

Université de Limoges  
Ecole Doctorale Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique,  
Energétique et Aéronautique

Thèse N° 20-2012

**THESE**

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES**

*Discipline* : Matériaux Céramiques et Traitements de Surface  
présentée et soutenue par

**Sébastien NOYAU**

---

**ETUDE DES PHENOMENES  
D'AUTODIFFUSION ET D'INTERDIFFUSION DU PLUTONIUM  
DANS DES CERAMIQUES DE TYPE  $U_{1-y}Pu_yO_{2+x}$**

---

*Directeurs de thèse* : Alexandre MAITRE

Fabienne AUDUBERT

Soutenue le 03 Juillet 2012 devant la Commission d'Examen :

Président :	Mme M. PIJOLAT	Professeur	ENSM – Saint-Etienne
Rapporteurs :	M. J-M. HEINTZ M. D. MANGELINCK	Professeur Directeur de recherche	ICMCB – Pessac IM2NP – Marseille
Examineurs :	M. D. WARIN M. J. LEHELLE Mme F. AUDUBERT M. A. MAITRE	Chef de programme Ingénieur de recherche Ingénieur de recherche Professeur	CEA – Saclay CEA – Cadarache CEA – Cadarache SPCTS – Limoges
Invité :	M. A. CHOTARD	Ingénieur de recherche	AREVA NP – Lyon

Thèse préparée au sein du Laboratoire des Technologies d'Elaboration des Combustibles  
du Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives du centre de Cadarache

En collaboration avec le laboratoire Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface  
(UMR CNRS 7315) de Limoges



# REMERCIEMENTS

Cette thèse a été réalisée au Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives sur le site de Cadarache au sein du Laboratoire des Technologies d'Elaboration des Combustibles (LTEC) du Service Plutonium Uranium et Actinides mineurs (SPUA) du Département d'Etudes des Combustibles (DEC), en collaboration avec le laboratoire Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface (UMR CNRS 7315) de Limoges.

Je remercie François Boussard et son successeur, Tony d'Aletto, chef du SPUA, et Sylvie Dubois, chef du LTEC, de m'avoir accueilli respectivement 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 vivement Monsieur Alexandre Maître, Professeur à l'Université de Limoges, d'avoir accepté de diriger cette thèse et de l'avoir encadrée avec attention malgré la distance.

J'exprime toute ma reconnaissance et ma gratitude à Fabienne Audubert, Ingénieur de Recherche au CEA, pour son grand soutien dans l'encadrement de cette thèse. Plus qu'une directrice de thèse, elle m'a soutenu dans les moments difficiles et je l'en remercie. Qu'elle reçoive ici le témoignage de mon amitié sincère et de toute mon estime.

Je remercie Madame Michèle Pijolat d'avoir accepté de présider le jury de soutenance, Messieurs Jean-Marc Heintz et Dominique Mangelinck en leur qualité de rapporteurs de mon manuscrit ainsi que Messieurs Jacques Léchelle, Dominique Warin et Alain Chotard, d'avoir accepté de juger ce travail.

J'exprime toute ma reconnaissance et ma gratitude à Jacques Léchelle, Ingénieur de recherche au CEA, pour nos fructueux échanges scientifiques tout au long de cette thèse et pour sa collaboration dans l'étude de l'interdiffusion. Je ne serais le remercier assez de sa disponibilité et de son implication, même à des heures, parfois, tardives. Qu'il reçoive également ici le témoignage de mon amitié sincère et de toute mon estime.

Je remercie sincèrement Philippe Garcia, Ingénieur de recherche au CEA, pour sa collaboration dans l'étude de l'autodiffusion. Sa disponibilité, son expertise et nos nombreux échanges scientifiques m'ont guidé dans cette étude complexe. Il a su trouvé les mots justes : « Il faut être ignorant, inconscient ou fou pour se lancer là-dedans ».

Je remercie Philippe Martin pour son aide précieuse lors des expériences à l'ESRF ainsi que pour le traitement et l'exploitation des données de XAFS.

Je remercie Renaud Belin pour son grand soutien au cours de ces années de thèse. Je le remercie également de m'avoir éclairé sur le chemin de Mac©, oh grand vodou !

Je voudrais remercier tous les agents CEA qui par leur apport scientifique, technique et humain ont contribué au bon déroulement de cette thèse.

En particulier les agents du bâtiment 717 que j'ai côtoyés quotidiennement, avec qui j'ai transpiré (ça c'est bien vrai !!!), et qui m'ont soutenu dans les moments difficiles. J'ai passé des moments exceptionnels avec des personnes dévouées et d'une extrême gentillesse et

sympathie. Un grand merci à Jean-Christophe Richaud, Marie-Annick Martinez, Audrey Miard, Thierry Dubois, Antoine Arredondo, Sonia Royère, Thérèse Fournier, Anne-Charlotte Robisson, Guy Lamazère, Yves Marc, Laurence Aufore, Frédéric Adenot, William Pierson, Max Eymard, Muriel Reynaud. Je n'oublie pas Christophe Roubaud, Isabelle Félines, Fabrice Mazaudier, Jean-Michel Untrau, Jean-Pierre Ottaviani, Jérôme Frenel, Elodie Godailler, Roger Rambier, Thierry Ravel, Didier Paul, Christine Berlanga, Philippe Beaugelin, Mathias Soulon, Gilles Cécilia. La liste est encore longue ! Mais travailler sur le plutonium implique toujours beaucoup de personnes ! Je remercie donc tous les agents d'exploitation, ingénieurs, techniciens, secrétaires, chefs de laboratoire, adjoints au chef de service, SPR ; encore merci et désolé pour ceux et celles que j'oublie...

Je remercie chaleureusement Bertrand Pasquet et Ingrid Roure, l'équipe du SIMS au LECA, pour leur implication, leur expertise, leur patience, leur gentillesse et leur sympathie. On a transpiré devant ce SIMS ! Je n'oublie pas Claudine Pozo responsable du profilomètre, Dominique Pêcheur chef du LEMCI qui m'a accueilli dans son laboratoire ainsi que toutes les personnes rencontrées lors de mes séjours au bâtiment 316, qui m'ont très vite intégré et avec qui j'ai passé de bons moments. Je remercie également tous les agents qui ont contribué aussi dans cette installation au bon déroulement de mes travaux de recherche.

Je tiens également à remercier Eric Bertrand et Philippe Sornay, pour ne citer qu'eux, et tous les agents du bâtiment 315 qui ont contribué à mes travaux, ainsi que les personnes que j'ai croisé et avec qui j'ai passé de bons moments. J'adresse de la même manière mes remerciements aux collègues du bâtiment 352 (Laboratoire des Lois de Comportement des Combustibles).

Je remercie Thibaut Truphémus, avec qui j'ai partagé un bureau et bien plus pendant cette thèse. Ah ! Que de bons moments partagés ensemble ! Je lui souhaite courage et réussite pour la dernière ligne droite !

Je remercie également les thésards, stagiaires et post-doctorants qui auront rythmé ces années de thèse et qui malgré leur bref passage pour certains, auront marqué mon esprit par leur gentillesse et leur sympathie. Merci à Régis Thomas, Romain Vauchy et Gaëlle Raveu. Je ne leur souhaite que le meilleur pour leur thèse !

Je ne peux oublier Nicolas Blanc de Lanaute, Vincent Lamirand, Alan Handschuh, Agathe Courteille, Elisabeth Gavilan et Amélie Michel. Merci pour votre amitié, votre soutien infini et les bons moments passés !

Je garde une pensée pour mes amis de Bordeaux, Guillaume, Vincent, Bertrand, Céline, Benjamin.

J'en profite pour remercier mes amis de toujours chers à mon cœur, Jean-Mathieu, Philippe, Alexandre, Julie. Quel bonheur d'avoir la sensation que le temps s'arrête entre chacune de nos retrouvailles.

Je remercie infiniment ma maman qui s'est toujours démenée pour moi. Que ce mémoire constitue, si besoin était, une marque de reconnaissance envers elle. Merci maman.

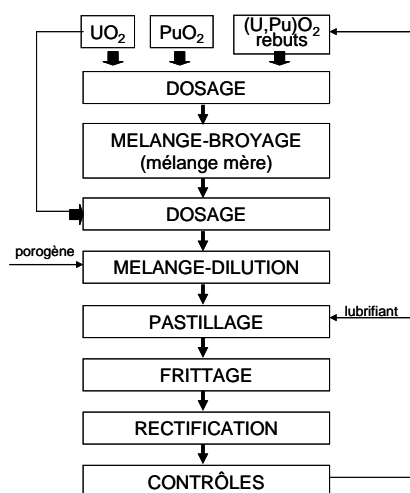
Coralie, je te remercie pour tout, à l'infini et jusque dans les univers parallèles ! Je t'embrasse tendrement.

# **INTRODUCTION**



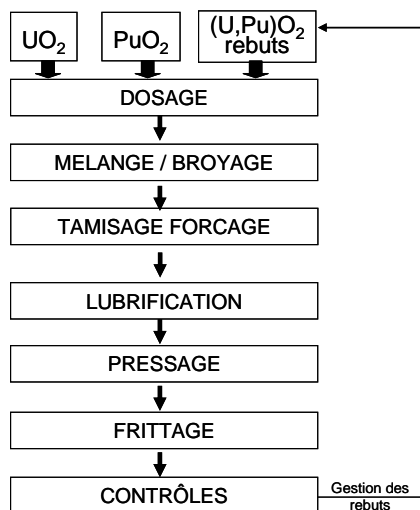
Les réacteurs nucléaires actuels utilisent essentiellement du dioxyde d'uranium ( $\text{UO}_2$ ) comme combustible. Ils fournissent environ 15% des besoins en électricité mondiale, correspondant à un besoin annuel de 68 kT d'uranium pour assurer leur fonctionnement. En faisant le choix du recyclage, la France propose une gestion durable des ressources énergétiques en récupérant les matières valorisables à très haut potentiel énergétique, comme le plutonium, tout en assurant d'importantes économies d'uranium naturel grâce à l'utilisation de combustible à base d'uranium et de plutonium, le combustible MOX. L'usine de fabrication française, MELOX, située à Marcoule, produit chaque année jusqu'à 190 T de métal lourd. Actuellement, 40 réacteurs dans le monde utilisent le combustible MOX. Le combustible des réacteurs de génération III (EPR) sera également un combustible MOX.

Ce combustible est fabriqué par un procédé de métallurgie des poudres qui repose sur l'élaboration d'un premier mélange fortement chargé en plutonium (~30%) puis par sa dilution par le dioxyde d'uranium à la teneur en plutonium recherchée (3 à 10%). Un traitement thermique à haute température permet ensuite d'homogénéiser les oxydes et de densifier le combustible jusqu'à une valeur spécifiée, égale à 95% de la densité théorique. La microstructure du MOX ainsi obtenue est constituée de trois phases : une phase riche en plutonium, une phase d'enrobage  $(\text{U, Pu})\text{O}_2$  et une phase riche en uranium. Ce procédé de fabrication ; appelé aussi MIMAS (Micronisation of MASTer blend), est représenté sur la **Figure 1**.



**Figure 1** : Procédé de fabrication MIMAS.

Les études sur les réacteurs nucléaires du futur de génération IV, tels que les Réacteurs à Neutrons Rapides et à caloporteur Na (RNR-Na), prévoient l'utilisation de combustibles à base d'oxydes mixtes  $\text{U}_{1-y}\text{Pu}_y\text{O}_{2\pm x}$  plus fortement chargés en plutonium (teneurs comprises entre 30 et 45% at.). Par analogie avec les combustibles des RNR-Na du passé (Phénix, Super-Phénix), le procédé de fabrication envisagé serait le procédé de fabrication COCA (**Figure 2**). Ce procédé repose sur le co-broyage des poudres de  $\text{UO}_2$  et de  $\text{PuO}_2$  à la teneur finale en Pu visée (co-broyage direct). Le traitement de frittage à haute température permet ensuite une très bonne homogénéisation du combustible et conduit à une densification de l'ordre de 95% de la densité théorique.



**Figure 2** : Procédé de fabrication COCA.

La fabrication de ces combustibles est également envisagée à partir de poudres d'oxydes mixtes  $U_{1-y}Pu_yO_{2\pm x}$  fabriquées par co-conversion oxalique du nitrate d'uranyle et du nitrate de plutonium. La teneur finale en Pu est ajustée soit lors de la fabrication des oxydes mixtes, soit par dilution des oxydes mixtes avec  $UO_2$ .

La détermination des différents coefficients de diffusion des espèces constituant les oxydes mixtes est essentielle à la maîtrise de phénomènes dans lesquels apparaît un transport de matière tels que les réactions à l'état solide comme l'homogénéisation et la formation de solutions solides à partir de poudres co-broyées, la croissance et la coalescence de précipités, l'évolution morphologique de la surface des solides, la croissance, l'élimination ou la migration de cavités ou de bulles (phénomènes nucléaires), le fluage à haute température, le frittage, le grossissement de grains, etc.

L'intérêt des expériences de diffusion n'est pas seulement de favoriser une meilleure maîtrise des phénomènes de transport de matière ; elles servent aussi à déterminer et à caractériser les mécanismes élémentaires des mouvements atomiques. Dans un cristal, les défauts ponctuels (*e.g.* lacunes, interstitiels) sont impliqués et les mesures de coefficients de diffusion permettent d'accéder à des grandeurs thermodynamiques de formation et de migration de ces défauts, quelquefois d'interaction de ces défauts entre eux ou avec d'autres défauts (impuretés, défauts étendus).

Les présents travaux, co-financés par AREVA-NC, ont été réalisés au CEA de Cadarache, dans le Laboratoire des Technologies d'Elaboration des Combustibles (DEC/SPUA), dans une installation dédiée à la manipulation du plutonium (LEFCA) et en collaboration avec le laboratoire Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface de Limoges.

La revue bibliographique constituant le premier chapitre de ce mémoire révèle un manque de données concernant les coefficients de diffusion des espèces U et Pu dans des oxydes mixtes de teneur supérieure à 30%at.. L'objectif de ce travail est donc d'établir une méthode originale pour approfondir les connaissances sur l'autodiffusion et l'interdiffusion des espèces U et Pu dans les oxydes mixtes  $U_{1-y}Pu_yO_{2\pm x}$  dans le domaine des fortes teneurs en plutonium (>30%at. Pu) et, plus particulièrement, dans l'oxyde mixte  $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$ .



Le manuscrit comprend quatre chapitres complémentaires :

- Le premier chapitre rassemble l'essentiel des données physico-chimiques disponibles sur le système U-Pu-O et une analyse de la littérature sur les valeurs des coefficients de diffusion de U et Pu dans des oxydes nucléaires.

- Le chapitre II est consacré à la mise en place d'un procédé d'élaboration des céramiques denses de  $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$  et, à l'étude de l'influence du potentiel d'oxygène sur le frittage réactif du mélange de poudres  $UO_2 - 45\% PuO_2$ .

- Le chapitre III traite de l'autodiffusion du plutonium en volume et aux joints de grains dans l'oxyde mixte  $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$ , à quatre températures (1500 – 1700°C) pour un seul potentiel d'oxygène égal à  $-395 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . La méthode d'analyse SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry), non utilisée dans les études passées sur les oxydes mixtes, a été mise en œuvre dans le cadre de cette étude.

