nd      Ce
La     Sr     Rb      Gd     Am      H
N      He     Eu
  2  1  2
  2  1  2
phase_gaz
IDMX
Am(g)
1 1 243.00 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
   0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0
3000.00 279525.00 -129.8200
He(g)
1 1 4.0026 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
   0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0
3000.00 0.00 0.0000
O(g)
1 1 15.9994 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
   0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
3000.00 251450.67 -63.9882
O2(g)
1 1 31.9988 0.0 0.0 0.0 2.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
   0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
3000.00 0.00 0.0000
O3(g)
1 1 47.9992 0.0 0.0 0.0 3.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
   0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
3000.00 142243.86 68.0046
U(g)
1 1 238.0290 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
   0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
3000.00 512088.09 -120.2616
UO(g)
1 1 254.0284 0.0 1.0 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
   0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
3000.00 27506.23 -71.8269
UO2(g)
1 1 270.0278 0.0 1.0 0.0 2.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
   0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
3000.00 -492025.31 10.5008
UO3(g)
1 1 286.0272 0.0 1.0 0.0 3.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
   0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
3000.00 -749522.87 52.9710
sol_solide
RKMP
UO2(ss)
1 1 270.0278 0.0 1.0 0.0 2.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
   0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
3000.00 -1080000.00 169.0000
U2O4.5(ss)

```

1 1 548.0553 0.0 2.0 0.0 4.500 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 3000.00 -2250000.00 391.4000
 AmO2(ss)
 1 1 274.9988 0.0 0.0 0.0 2.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 3000.00 -924068.00 167.4700
 Am5/4O2(ss)
 1 1 335.7488 0.0 0.0 0.0 2.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.25 0.0 0.0 0.0 0.0
 3000.00 -1107507.00 198.8100
 U4/3Am4/3O16/3 (ss)
 1 1 723.99 0.0 1.333333 0.0 5.333333 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.333333 0.0 0.0 0.0 0.0
 3000 -2032470 0
 U1/3(ss)
 1 1 79.333333 0.0 0.333333 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 3000.00 73433.00 -18.4000
 U3O7(ss)
 1 1 826.0000 0.0 3.0 0.0 7.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 3000.00 3396400.00 569.9000
 2
 3 4 1
 -341525. 0.
 2
 1 4 1
 98512. 0.
 2
 4 5 2
 744975. 0.
 36325. 0.
 2
 1 5 2
 165250 0.
 -923509. 0.
 2
 2 5 2
 -1148875. 0.
 443625. 0.
 0
 Am2O3(sc)
 1 1 529.9982 0.0 0.0 0.0 3.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 2.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 3000.00 -1765450.5 323.94

Base de données à 1373K

Lindemer+ : modif pour ajouter Am Thiriet Koning

```

21 2 9 7 0
C      U      Pu      O      Ba      Cs
I      Mo     Te      Zr     Nd      Ce
La     Sr     Rb      Gd     Am      H
N      He     Eu
  2  1  2
  2  1  2
phase_gaz
IDMX
Am(g)
1 1 243.00 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
   0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0
3000.00 279525.00 -129.8200
He(g)
1 1 4.0026 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
   0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0
3000.00 0.00 0.0000
O(g)
1 1 15.9994 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
   0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
3000.00 251450.67 -63.9882
O2(g)
1 1 31.9988 0.0 0.0 0.0 2.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
   0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
3000.00 0.00 0.0000
O3(g)
1 1 47.9992 0.0 0.0 0.0 3.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
   0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
3000.00 142243.86 68.0046
U(g)
1 1 238.0290 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
   0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
3000.00 512088.09 -120.2616
UO(g)
1 1 254.0284 0.0 1.0 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
   0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
3000.00 27506.23 -71.8269
UO2(g)
1 1 270.0278 0.0 1.0 0.0 2.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
   0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
3000.00 -492025.31 10.5008
UO3(g)
1 1 286.0272 0.0 1.0 0.0 3.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
   0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
3000.00 -749522.87 52.9710
sol_solide
RKMP
UO2(ss)
1 1 270.0278 0.0 1.0 0.0 2.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
   0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
3000.00 -1080000.00 169.0000
U2O4.5(ss)

```

1 1 548.0553 0.0 2.0 0.0 4.500 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 3000.00 -2250000.00 391.4000
 AmO2(ss)
 1 1 274.9988 0.0 0.0 0.0 2.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 3000.00 -924068.00 167.4700
 Am5/4O2(ss)
 1 1 335.7488 0.0 0.0 0.0 2.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.25 0.0 0.0 0.0 0.0
 3000.00 -1107507.00 198.8100
 U4/3Am4/3O16/3 (ss)
 1 1 723.99 0.0 1.333333 0.0 5.333333 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.333333 0.0 0.0 0.0 0.0
 3000 -1940070 0
 U1/3(ss)
 1 1 79.333333 0.0 0.333333 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 3000.00 73433.00 -18.4000
 U3O7(ss)
 1 1 826.0000 0.0 3.0 0.0 7.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 3000.00 -3396400.00 569.9000
 2
 3 4 1
 -45817 0.
 2
 1 4 1
 -10707. 0.
 2
 4 5 2
 326395 0.
 -6298. 0.
 2
 1 5 2
 -830841. 0.
 156441. 0.
 2
 2 5 2
 -1361477. 0.
 -495117. 0.
 0
 Am2O3(sc)
 1 1 529.9982 0.0 0.0 0.0 3.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 2.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 3000.00 -1765450.5 323.94

Base de données à 1573K

Lindemer+ : modif pour ajouter Am Thiriet Koning