- Le chapitre IV donne accès aux coefficients d'interdiffusion volumique U-Pu dans le système  $UO_2 - U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$  en fonction de la concentration en plutonium à trois températures (1500 - 1700°C), pour un potentiel d'oxygène visé de  $-395 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .



# CHAPITRE I

## REVUE DES CONNAISSANCES SUR LES OXYDES MIXTES $U_{1-y}Pu_yO_{2\pm x}$



# I. Propriétés des oxydes nucléaires

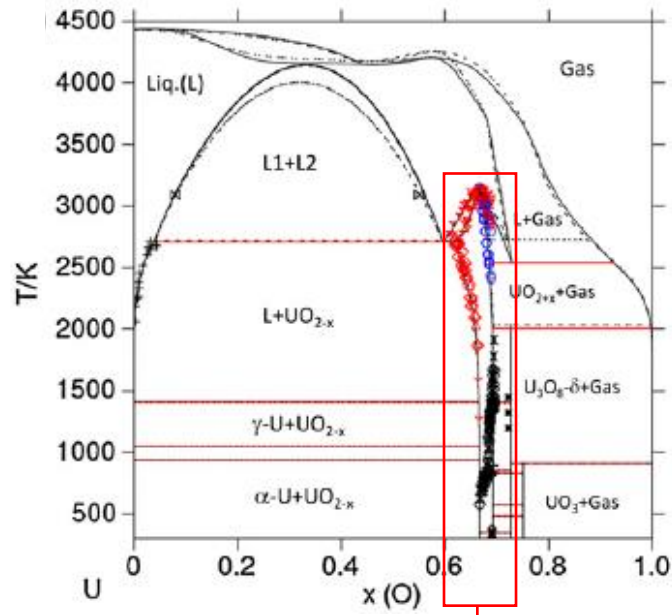
## I.1. Diagramme de phases thermodynamique

### I.1.1. Système binaire U-O

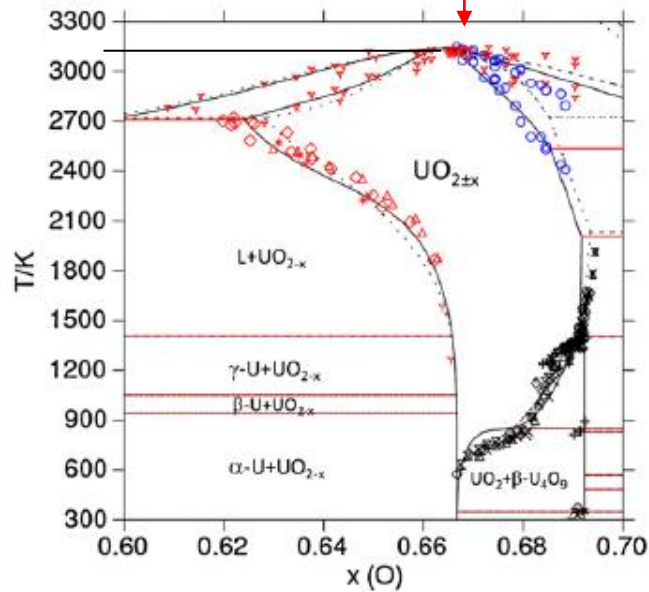
Les systèmes binaires U-O et Pu-O ont fait l'objet d'études expérimentales au cours des années 1960 et 1970 suivies dans les années 1990 jusqu'à nos jours par un effort de modélisation ayant conduit à la proposition de diagrammes binaires très précis.

Pour ce qui concerne le système U-O (**Figure 3**), on pourra se reporter aux travaux de Guéneau *et al.* (Guéneau, Baichi *et al.* 2002; Guéneau, Dupin *et al.* 2011) qui proposent une modélisation du diagramme de phases U-O calculé au moyen du logiciel Thermo-Calc et en se servant de la base de données FUELBASE qui est développée depuis 2005 dans le cadre des projets européens ACTINET et F-BRIDGE.

A température ambiante et pression d'oxygène atmosphérique,  $\text{UO}_2$  a tendance à s'oxyder progressivement en  $\text{UO}_{2,01}$ ,  $\text{U}_4\text{O}_9$ ,  $\text{U}_3\text{O}_8$  pour finalement donner  $\text{UO}_3$ , forme oxydée de l'uranium la plus stable dans ces conditions. Avec l'augmentation de la température, le domaine d'écart à la stœchiométrie s'élargit fortement vers des valeurs sur-stœchiométriques. Ainsi, un oxyde de stœchiométrie  $\text{UO}_{2,25}$  monophasé peut être obtenu à près de  $1120^\circ\text{C}$ . La possibilité d'atteindre un écart à la stœchiométrie négatif (sous-stœchiométrie) significatif n'est envisageable qu'au-delà de  $1000^\circ\text{C}$ .



(a)



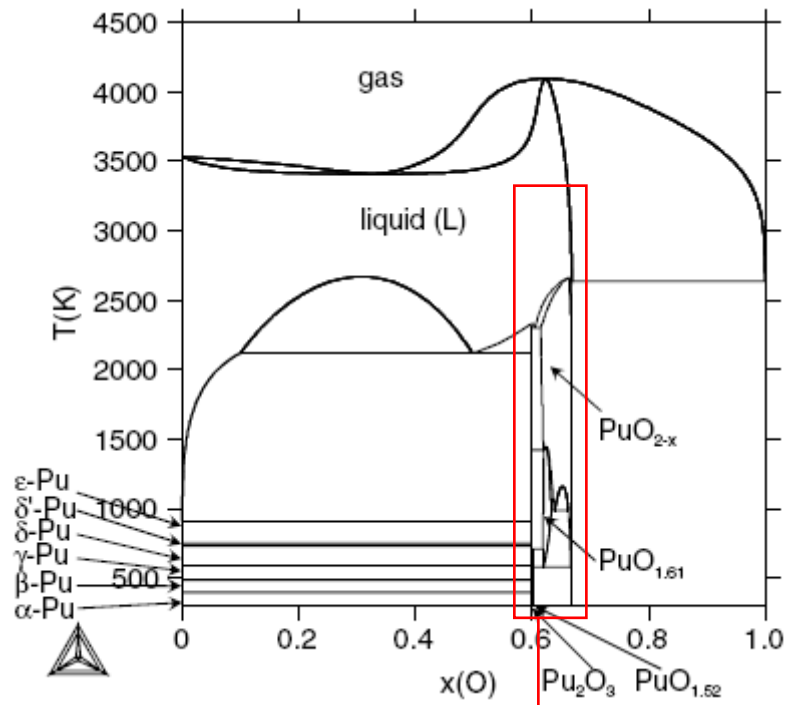
(b)

**Figure 3** : (a) Diagramme de phases U-O calculé à l'aide du logiciel Thermo-Calc (Guéneau, Dupin *et al.* 2011), (b) Diagramme détaillé pour une composition en oxygène comprise entre 60 et 70%at. Les lignes en pointillés correspondent à l'ancienne représentation du diagramme de phases issu de (Guéneau, Baichi *et al.* 2002). Les points expérimentaux de couleur noire proviennent de (Labroche, Dugne *et al.* 2003), ceux de couleur rouge de (Baichi, Chatillon *et al.* 2006) et ceux de couleur bleue de (Manara, Ronchi *et al.* 2005).

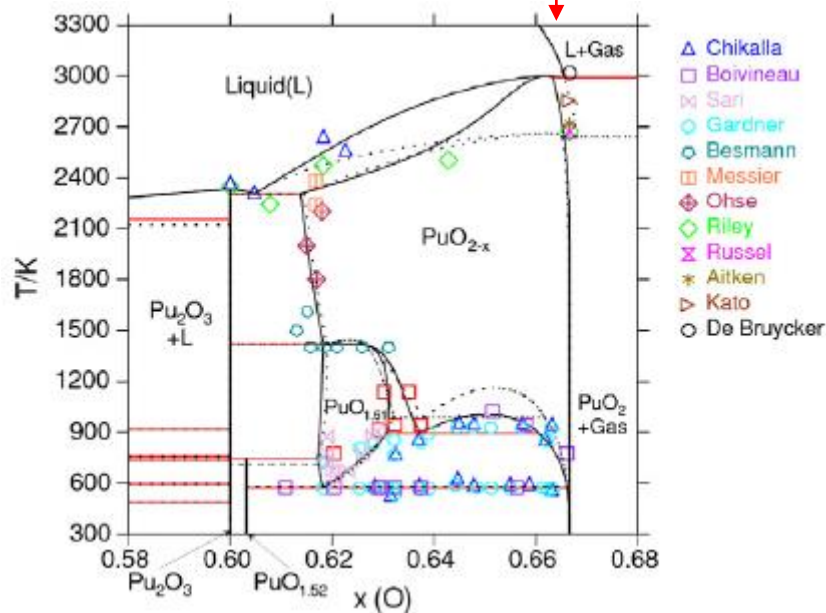
## I.1.2. Système binaire Pu-O

Pour ce qui concerne le système Pu-O (**Figure 4**), on pourra se reporter aux travaux de Guéneau *et al.* (Guéneau, Chatillon *et al.* 2008; Guéneau, Dupin *et al.* 2011). Ces auteurs

proposent une version du diagramme de phases Pu-O modélisée à l'aide du logiciel Thermo-Calc et utilisant la base de données FUELBASE.



(a)



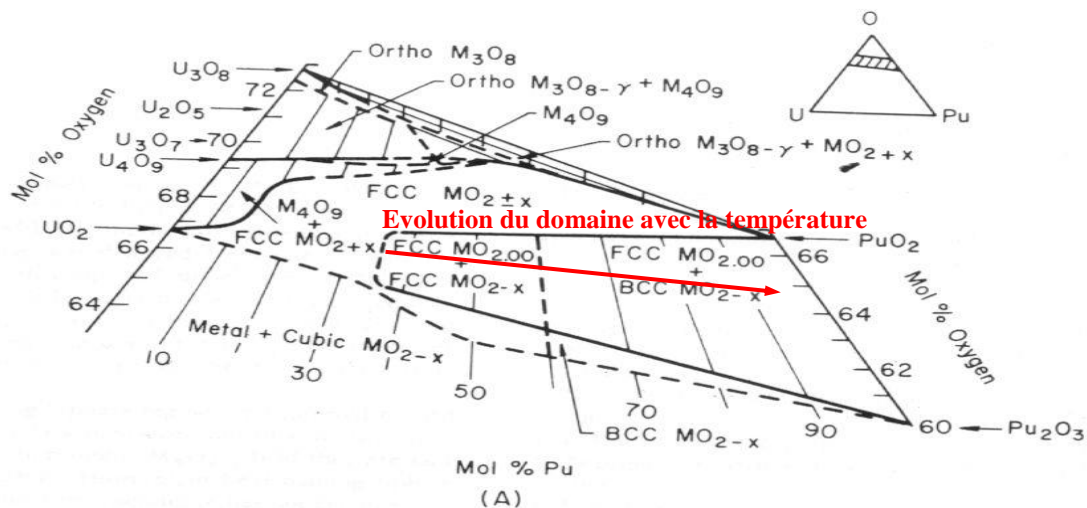
(b)

**Figure 4** : (a) Diagramme de phases Pu-O calculé (Guéneau, Chatillon *et al.* 2008) ; (b) Diagramme détaillé pour une composition en oxygène comprise entre 58 et 68%at. (Guéneau, Dupin *et al.* 2011). Les lignes en pointillés sur la Figure 4b correspondent à l'ancienne représentation du diagramme de phases issu de (Guéneau, Chatillon *et al.* 2008). Les données expérimentales sont issues de (Chikalla, McNeilly *et al.* 1964), (Boivineau 1976), (Sari, Benedict *et al.* 1968), (Gardner, Markin *et al.* 1965), (Besmann 1987), (Messier 1968), (Ohse and Ciani 1967), (Riley 1970), (Russell 1961), (Aitken and Evans 1968), (Kato, Morimoto *et al.* 2008), (De Bruycker 2010; De Bruycker, Boboridis *et al.* 2010).

$\text{PuO}_2$  est un oxyde stable à température ambiante et sous air à pression atmosphérique. Contrairement à  $\text{UO}_2$ , l'augmentation de la température a pour effet d'élargir la plage d'écart à la stœchiométrie préférentiellement vers des valeurs négatives (sous-stœchiométrie). Ainsi,  $\text{PuO}_{1,75}$  peut être obtenu dès  $650^\circ\text{C}$ . Il est aussi possible d'identifier la présence de  $\text{PuO}_{1,52}$  à température ambiante et jusqu'aux environs de  $600^\circ\text{C}$ . A l'inverse, l'existence de  $\text{PuO}_{2+x}$  est sujet à controverse : Haschke *et al.* (Haschke, Allen *et al.* 2000; Haschke and Allen 2002) ont montré que  $\text{PuO}_{2+x}$  pouvait se former. Martin *et al.* ont essayé de reproduire les mêmes conditions expérimentales sans parvenir à le former (Martin, Grandjean *et al.* 2003).

### I.1.3. Système ternaire U-Pu-O

Pour ce qui concerne le diagramme de phases ternaire U-Pu-O, on pourra se référer aux travaux de Markin *et al.* (Markin and Street 1967) (**Figure 5**) pour des températures comprises entre  $25^\circ\text{C}$  et  $800^\circ\text{C}$  ainsi qu'aux travaux de Sari *et al.* (Sari, Benedict *et al.* 1970) et de Jean-Baptiste (Jean-Baptiste 1981). A température ambiante, la solution solide  $\text{U}_{1-y}\text{Pu}_y\text{O}_{2-x}$  cristallise sous une forme cubique à faces centrées pour une large gamme de compositions avec  $x$  compris entre 0,2 et -0,01 et pour  $y$  proche de 0,3. Pour un rapport  $\text{Pu}/(\text{U}+\text{Pu})$  supérieur à 30% at., un domaine biphasé,  $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_{2,00} + (\text{U}, \text{Pu})\text{O}_{2-x}$ , apparaît dans la plage sous-stœchiométrique. Au-delà de 30% et pour une sous-stœchiométrie encore plus importante, un domaine monophasé de composition  $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_{2-x}$  est relevé dont la structure cristallographique est de symétrie cubique à faces centrées. Avec l'augmentation de la température, la zone biphasée régresse vers les plus fortes teneurs molaires en plutonium pour disparaître complètement au-delà de  $800^\circ\text{C}$ .

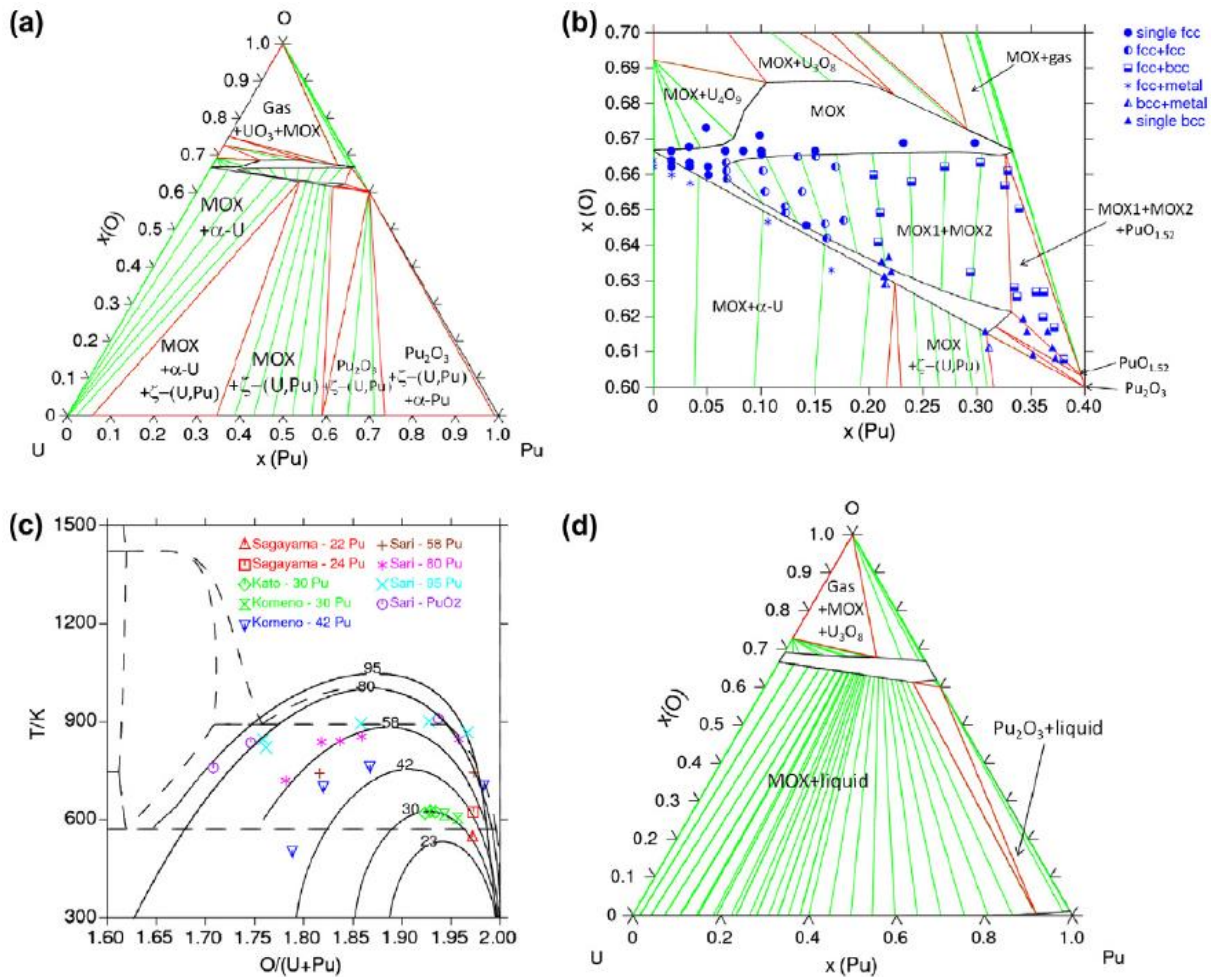


**Figure 5** : Diagramme de phases ternaire U-Pu-O à  $25^\circ\text{C}$  (Markin and Street 1967).

Le diagramme de phases ternaire du système U-Pu-O calculé à  $200^\circ\text{C}$  (Guéneau, Dupin *et al.* 2011) est présenté sur la **Figure 6** et est comparé aux données obtenues expérimentalement par Sari *et al.*. On observe un bon accord entre le diagramme de phases calculé et les données expérimentales. Dans le domaine sous-stœchiométrique, la lacune de miscibilité de la phase de symétrie cubique à faces centrées est bien reproduite par ce modèle. La température de séparation de phases a été calculée et est représentée sur la **Figure 6c** pour différentes concentrations en Pu en fonction du rapport oxygène sur métal (O/M). Le calcul du domaine de la lacune de miscibilité est en bon accord avec les données expérimentales



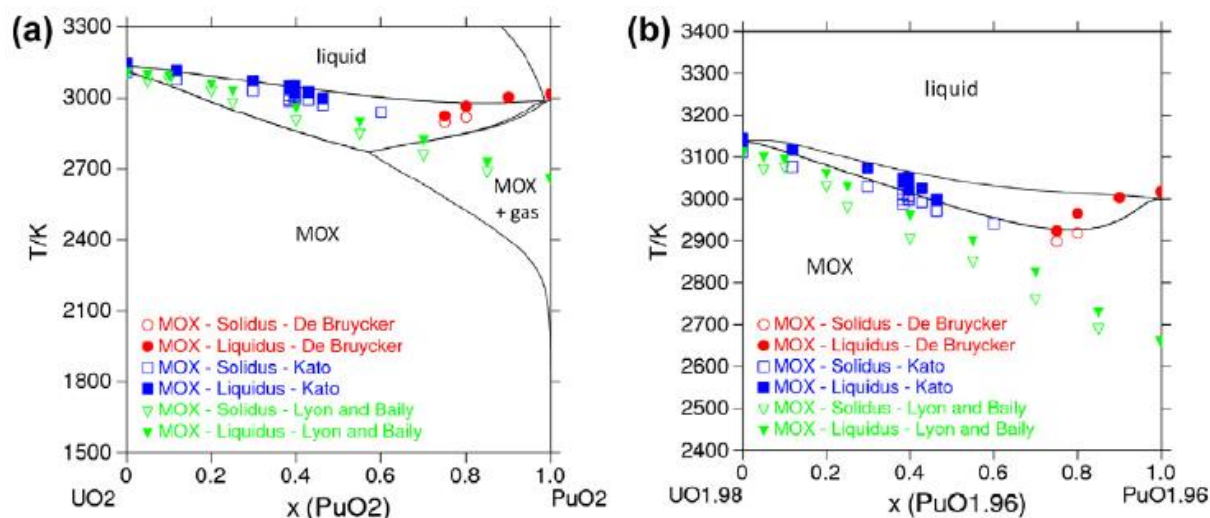
jusqu'à des concentrations en Pu d'environ 60%at.. On remarque que pour des températures supérieures à environ 800°C, le diagramme de phases ternaire calculé montre que la solution solide  $U_{1-y}Pu_yO_{2\pm x}$  est monophasée. Ceci est en accord avec les données expérimentales (Markin and Street 1967).



**Figure 6** : (a) Diagramme de phases ternaire U-Pu-O calculé à 200°C. (b) Diagramme détaillé pour une composition en oxygène comprise entre 60 et 70%at. et comparaison avec les données expérimentales de Sari *et al.* (Sari, Benedict *et al.* 1970). (c) Température de séparation de phase calculée pour des oxydes mixtes avec des teneurs en Pu de 23%, 30%, 42%, 58%, 80%, 95%. Les lignes en pointillés représentent le gap de miscibilité du système Pu-O. Les données expérimentales comparées proviennent de (Sagayama 2005), (Kato, Morimoto *et al.* 2008), (Komeno, Kato *et al.* 2010), (Sari, Benedict *et al.* 1970). (d) Diagramme ternaire U-Pu-O calculé à 1227°C.

Les diagrammes de phases pseudo-binaires  $UO_2$ - $PuO_2$  et  $UO_{1,98}$ - $PuO_{1,96}$  calculés sont représentés sur la **Figure 7** (Guéneau, Dupin *et al.* 2011). On observe sur la **Figure 7a**, du côté de la zone riche en  $PuO_2$ , la formation d'une phase gazeuse pour des températures supérieures à 1730°C. Ce résultat est en accord avec le diagramme de phases Pu-O dans lequel la fusion congruente de  $PuO_2$  intervient pour un oxyde légèrement sous-stoechiométrique de composition  $PuO_{1,96}$  (**Figure 4**). Ceci s'explique par le fait que le dioxyde de plutonium perd de l'oxygène à partir de températures avoisinant 1850°C. Pour ce qui concerne le diagramme de phases pseudo-binaire  $UO_{1,98}$ - $PuO_{1,96}$  (**Figure 7b**), la fusion est congruente des deux côtés et les résultats sont en accord avec les données expérimentales de Kato (Kato 2009) jusqu'à une concentration en  $PuO_2$  de 60% et avec les données expérimentales de De Bruycker *et al.* (De Bruycker, Boboridis *et al.* 2010) pour des

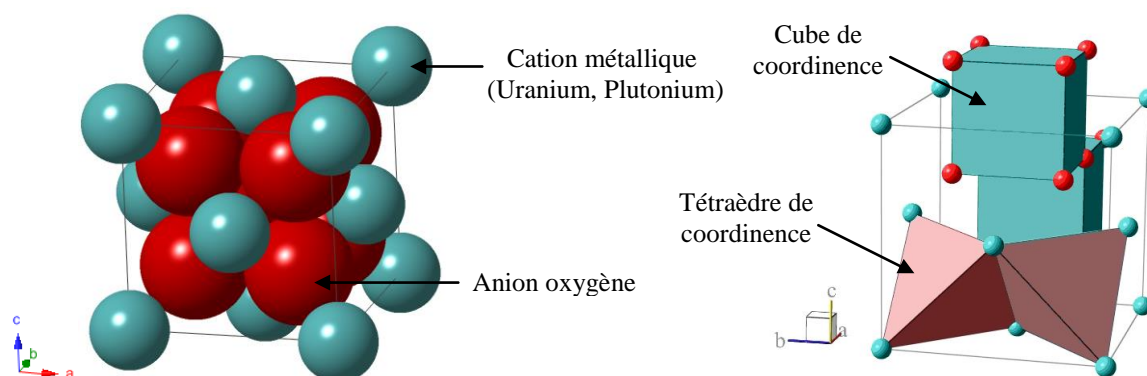
concentrations en  $\text{PuO}_2$  plus élevées. On remarque ici l'influence de la teneur en oxygène sur les propriétés physico-chimiques des oxydes mixtes.



**Figure 7** : Diagrammes de phases pseudo-binaires calculés : (a)  $\text{UO}_2$ - $\text{PuO}_2$  et (b)  $\text{UO}_{1.98}$ - $\text{PuO}_{1.96}$ . Comparaison avec les données expérimentales de (Lyon and Bailly 1967), (Kato 2009), (De Bruycker, Boboridis *et al.* 2010).

## I.2. Structure cristallographique

Les oxydes d'uranium  $\text{UO}_2$  et de plutonium  $\text{PuO}_2$  présentent une structure cristallographique de type fluorine ( $\text{CaF}_2$ ) appartenant au groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$  (**Figure 8**).



**Figure 8** : Structure cristallographique des oxydes stœchiométriques  $\text{MO}_2$  avec  $M=\text{U}$  ou  $\text{Pu}$ .

Le cristal idéal adopte un réseau cubique à faces centrées formé par les cations métalliques d'uranium et de plutonium dans lequel les anions oxygène ( $\text{O}^{2-}$ ) occupent l'intégralité des sites tétraédriques. Les anions forment alors un réseau cubique simple dans lequel les cations métalliques occupent la moitié des sites cubiques, chaque cube occupé ne partageant qu'une arête avec le cube occupé voisin. Etant donné que les oxydes  $\text{UO}_2$  et  $\text{PuO}_2$  peuvent présenter un écart à la stœchiométrie, le taux d'occupation de ces sites peut varier.

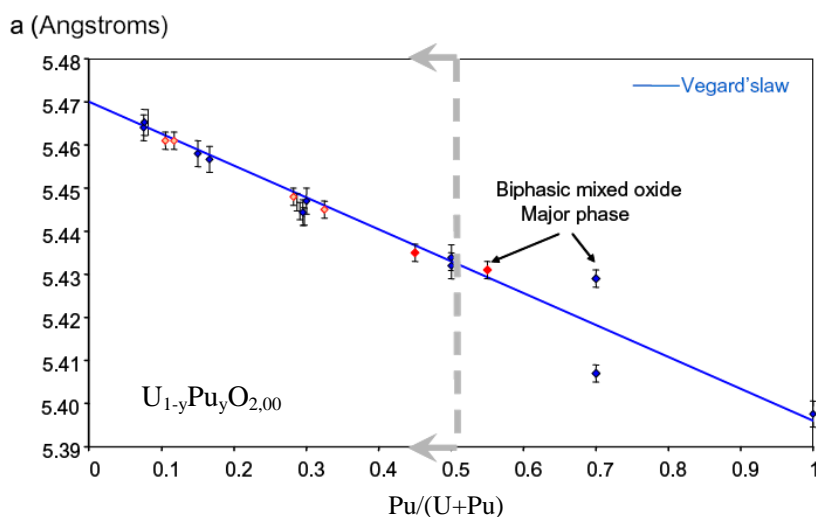
Les valeurs des rayons ioniques de  $\text{U}^{+IV}$  et  $\text{Pu}^{+IV}$  en coordinence 8 étant très proches (**Tableau 1**), ils peuvent facilement se substituer l'un à l'autre dans le réseau cationique de la structure fluorine  $\text{MO}_2$ , avec  $M=\text{U}$  ou  $\text{Pu}$ . Le remplacement de l'uranium par le plutonium

donne lieu à la formation d'une solution solide  $U_{1-y}Pu_yO_2$  sur une large gamme de teneurs en plutonium.

Ion	Configuration électronique	Coordinnence	Rayon (Å)
O <sup>II</sup>	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>	4 ; 6 ; 8	1,38 ; 1,40 ; 1,42
U <sup>+III</sup>	[Rn] 5f <sup>3</sup> 6d <sup>0</sup> 7s <sup>0</sup>	6	1,06
U <sup>+IV</sup>	[Rn] 5f <sup>2</sup> 6d <sup>0</sup> 7s <sup>0</sup>	7 ; 8	0,98 ; 1,00
U <sup>+V</sup>	[Rn] 5f <sup>1</sup> 6d <sup>0</sup> 7s <sup>0</sup>	6 ; 7	0,76 ; 0,96
U <sup>+VI</sup>	[Rn] 5f <sup>0</sup> 6d <sup>0</sup> 7s <sup>0</sup>	6 ; 7	0,75 ; 0,88
Pu <sup>+III</sup>	[Rn] 5f <sup>5</sup> 6d <sup>0</sup> 7s <sup>0</sup>	6 ; 12	1,00 ; 1,09
Pu <sup>+IV</sup>	[Rn] 5f <sup>4</sup> 6d <sup>0</sup> 7s <sup>0</sup>	6* ; 8	0,80-0,90* ; 0,96

**Tableau 1** : Rayons ioniques des espèces U, Pu et O selon Shannon *et al.* (Shannon and Prewitt 1969) ou \*Zachariasen (Zachariasen 1954).

Le paramètre de maille de  $UO_{2,00}$  est de 5,470 Å (IAEA 1965; Winslow 1971) et celui de  $PuO_{2,00}$  est de 5,396 Å (Ellinger 1961). Belbeoch *et al.* (Belbeoch, Laredo *et al.* 1964). Il est à noter que Young *et al.* (Young and Lynds 1962) ont établi une loi de variation du paramètre de maille de  $UO_{2+x}$  en fonction de l'écart à la stœchiométrie  $x$  (**Tableau 2**). Leurs travaux mettent en évidence une contraction du réseau cristallin avec l'augmentation de la sur-stœchiométrie. Aucune loi concernant le paramètre de maille de  $PuO_{2-x}$  n'a été établie dans la littérature. Le paramètre de maille de la solution solide stœchiométrique  $U_{1-y}Pu_yO_{2,00}$  fabriquée par co-conversion oxalique suit la loi de Végard pour des concentrations en Pu inférieures à 50% at. (**Figure 9**) (Grandjean, Arab-Chapelet *et al.* 2009).