```

21 2 9 7 1
C      U      Pu      O      Ba      Cs
I      Mo     Te      Zr     Nd      Ce
La     Sr     Rb      Gd     Am      H
N      He     Eu
  2 1 2
  2 1 2
phase_gaz
IDMX
Am(g)
1 1 243.00 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
  0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 3000.00 279525.00 -129.8200
He(g)
1 1 4.0026 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
  0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0
 3000.00 0.00 0.0000
O(g)
1 1 15.9994 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
  0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 3000.00 251450.67 -63.9882
O2(g)
1 1 31.9988 0.0 0.0 0.0 2.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
  0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 3000.00 0.00 0.0000
O3(g)
1 1 47.9992 0.0 0.0 0.0 3.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
  0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 3000.00 142243.86 68.0046
U(g)
1 1 238.0290 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
  0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 3000.00 512088.09 -120.2616
UO(g)
1 1 254.0284 0.0 1.0 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
  0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 3000.00 27506.23 -71.8269
UO2(g)
1 1 270.0278 0.0 1.0 0.0 2.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
  0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 3000.00 -492025.31 10.5008
UO3(g)
1 1 286.0272 0.0 1.0 0.0 3.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
  0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 3000.00 -749522.87 52.9710
sol_solide
RKMP
UO2(ss)
1 1 270.0278 0.0 1.0 0.0 2.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
  0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 3000.00 -1080000.00 169.0000
U2O4.5(ss)

```

1 1 548.0553 0.0 2.0 0.0 4.500 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 3000.00 -2250000.00 391.4000
 AmO2(ss)
 1 1 274.9988 0.0 0.0 0.0 2.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 3000.00 -924068.00 167.4700
 Am5/4O2(ss)
 1 1 335.7488 0.0 0.0 0.0 2.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.25 0.0 0.0 0.0 0.0
 3000.00 -1107507.00 198.8100
 U4/3Am4/3O16/3 (ss)
 1 1 723.99 0.0 1.333333 0.0 5.333333 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.333333 0.0 0.0 0.0 0.0
 3000 -1870990 0
 U1/3(ss)
 1 1 79.333333 0.0 0.333333 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 3000.00 73433.00 -18.4000
 U3O7(ss)
 1 1 826.0000 0.0 3.0 0.0 7.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 3000.00 -3396400.00 569.9000
 2
 3 4 1
 -29095. 0.
 2
 1 4 1
 1356. 0.
 2
 4 5 2
 144536. 0.
 -2251223 0.
 2
 1 5 2
 182262. 0.
 112364. 0.
 2
 2 5 2
 198091. 0.
 100698. 0.
 0
 Am2O3(sc)
 1 1 529.9982 0.0 0.0 0.0 3.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 2.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 3000.00 -1765450.5 323.94

Base de données à 2023K

Lindemer+ : modif pour ajouter Am Thiriet Koning