**Figure 9** : Paramètre de maille des solutions solides  $U_{1-y}Pu_yO_{2,00}$  obtenues par co-conversion oxalique en fonction du rapport Pu/(U+Pu) (Grandjean, Arab-Chapelet *et al.* 2009).

Pour ce qui concerne l'oxyde mixte sous-stœchiométrique  $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$ , considérant une variation linéaire du paramètre de maille suivant l'écart à la stœchiométrie et la teneur en Pu, la recommandation du catalogue européen des propriétés de l'oxyde mixte (Harding, Martin *et al.* 1989) étend la loi de Végard entre les pôles  $UO_2$  et  $PuO_2$  en ajoutant un terme caractéristique de l'écart à la stœchiométrie fonction du rapport O/(U+Pu) mais aussi de la

teneur en Pu (**Tableau 2**). Cette loi reste applicable dans un domaine monophasé pour des teneurs en Pu comprises entre 0 et 30%at.. Cette recommandation a été établie à partir de données expérimentales fortement dispersées pour les teneurs en Pu les plus faibles. Cette dispersion s'explique par une mauvaise homogénéité de la répartition en Pu au sein des échantillons utilisés. Une étude complémentaire a été réalisée par Philipponneau (Philipponneau 1993) sur des échantillons d'oxydes mixtes finement caractérisés après un traitement thermique visant à favoriser l'homogénéité de la répartition en Pu. Les points obtenus sont moins dispersés que ceux utilisés pour la recommandation du catalogue européen et conduisent à la relation reportée dans le **Tableau 2**.

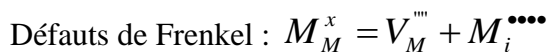
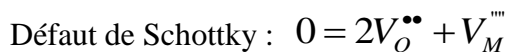
Composé	Loi de variation de a (Å)	Référence
UO <sub>2+x</sub>	5,470-0,112x	(Belbeoch, Laredo <i>et al.</i> 1964)
UO <sub>2+x</sub>	5,471-0,094x	(Young and Lynds 1962)
U <sub>1-y</sub> Pu <sub>y</sub> O <sub>2-x</sub>	5,470-0,074y + (0,301+0,110y)x	(Harding, Martin <i>et al.</i> 1989)
(0 ≤ y ≤ 30%at.)	5,470-0,074y+0,32x	(Philipponneau 1993)

**Tableau 2** : Lois de variation du paramètre de maille de la structure fluorine MO<sub>2±x</sub> en fonction de la composition.

### I.3. Ecart à la stœchiométrie

Les composés UO<sub>2</sub>, PuO<sub>2</sub> et U<sub>1-y</sub>Pu<sub>y</sub>O<sub>2</sub> admettent un écart à la stœchiométrie très variable en fonction de la température et du potentiel d'oxygène. Dans la majorité des cas, cet écart est positif pour UO<sub>2</sub> et négatif pour PuO<sub>2</sub>. Ceci induit des modifications, aussi bien d'ordre cristallographique (paramètre de maille, degré d'oxydation des cations) que physico-chimique (coefficients de diffusion, énergie d'activation du frittage, limite de solubilité des impuretés).

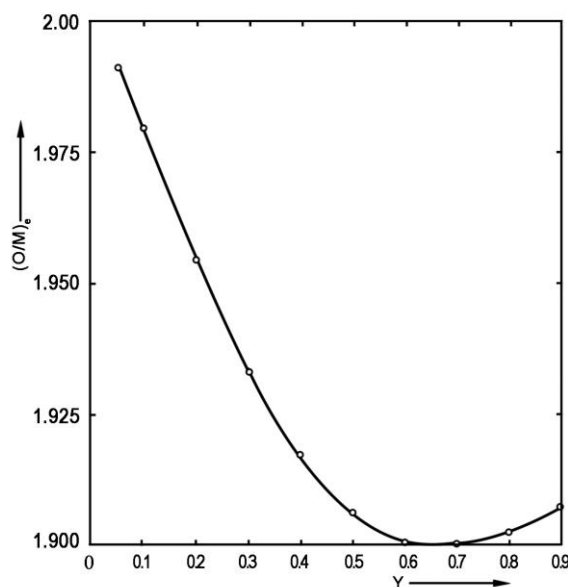
Le large domaine d'écart à la stœchiométrie que présentent les oxydes nucléaires ne peut pas être uniquement décrit sur la base de défauts simples de type Schottky (création simultanée de deux lacunes anionique et d'une lacune cationique) ou Frenkel (création d'une lacune et d'un interstitiel associé) qui peuvent s'écrire selon le formalisme de Kröger-Vink:



En effet, les différentes analyses réalisées conduisent à considérer que l'écart à la stœchiométrie constaté dans MO<sub>2±x</sub> est lié à la présence de défauts complexes, appelés « clusters » d'origine anionique associés à des cations dont le degré d'oxydation peut varier de +III à +VI.

Willis *et al.* (Willis 1978) puis Murray *et al.* (Murray and Willis 1990) dans le cas de  $UO_{2+x}$ , ont mis en évidence par diffraction de neutrons, ces défauts structuraux complexes associant des lacunes anioniques et deux types d'anions interstitiels. Des calculs récents *ab initio* (Geng, Chen *et al.* 2008a; Geng, Chen *et al.* 2008b; Geng, Chen *et al.* 2008c; Chen, Geng *et al.* 2010) ont permis de développer un nouveau scénario d'équilibres thermodynamiques de défauts dans le système  $UO_{2+x}$ . Ce nouveau modèle remet en cause le précédent établi par Willis et montre qu'il n'existe pas uniquement un type de défaut complexe mais une variété qui coexisteraient et dont certains existeraient dans des états métastables. Les domaines de stabilité de ces défauts en fonction de la température et de l'écart à la stœchiométrie fait encore l'objet de recherches approfondies.

Pour les oxydes sous-stœchiométriques  $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$  (Franco and Gatesoupe 1976; Manes and Manes-Pozzi 1976),  $PuO_{2-x}$  (Chereau and Wadier 1973) il est admis que des clusters  $[Pu^{+III} - V_O^{**} - Pu^{+III}]$  (noyau de  $Pu_2O_3$ ) se forment et se répartissent de manière non aléatoire dans la structure (Matzke 1987). Cependant, ceci n'a pas été vérifié par l'expérience. Le nombre de ces clusters augmenterait avec l'écart à la stœchiométrie jusqu'à atteindre une concentration limite à partir de laquelle leur taille augmenterait déformant la structure cubique à faces centrées jusqu'à la rupture. Ce modèle est en excellent accord avec le diagramme de phases Pu-O jusqu'à la phase de structure hexagonale  $Pu_2O_3$ . Cette concentration limite en clusters de type  $[Pu^{+III} - V_O^{**} - Pu^{+III}]$  est fonction de la concentration en Pu et de l'écart à la stœchiométrie (**Figure 10**).



**Figure 10** : Ecart à la stœchiométrie en fonction de la concentration en Pu à partir de laquelle on atteint la concentration limite en clusters  $[Pu^{+III} - V_O^{**} - Pu^{+III}]$  (Manes and Manes-Pozzi 1976).

Dans les oxydes mixtes sous-stœchiométriques  $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$ , la valence moyenne du plutonium  $v_{Pu}$  à un potentiel d'oxygène fixé est donnée par la relation :

$$v_{Pu} = 4 - \frac{2x}{y}$$

où

$$x = \frac{1}{2} y(4 - v_{Pu}) \text{ (Glasser-Leme and Matzke 1984)}$$

et le degré d'oxydation de U est fixé à +IV.

Pour les oxydes mixtes sur-stœchiométriques  $U_{1-y}Pu_yO_{2+x}$ , la valence de l'ion Pu reste égale à +IV tandis que l'uranium peut prendre les degrés d'oxydation +IV, +V, +VI. Le fait que l'environnement du plutonium ne soit pas affecté par la sur-stœchiométrie a été mis en évidence par Martin *et al.* (Martin, Grandjean *et al.* 2007) pour des poudres d'oxydes mixtes fabriquées par co-conversion oxalique de teneurs en Pu inférieures ou égale à 30%at.. Ils ont noté la présence de défauts cuboctaédriques d'oxygène situés uniquement autour des atomes d'uranium. Il a également été mis en évidence, pour ce domaine de concentration, une structure beaucoup plus complexe que celle suggérée par diffraction des rayons X, avec une distribution non-aléatoire des atomes de plutonium dans les sites des atomes d'uranium.

Aussi complexes que soient ces défauts structuraux, leur description repose néanmoins sur l'association de défauts ponctuels.

En faisant l'hypothèse, appuyée par une relative adéquation du modèle aux données expérimentales, que l'effet de ces clusters reste négligeable à haute température, qu'ils n'interagissent pas avec les impuretés et en négligeant l'entropie, Matzke *et al.* (Lidiard 1966; Matzke 1966; Matzke 1987) ont utilisé pour décrire la phase  $MO_{2\pm x}$  un modèle thermodynamique de création de défauts ponctuels dans une structure de type fluorine (pris en première approximation par ces auteurs comme celui estimé dans  $UO_{2\pm x}$ ). Ainsi, la concentration de ces défauts ponctuels présents dans la microstructure peut être exprimée en fonction de l'écart à la stœchiométrie et de paramètres tels que l'énergie de formation du défaut considéré et la température. Il est important de connaître l'évolution de ces défauts en termes de concentration car ils restent bien souvent à la base des mécanismes de diffusion ou de frittage.

Les expressions des énergies d'activation de diffusion pour les oxydes  $MO_{2\pm x}$  sont récapitulées dans le **Tableau 3** (Matzke 1987). Les équations établies par Matzke *et al.* (Matzke 1987) faisant le lien entre l'écart à la stœchiométrie, la température et l'énergie de formation des défauts ponctuels sont résumées dans le **Tableau 4**. Dans le **Tableau 5** sont récapitulées les énergies des différents défauts dans  $UO_{2\pm x}$ . Des valeurs obtenues par des méthodes de calcul complexes de structure électronique *ab initio*, développées dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), y sont également présentées. Crocombette *et al.* (Crocombette, Jollet *et al.* 2001) ont utilisé l'Approximation de Densité Locale (LDA), tandis que Freyss *et al.* (Freyss, Petit *et al.* 2005) l'Approximation de Gradient Généralisé (GGA) et Geng *et al.* (Geng, Chen *et al.* 2008b) l'Approximation de Densité Locale polarisée en Spin (LSDA+U). On remarque que les valeurs calculées en utilisant les approximations LDA et GGA sont en accord avec les données expérimentales s'appuyant sur les résultats de (Matzke 1981; Bayoglu and Lorenzelli 1984; Matzke 1986).

**Symboles utilisés dans les Tableau 3, Tableau 4 et Tableau 5 :**

M = Métal, O =Oxygène, i = Interstitiels, V = Lacunes.  $\Delta G$  = Enthalpie libre de formation des défauts, FO = Défauts anti-Frenkel d'oxygène, S = Défauts de Schottky, FU = Défauts de Frenkel d'uranium.  $\Delta H^m$  = Energie de migration.

Les constantes d'équilibre des défauts s'écrivent de la manière suivante :

$$K_{FO} = [V_O][O_i] = \exp\left(-\frac{\Delta G_{FO}}{kT}\right), \Delta G_{FO} \text{ l'énergie libre de formation des défauts anti-Frenkel}$$

$$K_S = [V_M][V_O]^2 = \exp\left(-\frac{\Delta G_S}{kT}\right), \Delta G_S \text{ l'énergie libre de formation des trios de Schottky}$$

$$K_{FM} = [V_M][M_i] = \exp\left(-\frac{\Delta G_{FM}}{kT}\right), \Delta G_{FM} \text{ l'énergie libre de formation de défauts de Frenkel}$$

Ces équilibres doivent être supposés atteints afin de déterminer les concentrations de chacun des défauts et les énergies d'activation de diffusion. En admettant que les désordres dominants soient du type anti-Frenkel et donc  $\Delta G_{FM} > \Delta G_{FO}$  et  $\Delta G_S > \Delta G_{FO}$ , les valeurs prédictives pour les concentrations en défauts sont présentées dans le **Tableau 4**.

Composé	Oxygène	Métal <sup>(a)</sup>
MO <sub>2+x</sub>	$\Delta H_{O_i}^m$	$\Delta G_S - 2\Delta G_{FO} + \Delta H_{V_M}^m$
MO <sub>2,00</sub>	$\frac{1}{2}\Delta G_{FO} + \Delta H_{V_O}^m$	$\Delta G_S - \Delta G_{FO} + \Delta H_{V_M}^m$
MO <sub>2-x</sub>	$\Delta H_{V_O}^m$	$\Delta G_S + \Delta H_{V_{M_i}}^m$ $\Delta G_{FM} - \Delta G_S + \Delta H_{M_i}^m$ (ou mécanisme de cluster et/ou augmentation de la mobilité de M <sup>3+</sup> )

**Tableau 3** : Expression des énergies d'activation de diffusion pour les oxydes MO<sub>2±x</sub> (Matzke 1987).

Composé	Concentration en défaut
MO <sub>2+x</sub>	$[O_i] \approx x$ , en considérant $x \gg [O_i]_{Thermique}$
	$[V_o] = \frac{1}{x} \exp\left(-\frac{\Delta G_{FO}}{kT}\right)$
	$[V_M] = x^2 \exp\left(-\frac{(\Delta G_S - 2\Delta G_{FO})}{kT}\right)$
	$[M_i] = \frac{1}{x^2} \exp\left(-\frac{(\Delta G_{FU} + 2\Delta G_{FO} - \Delta G_S)}{kT}\right)$
MO <sub>2,00</sub>	$[O_i] = 2[V_o] = \sqrt{2} \exp\left(-\frac{\Delta G_{FO}}{2kT}\right)$
	$[V_M] = 2 \exp\left(-\frac{(\Delta G_S - \Delta G_{FO})}{kT}\right)$
	$[M_i] = \frac{1}{2} \exp\left(-\frac{(\Delta G_{FU} + \Delta G_{FO} - \Delta G_S)}{kT}\right)$
MO <sub>2-x</sub>	$[V_o] = \frac{x}{2}$ , en considérant $\frac{x}{2} \gg [V_o]_{Thermique}$
	$[O_i] = \frac{2}{x} \exp\left(-\frac{\Delta G_{FO}}{kT}\right)$
	$[V_M] = \frac{4}{x^2} \exp\left(-\frac{\Delta G_S}{kT}\right)$
	$[M_i] = \frac{x^2}{4} \exp\left(-\frac{(\Delta G_{FU} - \Delta G_S)}{kT}\right)$

**Tableau 4** : Concentrations en défauts ponctuels en fonction de l'écart à la stœchiométrie, calculées en considérant l'état d'équilibre de formation du défaut (Matzke 1987).

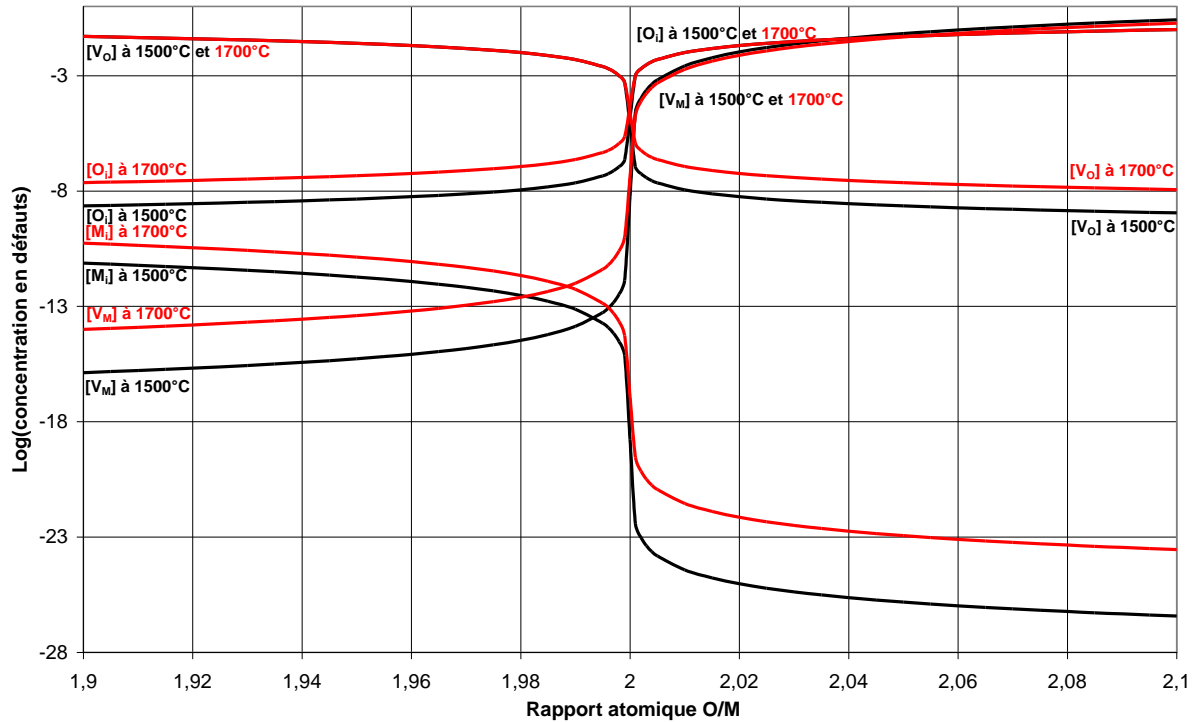


		(Matzke 1987)	LDA (Crocombette, Jollet <i>et al.</i> 2001)	GGA (Freyss, Petit <i>et al.</i> 2005)	LSDA+U (gen08)
Energie de formation (eV)	Paire de Frenkel d'oxygène $\Delta G_{FO}$	3,0-4,0	3,9	3,6	5,4
	Paire de Frenkel d'uranium $\Delta G_{FU}$	9,5	10,7	11,8	17,2
	Trio de Schottky $\Delta G_S$	6-7	5,8	5,6	10,6
	Lacune d'oxygène	-	6,7	6,1	7,5
	Lacune d'uranium	-	3,3	4,8	9,1
	Interstitialiel d'oxygène	-	-2,9	-2,5	-2,2
	Interstitialiel d'uranium	-	7,3	7,0	8,2
Energies de migration (eV)	Lacune d'oxygène	0,5-0,6			
	Interstitialiel d'oxygène	0,8-1			
	Lacune d'uranium	~2,4			
	Interstitialiel d'uranium	Probablement bas			
Enthalpie d'activation d'Arrhénius (Uranium) (eV)	UO <sub>2+x</sub>	~2,6			
	UO <sub>2,00</sub>	~5,6			
	UO <sub>2-x</sub>	~7,8 (x≤0,02) ~5(x≥0,02)			

**Tableau 5** : Energies de formation et de migration des principaux défauts dans UO<sub>2±x</sub>.

On remarque que l'oxygène en position interstitielle dans UO<sub>2+x</sub> possède une énergie de formation négative. Ce résultat implique que l'UO<sub>2</sub> doit présenter préférentiellement un excès d'oxygène pour minimiser son énergie, ce qui est cohérent avec l'oxydation aisée de UO<sub>2</sub> dans l'air.

Ainsi, en faisant l'hypothèse, en première approximation, que les valeurs des énergies de formation des défauts dans MO<sub>2±x</sub> sont proches de celles dans UO<sub>2±x</sub>, il est possible de tracer l'évolution de la concentration en défauts ponctuels en fonction de la température et de l'écart à la stœchiométrie (ou encore du rapport O/M) (**Figure 11**).



**Figure 11** : Evolution de la concentration en défauts ponctuels en fonction du rapport O/M à des températures de 1500°C et de 1700°C pour un large domaine de rapport atomique ( $1,9 \leq O/M \leq 2,1$ ).

A partir de ce modèle, on constate que la concentration en défauts cationiques varie fortement au voisinage de la stœchiométrie pour un rapport O/M compris entre 1,98 et 2. Il existe une valeur de rapport atomique pour laquelle le type de défauts cationiques majoritaires change. Ainsi, les interstitiels métalliques sont majoritaires pour de faibles valeurs de O/M et les lacunes cationiques prédominent pour des valeurs de O/M proches de 2. La position de cette transition varie en fonction de la température et du potentiel d'oxygène et correspond également à un minimum de concentration en défauts cationiques.

**Ainsi, dans le domaine sous-stœchiométrique, les lacunes d'oxygène sont les défauts prédominants et induisent la présence d'interstitiels métalliques et de défauts complexes sous forme de clusters  $[Pu^{3+} - V_O^{\bullet\bullet} - Pu^{3+}]$ . Le mécanisme de diffusion des cations se fait alors *via* des interstitiels métalliques et/ou par un mécanisme de clusters.**

**Dans le domaine sur-stœchiométrique, les défauts interstitiels d'oxygène sont prédominants et induisent la formation de lacunes cationiques. Le mécanisme de diffusion des cations est contrôlé, dans ce cas, par les lacunes cationiques.**

**Dans le domaine stœchiométrique, les concentrations en lacunes et interstitiels d'oxygène sont égales. Le défaut anti-Frenkel est majoritaire et la concentration en défauts cationiques change drastiquement.**

## I.4. Modèles thermodynamiques d'estimation de l'écart à la stœchiométrie

### I.4.1. Modèle de Lindemer et Besmann

Pour les oxydes  $U_{1-y}Pu_yO_{2\pm x}$ , l'enthalpie libre partielle molaire de l'oxygène appelée couramment potentiel d'oxygène varie en fonction de la composition  $y$ , de l'écart à la stœchiométrie  $x$  et de la température. L'expression du potentiel d'oxygène s'exprime par la relation thermodynamique suivante :

$$\Delta\bar{G}(O_2) = \Delta\bar{H}(O_2) - T\Delta\bar{S}(O_2) = RT\ln(p(O_2))$$

où  $p(O_2)$  est la pression partielle d'oxygène exprimée en bar,  $\Delta\bar{H}(O_2)$  et  $\Delta\bar{S}(O_2)$  l'enthalpie et l'entropie libre molaire partielle de dissolution de  $O_2$  dans l'oxyde mixte et  $T$  la température en Kelvin.  $\Delta\bar{G}(O_2)$ ,  $\Delta\bar{H}(O_2)$  s'expriment en  $J.mol^{-1}$  et  $\Delta\bar{S}(O_2)$  en  $J.mol^{-1}.K^{-1}$ .

La modélisation thermodynamique amorcée par Lindemer *et al.* (Lindemer and Besmann 1985) pour  $UO_{2\pm x}$ , puis par Besmann *et al.* (Besmann and Lindemer 1985; Besmann and Lindemer 1986) pour  $PuO_{2-x}$  et  $U_{1-y}Pu_yO_{2\pm x}$ , a permis d'établir des courbes d'évolution du potentiel d'oxygène, pour un écart à la stœchiométrie donné, en fonction de la température. Pour ce qui concerne  $UO_{2\pm x}$ , le modèle repose sur la formation d'une solution solide idéale entre un solvant de type  $UO_2$  et un soluté de type  $U_aO_b$  tous deux adoptant une structure cristalline de type cubique à faces centrées. Dans le cas de  $PuO_{2-x}$ , un terme d'interaction solvant-soluté (le solvant étant  $PuO_2$  et le soluté  $Pu_{4/3}O_2$ ) est introduit afin de tenir compte de la lacune de miscibilité en-dessous de  $800^\circ C$  (**Figure 4**).

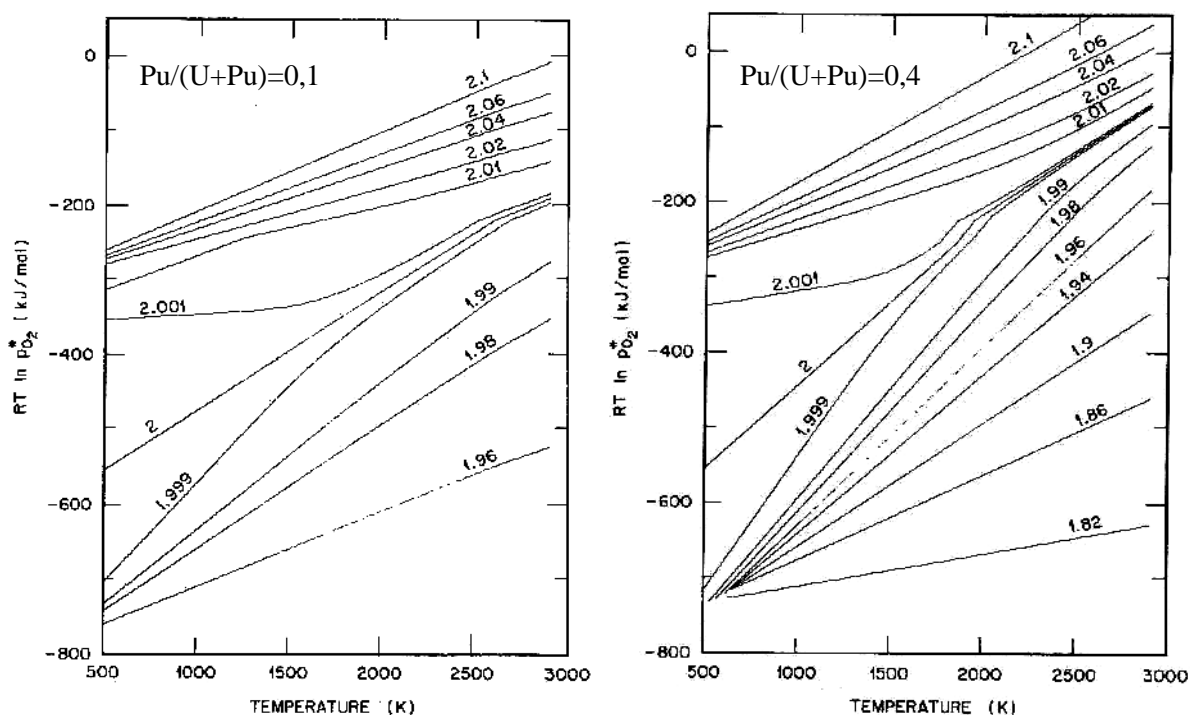
En se basant sur une synthèse des travaux expérimentaux réalisés sur la mesure du potentiel d'oxygène en fonction de la température et de l'écart à la stœchiométrie, une optimisation par la méthode des moindres carrés a permis à Lindemer *et al.* (Lindemer and Besmann 1985) pour  $UO_{2\pm x}$ , puis à Besmann *et al.* (Besmann and Lindemer 1985; Besmann and Lindemer 1986) pour  $PuO_{2-x}$ , de déterminer les meilleurs couples solvant-soluté et les valeurs des paramètres  $\Delta H_r$ ,  $\Delta S_r$ ,  $\Delta H_e$  et  $\Delta S_e$  permettant de rendre compte des valeurs expérimentales. Leurs résultats sont synthétisés dans le **Tableau 6**.

Composé	Température* (K)	Ecart à la stœchiométrie	Solvant - Soluté	Loi de variation de $RT\ln(p(O_2))$ ( $J.mol^{-1}$ )
$UO_{2,00}$	$T < 3015$	0	$UO_{2,00}$	$-897\,000 + 224,8T$
$UO_{2+x}$	$735 < T < 2086$	$0 < x < 0,01$	$UO_{2,00} - U_2O_{4,5}$	$-360\,000 + 214T + 4RT\ln [2x(1-2x)/(1-4x)^2]$
		$0,01 < x < 0,27$	$UO_{2,00} - U_3O_7$	$-312\,800 + 126T + 2RT\ln [x(1-2x)^2/(1-3x)^3]$
$UO_{2-x}$	$976 < T < 2873$	$-0,3 < x < 0$	$UO_{2,00} - U_{1/3}$	$-1\,300\,000 + 225,7T + 3RT\ln[(1+x)^{2/3}(1-0,5x)^{1/3}/1,5x]$
$PuO_{2-x}$	$953 < T < 2050$	$-0,4 < x < 0$	$PuO_{2,00} - Pu_{4/3}O_2$	$-821\,000 + 168,47T - 3RT\ln[1,5x(1-x/2)^{1/3}/(1-2x)^{4/3}] - [(3x^2-12x+3)/(1-x/2)^2].(-41510 - 30.2T)$

\* : plage de températures pour laquelle des valeurs d'écart à la stœchiométrie ont été déterminées expérimentalement.

**Tableau 6** : Récapitulatif des résultats obtenus par Lindemer *et al.* (Lindemer and Besmann 1985) pour  $UO_{2\pm x}$  puis par Besmann *et al.* (Besmann and Lindemer 1985; Besmann and Lindemer 1986) pour  $PuO_{2-x}$  sur l'évolution du potentiel d'oxygène en fonction de l'écart à la stœchiométrie et de la température.

L'oxyde mixte  $U_{1-y}Pu_yO_{2\pm x}$  a été représenté par Besmann *et al.* (Besmann and Lindemer 1985) comme une solution à cinq pôles de  $UO_2$ ,  $PuO_2$ ,  $Pu_{4/3}O_2$ ,  $U_2O_{4,5}$  et  $U_3O_7$ . L'optimisation des auteurs est basée sur des valeurs expérimentales acquises à des températures comprises entre 483 et 2277°C, des écarts à la stœchiométrie compris entre -0,18 et 0,11 et des valeurs du rapport  $Pu/(U+Pu)$  allant de 0,1 à 0,4. Les résultats de leurs travaux ont permis d'établir des abaques donnant accès à l'évolution du potentiel d'oxygène en fonction de la température pour des valeurs du rapport atomique  $Pu/(U+Pu)$  fixées (**Figure 12**).



**Figure 12** : Isoplèthes pour différentes valeurs de O/M sur un diagramme potentiel d'oxygène en fonction de la température pour des rapports  $Pu/(U+Pu)$  de 0,1 et 0,4 (Besmann and Lindemer 1985).