```

21 2 9 7 0
C      U      Pu      O      Ba      Cs
I      Mo     Te      Zr     Nd      Ce
La     Sr     Rb      Gd     Am      H
N      He     Eu
  2 1 2
  2 1 2
phase_gaz
IDMX
Am(g)
1 1 243.00 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
  0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 3000.00 279525.00 -129.8200
He(g)
1 1 4.0026 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
  0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0
 3000.00 0.00 0.0000
O(g)
1 1 15.9994 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
  0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 3000.00 251450.67 -63.9882
O2(g)
1 1 31.9988 0.0 0.0 0.0 2.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
  0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 3000.00 0.00 0.0000
O3(g)
1 1 47.9992 0.0 0.0 0.0 3.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
  0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 3000.00 142243.86 68.0046
U(g)
1 1 238.0290 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
  0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 3000.00 512088.09 -120.2616
UO(g)
1 1 254.0284 0.0 1.0 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
  0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 3000.00 27506.23 -71.8269
UO2(g)
1 1 270.0278 0.0 1.0 0.0 2.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
  0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 3000.00 -492025.31 10.5008
UO3(g)
1 1 286.0272 0.0 1.0 0.0 3.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
  0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 3000.00 -749522.87 52.9710
sol_solide
RKMP
UO2(ss)
1 1 270.0278 0.0 1.0 0.0 2.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
  0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 3000.00 -1080000.00 169.0000
U2O4.5(ss)

```

1 1 548.0553 0.0 2.0 0.0 4.500 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 3000.00 -2250000.00 391.4000
 AmO2(ss)
 1 1 274.9988 0.0 0.0 0.0 2.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 3000.00 -924068.00 167.4700
 Am5/4O2(ss)
 1 1 335.7488 0.0 0.0 0.0 2.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.25 0.0 0.0 0.0 0.0
 3000.00 -1107507.00 198.8100
 U4/3Am4/3O16/3 (ss)
 1 1 723.99 0.0 1.333333 0.0 5.333333 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.333333 0.0 0.0 0.0 0.0
 3000 -1434800 0
 U1/3(ss)
 1 1 79.333333 0.0 0.333333 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 3000.00 73433.00 -18.4000
 U3O7(ss)
 1 1 826.0000 0.0 3.0 0.0 7.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 3000.00 3396400.00 569.9000
 2
 3 4 1
 2048005 0.
 2
 1 4 1
 1566005 0.
 2
 4 5 2
 40012 0.
 -1256.
 2
 1 5 2
 -887626. 0.
 1025. 0.
 2
 2 5 2
 -1342126. 0.
 1312769. 0.
 0
 Am2O3(sc)
 1 1 529.9982 0.0 0.0 0.0 3.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 2.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 3000.00 -1765450.5 323.94

RESUME / ABSTRACT**ELABORATION DE COMBUSTIBLE A BASE D'OXYDES D'URANIUM ET D'AMERICIUM :
MODELISATION THERMODYNAMIQUE ET PROPRIETES DES MATERIAUX**

Mots clés : Combustible, Transmutation, Américium, Modélisation thermodynamique, Frittage, Potentiel d'oxygène, Auto-irradiation, Spectroscopie d'absorption X.

L'exploitation des réacteurs à eau pressurisée génère des produits de fission et d'actinides mineurs (Np, Am, Cm) qui sont potentiellement recyclables par leur transmutation en réacteurs à neutrons rapides. Dans ce contexte, l'objectif de la thèse a été d'étudier les conditions de fabrication de nouveaux combustibles de type $U_{1-y}Am_yO_{2\pm x}$ dont les spécificités thermodynamiques requièrent un contrôle précis du potentiel d'oxygène lors du frittage. Une première étape vers cette maîtrise du procédé a été réalisée en développant un modèle thermodynamique permettant de déterminer les conditions optimales de frittage et à partir duquel des matériaux $U_{1-y}Am_yO_{2\pm x}$ ($y=0,10; 0,15; 0,20; 0,30$) ont été élaborés. En conditions surstoichiométriques à basse température, les composés sont multiphasés et poreux alors que dans le cas des conditions réductrices à haute température, les matériaux obtenus sont monophasés de structure fluorine et denses. Les analyses de XAFS ont permis d'apporter des points expérimentaux supplémentaires pour l'ajustement du modèle thermodynamique et ont également mis en évidence la réduction totale d'Am(+IV) en Am(+III). Celle-ci s'accompagne de l'oxydation partielle d'U(+IV) en U(+V) qui résulte d'un mécanisme de compensation de charge. Enfin, compte tenu de l'activité α élevée de l'Am, l'effet de l'auto-irradiation a été étudié pour deux types de microstructure et deux teneurs en Am (10 et 15%). Pour chaque composition, on observe une expansion du paramètre de maille sans changement de phase combinée à un gonflement macroscopique du diamètre des pastilles pouvant atteindre 1,2% dans le cas des composés denses et 0,6% pour les matériaux à porosité contrôlée.

**FABRICATION OF URANIUM-AMERICUM MIXED OXIDE FUELS : THERMODYNAMICAL MODELING
AND MATERIALS PROPERTIES**

Keywords : Fuel, Transmutation, Americium, Uranium, Sintering, Oxygen potential, Self-irradiation, XAFS

Fuel irradiation in pressurized water reactors lead to the formation of fission products and minor actinides (Np, Am, Cm) which can be transmuted in fast neutrons reactors. In this context, the aim of this work was to study the fabrication conditions of the $U_{1-y}Am_yO_{2\pm x}$ fuels which exhibit particular thermodynamical properties requiring an accurate monitoring of the oxygen potential during the sintering step. For this reason, a thermodynamical model was developed to assess the optimum sintering conditions for these materials. From these calculations, $U_{1-y}Am_yO_{2\pm x}$ ($y=0.10; 0.15; 0.20; 0.30$) were sintered in two range of atmosphere. In hyperstoichiometric conditions at low temperature, porous and multiphasic compounds are obtained whereas in reducing conditions at high temperature materials are dense and monophasic. XAFS analyses were performed in order to obtain additional experimental data for the thermodynamical modeling refinement. These characterizations also showed the reduction of Am(+IV) to Am(+III) and the partial oxidation of U(+IV) to U(+V) due to a charge compensation mechanism occurring during the sintering. Finally, taking into account the high α activity of Am, self-irradiation effects were studied for two types of microstructures and two Am contents (10 and 15%). For each composition, a lattice parameter increase was observed without structural change coupled with a macroscopic swelling of the pellet diameter up to 1.2% for the dense compounds and 0.6% for the tailored porosity materials.