Un modèle thermodynamique, antérieur à celui présenté ci-dessus, et plus simple car ne prenant pas en compte l'écart à l'idéalité, a été développé sur le principe des îlots (Franco and Gatesoupe 1976). Ce modèle présente l'intérêt de prendre en compte un plus grand nombre de pôles. Par ailleurs, il faut souligner que Ball *et al.* (Ball, Burns *et al.* 1989) ont apporté quelques améliorations au modèle de Besmann *et al.* (Besmann and Lindemer 1985) à propos de la phase  $U_{1-y}Pu_yO_{2\pm x}$ . Ces améliorations ont porté sur la prise en compte de données expérimentales supplémentaires acquises entre 1985 et 1989.

Un effort de recherche entrepris à la Direction de l'Energie Nucléaire (DEN) a également permis de modéliser les variations d'écarts à la stœchiométrie et conduit à la réalisation d'une base de données de calculs thermochimiques utilisant des logiciels de type SAGE, ou Thermo-Calc. Leur principe général repose sur la minimisation de l'énergie de Gibbs du système. Cette démarche a donné de bons résultats concernant l'estimation des valeurs d'écart à la stœchiométrie de  $U_{1-y}Pu_yO_{2\pm x}$ . Tous ces modèles permettent d'obtenir des résultats sensiblement identiques pour des valeurs de  $x$  comprises entre -0,1 et 0,1.

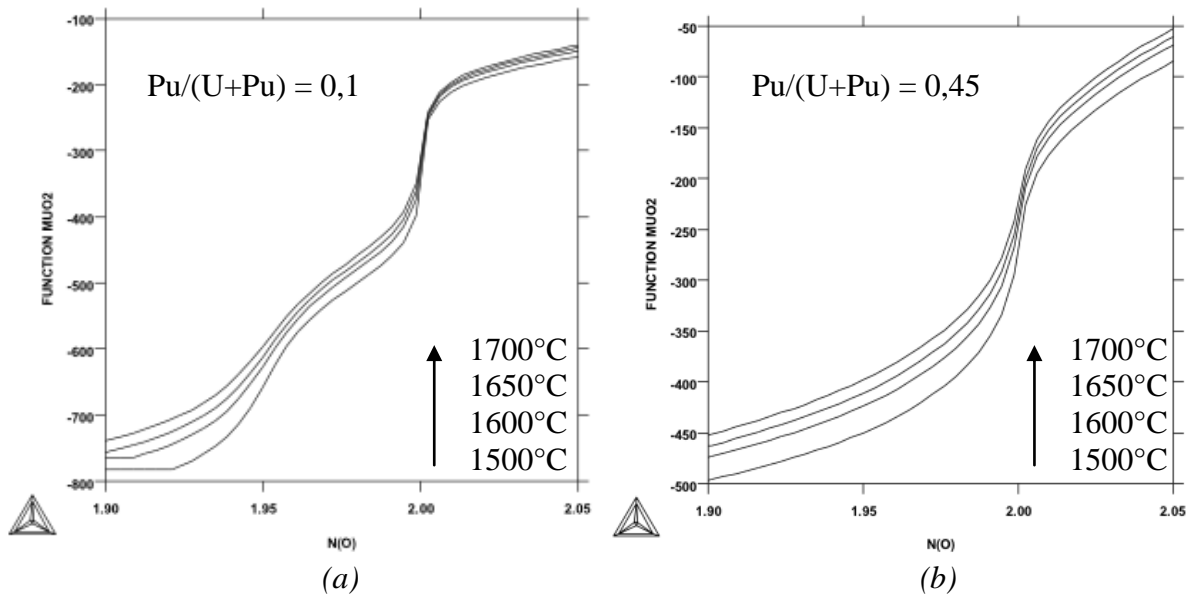
## I.4.2. Modèle de la FUELBASE

La base de données thermodynamique FUELBASE, utilisant la méthode CALPHAD (Saunders and Miodownik 1998), est développée depuis 2005 dans le cadre des projets Européens ACTINET et F-BRIDGE. Cette base de données doit donner accès à terme à un outil permettant de décrire les propriétés thermodynamiques des différents combustibles pressentis pour les réacteurs de génération IV, mais aussi leurs possibles interactions avec les matériaux de gainage ou avec l'atmosphère (Guéneau, Chartier *et al.* 2012).

La méthode CALPHAD repose sur l'association de données expérimentales et de calculs thermodynamiques. Dans le cadre de ce modèle, l'énergie de Gibbs des phases liquides, solides et gaz sont estimées à partir des données expérimentales disponibles dans la littérature et relatives aux grandeurs thermodynamiques et/ou aux diagrammes de phases. La méthode CALPHAD présente plusieurs avantages :

- elle permet de calculer les équilibres thermodynamiques et d'extrapoler les diagrammes de phases de sous-systèmes binaires ou ternaires afin d'obtenir des diagrammes de phases de degré supérieur ;
- les données expérimentales prises en compte sont d'abord analysées et critiquées afin de construire une base de données la plus fiable et cohérente possible ;
- elle permet de définir des programmes expérimentaux nécessaires à l'obtention de nouvelles données thermodynamiques.

Le modèle thermodynamique employé pour représenter la solution solide  $U_{1-y}Pu_yO_{2\pm x}$  par Guéneau *et al.* (nommé FUELBASE par la suite) se distingue notamment du modèle de Lindemer et Besmann par une alimentation permanente de la base de données par des valeurs expérimentales récentes et fiabilisées. La **Figure 13** représente l'évolution du potentiel d'oxygène en fonction du rapport O/M pour des teneurs en Pu de 10%at. et 45%at..



**Figure 13** : Courbes de variation du potentiel d'oxygène en fonction du rapport O/M pour des oxydes mixtes de teneur en Pu égale à (a) 10%at. et (b) 45%at. à différentes températures, calculées à l'aide du logiciel Thermo-Calc et de la base données FUELBASE.

## II. Diffusion à l'état solide dans les oxydes nucléaires

### II.1. Autodiffusion dans les oxydes $U_{1-y}Pu_yO_{2\pm x}$

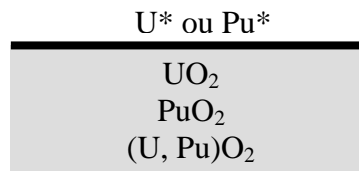
#### II.1.1. Généralités

D'une manière générale, la diffusion des cations en l'absence d'un gradient de potentiel chimique s'étudie par dépôt d'une fine couche d'isotopes de ces cations sur la matrice dans laquelle on veut étudier leur diffusion.

Cette couche mince est constituée pour la présente étude du système U-Pu-O, d'isotopes particuliers  $U^*$  ou  $Pu^*$  appelés « traceurs ». Cette couche mince de traceurs est déposée sur un monocristal de la matrice considérée si l'on veut mesurer le coefficient de diffusion en volume.

Si le cation  $A^*$  constitutif de cette couche mince est déposé sur l'oxyde de ce même cation  $AO_2$ , on parlera de l'étude de l'autodiffusion à dilution infinie de  $A^*$  dans  $AO_2$  monocristallin. En revanche, si l'on étudie la diffusion du cation B dans la matrice  $AO_2$ , on parlera de coefficient de diffusion en volume de B dans  $AO_2$  monocristallin, noté  $D_{AO_2}^B$  si B peut se substituer à A dans le même sous-réseau (sinon on parle d'hétérodiffusion). Il est possible de déposer une couche de traceur sur une matrice polycristalline. Cependant, le coefficient de diffusion global (ou apparent) mesuré aura deux composantes, une volumique et une influencée par les joints de grains, *i.e.* intergranulaire. Pour retrouver le coefficient de diffusion en volume, il s'agira donc de déterminer par le calcul les deux composantes du coefficient de diffusion global mesuré ou alors d'adapter la procédure expérimentale dans l'objectif d'accéder séparément aux deux contributions.

Si l'on veut étudier la diffusion en volume du plutonium dans une matrice d'oxyde d'uranium, il suffit de déposer une couche mince d'un isotope du plutonium sur un monocristal d'oxyde d'uranium. La **Figure 14** schématise les différents systèmes qu'il est possible de former.



**Figure 14** : Système permettant l'étude de l'autodiffusion de cations dans des matrices d'oxydes nucléaires.

La couche de traceurs doit être suffisamment mince (quasi-monoatomique) afin de faire l'hypothèse d'un gradient de concentration nul entre la couche et le substrat qui doit lui même être chimiquement homogène. Le traceur se déplace donc dans un champ de force constant (potentiel chimique et température constants) et le coefficient de diffusion ne varie pas avec la distance de pénétration.

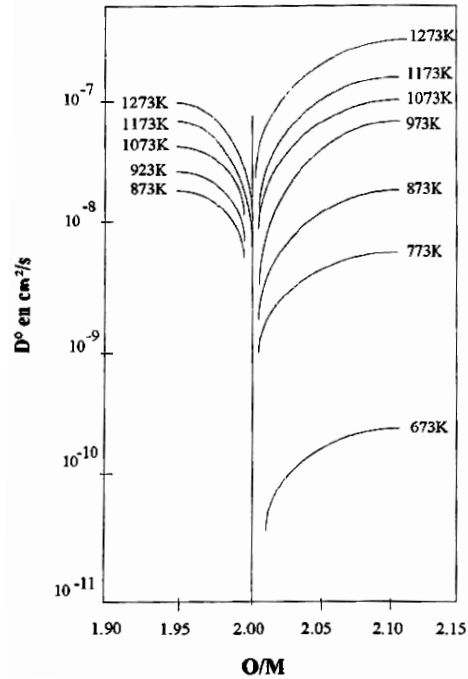
Par ailleurs, toutes les études publiées sur le sujet montrent que la diffusion de l'oxygène est beaucoup plus rapide que celle des cations U et Pu, qui est donc le phénomène limitant. Par exemple, le coefficient d'autodiffusion de l'oxygène est environ  $10^5$  à  $10^6$  fois plus rapide que celui de l'uranium dans UO<sub>2</sub> stœchiométrique à 700°C d'après Sabioni *et al.* (Sabioni, Ferraz *et al.* 2000) et même à 1400°C d'après (Matzke 1987).

La diffusion de l'oxygène dans les oxydes sur-stœchiométriques UO<sub>2+x</sub> et U<sub>1-y</sub>Pu<sub>y</sub>O<sub>2+x</sub> se fait *via* des interstitiels d'oxygène (mécanisme interstitiel indirect) et est beaucoup plus rapide que la diffusion dans ces mêmes oxydes à la stœchiométrie (Bayoglu and Lorenzelli 1979), (Bayoglu and Lorenzelli 1984), (Ducroux, Bayoglu *et al.* 1987).

Pour ce qui est de la diffusion de l'oxygène dans les oxydes sous-stœchiométriques UO<sub>2-x</sub> et U<sub>1-y</sub>Pu<sub>y</sub>O<sub>2-x</sub>, elle se fait *via* des lacunes d'oxygène (mécanisme lacunaire) et est également plus rapide que la diffusion dans ces mêmes oxydes stœchiométriques (Auskern and Belle 1961), (Ducroux 1979), (Breitung 1978).

Lorsque l'oxyde est stœchiométrique, l'oxygène migre à l'aide des défauts anti-Frenkel, soit une lacune plus un interstitiel d'oxygène (Marin and Contamin 1969), (Manes and al. 1980).

Le coefficient de diffusion de l'oxygène dépend donc fortement de l'écart à la stœchiométrie comme le confirme la **Figure 15**.



**Figure 15** : Coefficient d'autodiffusion en volume de l'oxygène dans (U, Pu)O<sub>2</sub> (Mendez 1995).

Les travaux de Sabioni *et al.* (Sabioni, Ferraz *et al.* 2000), en accord avec ceux de Marin *et al.* (Marin and Contamin 1969), montrent que la diffusion de l'oxygène entre 605 et 750°C n'est pas influencée de manière évidente par les joints de grains.

L'équation de diffusion de l'oxygène dans UO<sub>2</sub> stœchiométrique recommandée par le catalogue européen (Harding, Martin *et al.* 1989) s'écrit :

$$D_{UO_{2,00}}^{O*} = 0,26 \exp\left(-\frac{2,6(eV)}{k_B T}\right) (cm^2 \cdot s^{-1}) \text{ (Matzke 1987)}$$

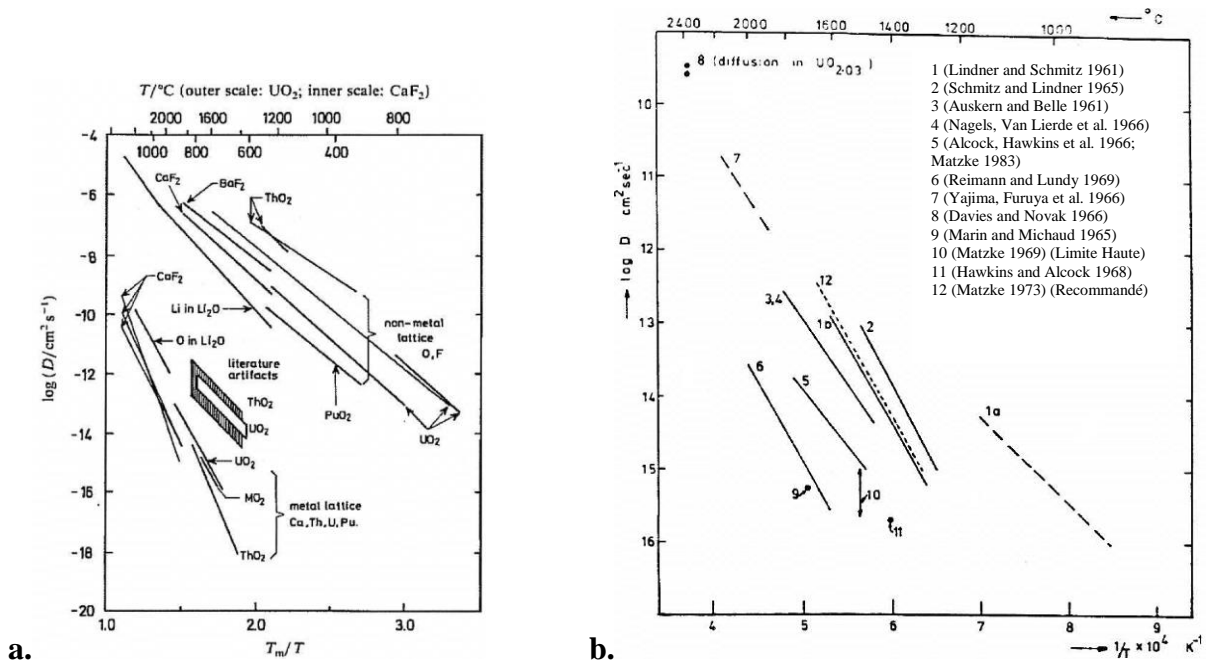
La diffusion des cations d'uranium et de plutonium étant beaucoup plus lente que celle de l'oxygène, c'est elle qui contrôlera les phénomènes de transport de matière (intervenant notamment lors du frittage).

## II.1.2. Autodiffusion de U et Pu dans U<sub>1-y</sub>Pu<sub>y</sub>O<sub>2±x</sub>

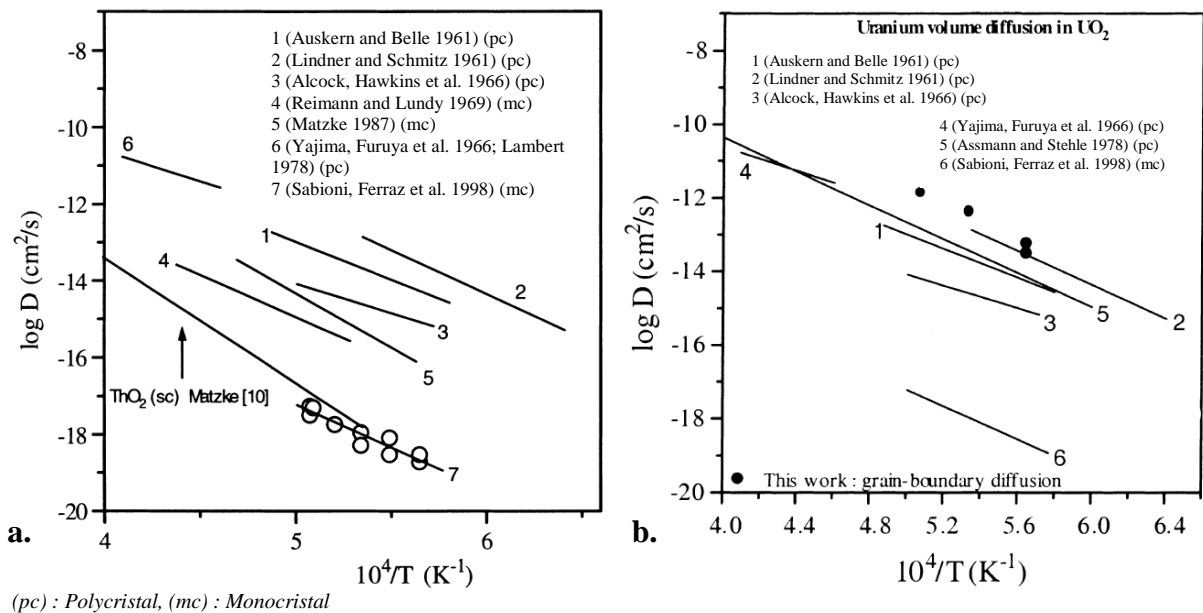
### II.1.2.1. UO<sub>2</sub> stœchiométrique

Il existe de nombreuses données concernant les coefficients d'autodiffusion en volume des cations métalliques dans les matrices d'oxydes nucléaires (**Figure 16**). Cependant, une grande dispersion est observée, ce qui d'après Lambert (Lambert 1978) s'explique par des erreurs liées aussi bien au traitement des données, qu'à la microstructure des matériaux (présence d'impuretés ou de joints de grains), aux méthodes expérimentales retenues et au contrôle des paramètres thermodynamiques pertinents. Il est généralement constaté que les erreurs introduites conduisent à surestimer les valeurs des coefficients d'autodiffusion.





**Figure 16** : (a) Récapitulatif des données de diffusion volumique de l'oxygène et des cations métalliques dans des oxydes de type fluorine d'après (Matzke 1987), (b) Coefficients de diffusion cationique dans  $\text{UO}_2$  réputé stœchiométrique. Les lignes en traits pleins correspondent à des recuits faits dans une atmosphère contenant de l'hydrogène. Les résultats de Davies *et al.*, pour la diffusion volumique de l'uranium et du plutonium dans l' $\text{UO}_{2.03}$ , sont également présentés (Lambert 1978).



(pc) : Polycrystal, (mc) : Monocrystal

**Figure 17** : (a) Comparaison des coefficients d'autodiffusion en volume déterminés par Sabioni *et al.* (Sabioni, Ferraz *et al.* 1998) avec d'autres auteurs, (b) Comparaison des coefficients d'autodiffusion aux joints de grains déterminés par Sabioni *et al.* (Sabioni, Ferraz *et al.* 2000) avec les coefficients d'autodiffusion en volume déterminés par d'autres auteurs.

Plus récemment, Sabioni *et al.* (Sabioni, Ferraz *et al.* 1998) ont confirmé que la dispersion relative du coefficient d'autodiffusion cationique dans  $\text{UO}_2$  réputé stœchiométrique était de l'ordre de six ordres de grandeur (**Figure 17a**). Près de quatre à cinq ordres de grandeur sont attribuables à la présence de joints de grains dans les matériaux faisant l'objet

de certaines études (**Figure 17b**). La dispersion restante est vraisemblablement à mettre sur le compte de la présence d'impuretés ou à une mauvaise maîtrise de la pression partielle d'oxygène d'équilibre pendant les expériences.

L'équation pour l'autodiffusion de U dans  $UO_{2,00}$  donnée par Sabioni *et al.* (Sabioni, Ferraz *et al.* 1998) s'écrit :

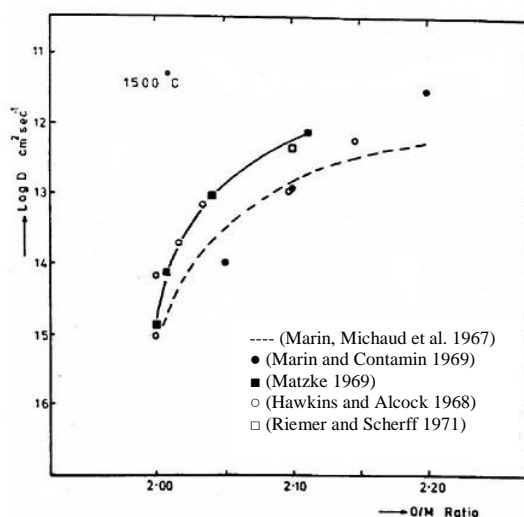
$$D_{UO_{2,00}}^U = 8,54 \cdot 10^{-7} \exp\left(\frac{-4,4(eV)}{k_B T}\right) (cm^2 \cdot s^{-1})$$

L'équation pour l'autodiffusion de Pu dans  $UO_{2,00}$  donnée par Lambert (Lambert 1978) prend la forme suivante :

$$D_{UO_{2,00}}^{Pu} = 0,65 \exp\left(\frac{-5,6(eV)}{k_B T}\right) (cm^2 \cdot s^{-1})$$

### II.1.2.2. $UO_{2+x}$ et $U_{0,85}Pu_{0,15}O_{2+x}$

Les coefficients de diffusion pour l'autodiffusion de l'uranium dans  $UO_{2+x}$  ((Hawkins and Alcock 1968), (Matzke 1969), (Marin and Contamin 1969), (Marin, Michaud *et al.* 1967)) et les résultats de (Riemer and Scherff 1971) pour l'autodiffusion en volume du plutonium dans  $U_{0,85}Pu_{0,15}O_{2+x}$  sont présentés sur la **Figure 18**. Ces derniers ont utilisé des co-précipités fabriqués par l'Institut des TransUraniciens à Karlsruhe (Allemagne). Dans ces exemples, aucune indication relative aux impuretés contenues dans les échantillons n'est donnée.



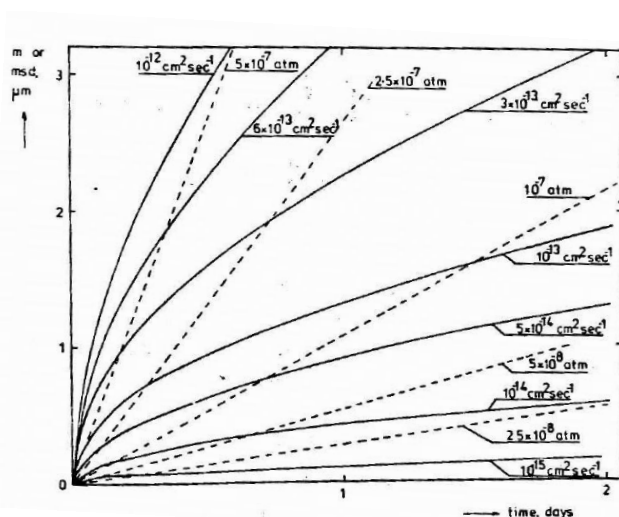
**Figure 18** : Autodiffusion dans  $UO_{2+x}$  et  $U_{0,85}Pu_{0,15}O_{2+x}$ , à  $1500^\circ C$  en fonction du rapport O/M (Lambert 1978).

Qualitativement, on constate une forte augmentation du coefficient d'autodiffusion avec la teneur en oxygène des échantillons. Au-delà de cette tendance, une dispersion assez importante des valeurs des coefficients d'autodiffusion est observée (de l'ordre de deux ordres de grandeur au voisinage de la stœchiométrie, *i.e.*  $x \leq 0,01$  à  $1500^\circ C$ ). Ceci peut être imputé aux différentes techniques utilisées pour le calcul de D et pour le contrôle et la mesure du rapport atomique O/M. A ce titre, Matzke *et al.* (Matzke and Lambert 1974) rapportent que la précision sur la détermination de ce rapport est fréquemment de l'ordre de  $\pm 0,01$  et que des

différences pouvant aller jusqu'à  $\pm 0,03$  sont observées entre les résultats de différents laboratoires sur l'analyse d'échantillons identiques (Rein, Zeigler *et al.* 1970; Johnson, Johnson *et al.* 1972/73). De plus, l'effet des joints de grains n'est souvent pas rapporté.

Par ailleurs, les oxydes mixtes  $U_{1-y}Pu_yO_{2\pm x}$  sont sujets à de l'évaporation non-congruente. Dans le système ternaire U-Pu-O, apparaissent des gradients de concentration en O, U et Pu pour des températures avoisinant les 1800°C (Matzke and Lambert 1974). Ainsi, la concentration en plutonium à la surface peut facilement augmenter ou diminuer d'un facteur 2. Ces gradients peuvent s'étendre sur des profondeurs allant de 0,1 à 5  $\mu\text{m}$  (Matzke and Lambert 1977) et peuvent ne pas être détectés par des analyses chimiques conventionnelles.

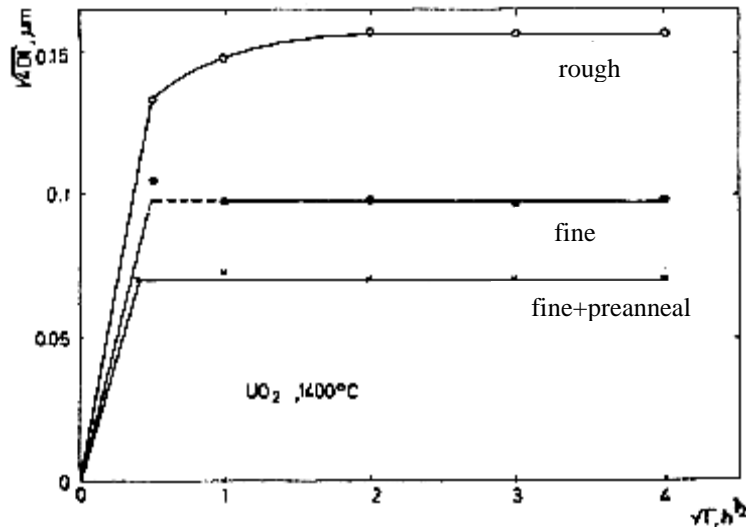
La **Figure 19** montre la concurrence des phénomènes d'évaporation (pointillés) et de diffusion (tracés continus) pour des valeurs typiques du coefficient d'autodiffusion  $D$  et de la pression de vapeur  $p$ . Quand les courbes se croisent, le phénomène limitant change. Il est également à noter que  $D$  et  $p$  changent avec le temps à  $\Delta\bar{G}(O_2)$  constant, en raison de la variation de la concentration en Pu et du O/M à la surface.



**Figure 19** : Distances de diffusion (« mean square displacement », msd) et épaisseur  $m$  de la couche de surface perdue par évaporation (lignes en pointillées) pour des valeurs typiques de coefficients de diffusion et de pressions de vapeur pour  $U_{0,82}Pu_{0,18}O_{2\pm x}$  (Lambert 1978).

Un autre phénomène peut également engendrer des erreurs. Il s'agit d'un phénomène de surface caractérisé par une pénétration rapide du traceur dans l'échantillon aux premiers instants de l'expérience de diffusion et qui n'est pas due à de la diffusion en volume. Ce phénomène pourrait avoir plusieurs origines : i) la présence initiale de dommages mécaniques dus au polissage ; ii) la relaxation de surface à haute température (modification des marches et des crans) ; iii) les transferts de masse par évaporation-condensation. De plus, il faudrait que la zone affectée par la diffusion (*i.e.* quelques centaines de nanomètres pour la diffusion en volume d'un cation) soit bien supérieure à la rugosité de surface.

Ainsi, pour limiter les artéfacts et réaliser des mesures correctes, une bonne préparation de la surface de l'échantillon est préconisée. La **Figure 20** illustre l'influence du polissage et du pré-recuit des défauts structuraux qu'il engendre sur le recuit de diffusion dans les mêmes conditions thermodynamiques.

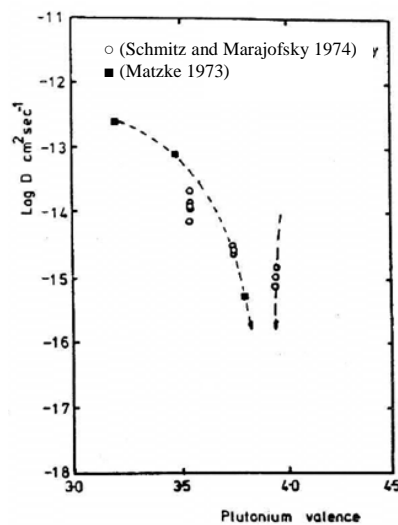


**Figure 20** : Evolution de la pénétration du traceur avec le temps pour trois traitements de surface différents sur  $UO_2$  à  $1400^\circ C$  (Matzke 1983).

### II.1.2.3. $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$

Les résultats les plus anciens disponibles pour la diffusion dans  $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$  polycristallin sont ceux de Matzke (Matzke 1973) (autodiffusion du  $^{238}Pu$  dans  $U_{0,85}Pu_{0,15}O_{2-x}$  polycristallin), et ceux de Schmitz *et al.* (Schmitz and Marajofsky 1974) (autodiffusion du  $^{238}Pu$  dans  $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$  polycristallin avec  $y=4, 10, 15, 20, 30\%$  at. de Pu). Ces auteurs ont utilisé la méthode de mesure de la perte d'énergie alpha pour déterminer les profils de concentration et ont évalué ainsi le coefficient de diffusion en fonction du rapport O/M.

C'est ainsi que Matzke relève un minimum de la valeur du coefficient d'autodiffusion pour un rapport atomique O/M inférieur à 2, vraisemblablement situé entre 1,97 et 1,98, avec des rapports O/M mesurés par thermogravimétrie. Schmitz *et al.* indiquent un minimum à la stœchiométrie ou légèrement en dessous. Dans ce cadre d'expérience, le rapport O/M est déterminé par une atmosphère de recuit composée d'un mélange CO/CO<sub>2</sub> de rapport contrôlé.



**Figure 21** : Diffusion du  $^{238}Pu$  dans  $U_{0,85}Pu_{0,15}O_{2-x}$  polycristallin (Matzke 1973) et  $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$  polycristallin (Schmitz *et al.*) (Lambert 1978).

#### II.1.2.4. Conclusion

Les données relatives aux coefficients d'autodiffusion volumique disponibles dans la littérature sont assez dispersées et restent très rares concernant le plutonium.

D'une manière générale, cette dispersion est liée à des sources d'erreurs dont les principales sont imposées par :

- des variations de stœchiométrie des matériaux (variations du rapport O/M) induites par un mauvais contrôle des atmosphères de recuit ;
- la présence de joints de grains, de porosités, de fissures qui modifient la cinétique de diffusion (chemin préférentiel ou court-circuit) ;
- la méthode de caractérisation des profils de diffusion et la résolution en profondeur associée (qui n'est quasiment jamais rapportée) : mesure de la diminution de l'activité de surface, méthode destructive par sectionnement et mesure de l'activité, mesure de la perte d'énergie alpha (Lambert 1978), (Höh and Matzke 1974) ;
- la présence d'impuretés qui peuvent modifier la teneur en oxygène du matériau (impuretés cationiques de différentes valences) ou peut-être aussi les énergies de migration des défauts cationiques ;
- des paramètres expérimentaux tels que l'état de surface du matériau, les phénomènes d'évaporation conduisant à des gradients de concentration en surface, l'épaisseur de la couche mince qui doit respecter la relation suivante  $d \ll \sqrt{2Dt}$  pour satisfaire les conditions initiales de la loi de Fick, la nature du traceur utilisé dans le cas des caractérisations par spectrométrie alpha (Matzke 1983) ;
- etc.

Il existe cependant une équation recommandée par le catalogue européen (Harding, Martin *et al.* 1989) pour l'autodiffusion de U et Pu dans l'oxyde mixte  $UO_{2\pm x}$  :

$$D_{UO_{2\pm x}}^{U, Pu} = 2,38 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{1}{V} \cdot \exp\left(-\frac{85547}{T}\right) + 32,18 \cdot \frac{1}{V^2} \cdot \exp\left(-\frac{115119}{T}\right) + 1,97 \cdot 10^{-2} \cdot V^2 \cdot \exp\left(-\frac{70423}{T}\right)$$

avec, T la température en Kelvin et V la concentration en lacunes anioniques donnée par l'équation suivante :

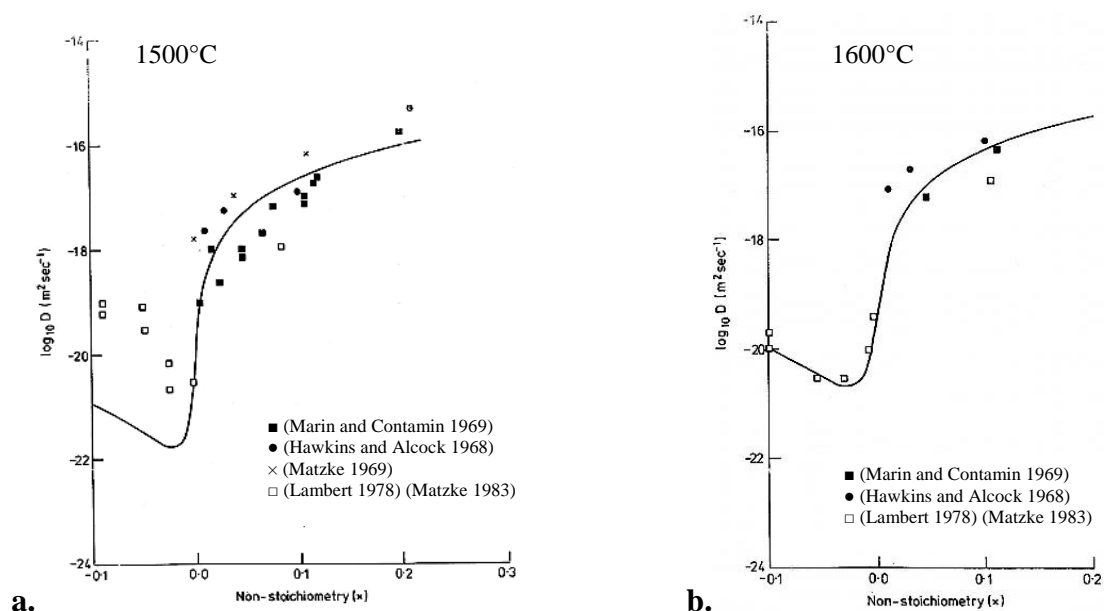
$$V = \frac{1}{2} \left( -x + \sqrt{x^2 + 6,792 \cdot 10^5 \exp\left(\frac{-45937}{T}\right)} \right)$$

où  $x > 0$  pour la sur-stœchiométrie et  $x < 0$  pour la sous-stœchiométrie.

Il est difficile de donner un domaine de validité en température de cette loi. Néanmoins, pour les oxydes stœchiométriques, des valeurs fiables ont été obtenues pour  $T > 1500^\circ\text{C}$  jusqu'à  $1600^\circ\text{C}$ .

On constate que pour  $T = 1500^\circ\text{C}$ , cette équation ne suit pas les résultats de Lambert (Lambert 1978) et Matzke (Matzke 1969) pour un oxyde sous-stœchiométrique (**Figure 22**). En revanche, pour  $T = 1600^\circ\text{C}$ , la courbe calculée est en bonne adéquation avec les résultats obtenus.

Il n'existe pas d'équation de l'autodiffusion de U ou Pu dans un oxyde mixte  $U_{1-y}Pu_yO_{2\pm x}$ .



**Figure 22** : Comparaison de l'équation donnée par le catalogue européen des propriétés de l'oxyde mixte  $(U, Pu)O_2$  avec des expériences faites à : (a) 1500°C et (b) 1600°C (Harding, Martin *et al.* 1989).

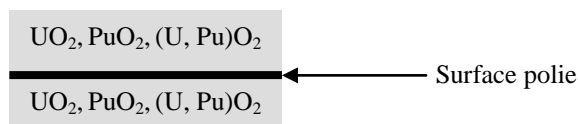
### II.1.3. Autodiffusion en volume du $^{238}Pu$ dans $U_{0,82}Pu_{0,18}O_{2\pm x}$

A partir de l'analyse des travaux antérieurs, Lambert (Lambert 1978) propose une méthodologie permettant de minimiser les erreurs et d'obtenir des coefficients de diffusion plus fiables.

#### II.1.3.1. Méthodologie

La face exposée à l'atmosphère de recuit et à partir de laquelle le profil de concentration est déterminé est polie, d'abord avec un papier de carbure de silicium grade 600. Ce polissage grossier est suivi de polissages successifs avec de la pâte de diamant allant de 30  $\mu m$  à  $\frac{1}{4}$  de  $\mu m$  en passant par les différentes étapes suivantes : 20  $\mu m$ , 10  $\mu m$ , 5  $\mu m$ , 2,5  $\mu m$  et 1,25  $\mu m$ .

Après le polissage, les substrats sont pré-recuits dans la même atmosphère et à la même température que le recuit de diffusion. Ces pré-recuits ont toujours mis en jeu des couples d'échantillons identiques, en plaçant les faces polies l'une contre l'autre afin de pallier les problèmes d'évaporation de matière (**Figure 23**). Les durées de recuit sont supérieures ou égales à 18 heures pour permettre au matériau d'atteindre sa composition d'équilibre avec l'atmosphère notamment vis-à-vis de la concentration en défauts ponctuels cationiques.

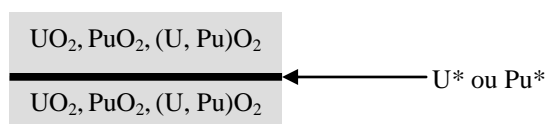


**Figure 23** : Disposition « sandwich » pour les pré-recuits de diffusion.

Après le pré-recuit, une couche mince de  $^{238}\text{Pu}$  est déposée par canon à électrons. Cette méthode d'application de la couche mince a l'avantage de ne déposer que le traceur, comparativement à la méthode de dépôt par évaporation depuis un élément métallique (tungstène ou tantale), utilisée dans toutes les études précédentes, et qui peut polluer la couche mince par les éléments métalliques.

L'épaisseur de la couche de traceur est calculée connaissant l'activité spécifique, la surface recouverte et la géométrie du détecteur. Elle est très fine, n'excédant jamais  $10 \text{ \AA}$  et satisfait les recommandations de Höh *et al.* (Höh and Matzke 1974).

Les recuits de diffusion sont réalisés en disposant des échantillons identiques en configuration sandwich, en plaçant les faces avec la couche mince l'une contre l'autre (**Figure 24**).



**Figure 24** : Disposition « sandwich » pour les recuits de diffusion.

Ayant constaté une évolution du rapport atomique O/M soit lors du refroidissement, soit lors du stockage en boîte-à-gants, Lambert a préconisé d'introduire les échantillons dans le four lorsque celui a atteint la température de l'expérience puis d'entreprendre une mesure du rapport O/M dès la sortie du four ou après un stockage dans une chambre à vide jusqu'à la mesure.

La caractérisation de l'évolution du spectre en énergie des particules alpha, issues de la décroissance des noyaux d'U ou de Pu utilisés comme traceurs, a été considérée comme étant la meilleure méthode pour mesurer les coefficients de diffusion. Comparée à d'autres méthodes, cette technique est relativement rapide à mettre en œuvre, et ne demande aucune manipulation mécanique ou chimique des échantillons. Le profil de pénétration peut être mesuré avec une bonne résolution en profondeur. Elle apparaît donc adaptée à la mesure de faibles coefficients de diffusion, la limite de détection étant de l'ordre de  $D \approx 1.10^{-17} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . De plus, cette méthode permet de suivre le traceur à des profondeurs dépendant de la portée des particules alpha dans le substrat. Ainsi, elle est d'environ  $10 \text{ }\mu\text{m}$  pour  $^{233}\text{U}$  et  $12 \text{ }\mu\text{m}$  pour  $^{238}\text{Pu}$  (Matzke 1983). Léchelle (Léchelle 1998) mentionne que la résolution en énergie du spectromètre alpha permet d'atteindre une précision de  $30 \text{ nm}$  sur la profondeur de pénétration et donc d'établir des profils de diffusion avec une incertitude de  $30 \text{ nm}$  sur la position. Elle est non-destructive, ce qui permet la réalisation de plusieurs recuits de diffusion sur un même échantillon et donc la mesure de  $D$  en fonction du temps. Ceci est essentiel afin d'éviter les erreurs dues à une diffusion rapide au début des expériences de recuit de diffusion.

### II.1.3.2. Résultats

Les résultats provenant de cette étude, jugés les plus fiables pour l'autodiffusion de  $^{238}\text{Pu}$  dans  $\text{U}_{0,82}\text{Pu}_{0,18}\text{O}_{2\pm x}$  (monocristaux) et dans  $\text{U}_{0,85}\text{Pu}_{0,15}\text{O}_{2\pm x}$  (polycristaux), sont reportés dans le **Tableau 7** et représentés sur la **Figure 25** en fonction de la pression partielle d'oxygène.

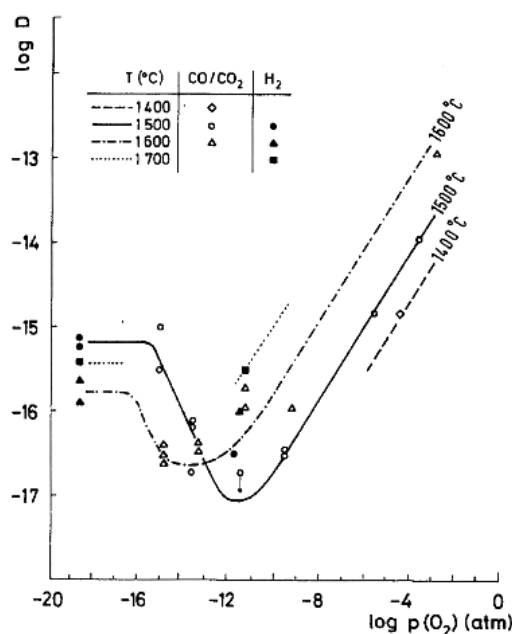
Atmosphère		T (°C)	$\Delta\bar{G}(\text{O}_2)$ (kJ/mol)	D x 10 <sup>-16</sup> (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	Durée totale de l'expérience
H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	CO/CO <sub>2</sub>				
Sèche (10 <sup>5</sup> /2)		1500	-614,9	6 ; 8,5	85 h
Humide (32/1)		1500	-398,5	0,3	85 h
Sèche		1600	-621,2	1,2 ; 2,4	160 / 100 h
Humide		1600	-392,2	1,0	170 h
Sèche		1700	-627,5	3	10,5 h
Sèche		1700 (Fritté)	-627,5	6	10,5 h
Humide		1700	-386,4	4	45 h
Humide		1700 (Fritté)	-386,4	7,8	19 h
	1/100	1500	-121,8	110	75 h
	1/100	1600	-96,7	1200	9 h
	1/10	1400	-210,5	13	15 h
	1/10	1500	-189,6	15	15 h
	10/1	1500	-325,6	0,3 ; 0,4	160 h
	10/1	1600	-311,4	4 ; 7	126 h
	100/1	1500	-398,1	≤0,1	140 h
	100/1	1600	-383	1,0 ; 2,0	110 h
	1000/1	1500	-460,8	0,2 ; 0,7 ; 0,7	60 h
	1000/1	1600	-454,6	0,3 ; 0,4	70 h
	10000/1	1500	-528,7	3 ; 9	60 h
	10000/1	1600	-526,2	0,3 ; 0,3 ; 0,35	90 h

**Tableau 7** : Conditions expérimentales et coefficients d'autodiffusion de  $^{238}\text{Pu}$  dans  $\text{U}_{0,82}\text{Pu}_{0,18}\text{O}_{2\pm x}$  et  $\text{U}_{0,85}\text{Pu}_{0,15}\text{O}_{2\pm x}$  (frittés) (Matzke 1983).

Ces travaux montrent qu'à une température donnée, le coefficient d'autodiffusion présente un minimum pour une certaine valeur du potentiel d'oxygène. Cette transition est interprétée comme résultant du passage d'un régime de défauts cationiques lacunaires vers un régime interstitiel. Elle intervient pour une valeur du rapport O/M proche de 1,98. Dans un oxyde mixte idéal, cette composition devrait correspondre à la stœchiométrie exacte. Dans un système réel, les impuretés présentes peuvent déplacer le potentiel d'oxygène auquel la transition est observée. Ceci a été montré par exemple dans  $\text{UO}_{2\pm x}$  avec l'introduction du cation  $\text{Ca}^{2+}$  dans le sous-réseau uranium (Ruello 2001). Ainsi, dans le cas des oxydes  $\text{UO}_{2\pm x}$  et  $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_{2\pm x}$ , le rapport O/M peut changer suivant la valence des impuretés. En effet, une impureté de valence +V va entraîner une augmentation du rapport O/M tandis qu'une impureté de valence +III va conduire à une diminution de ce rapport. Ainsi, et plus particulièrement à basse température, des interactions lacune-impureté peuvent se produire et affecter le coefficient de diffusion. Il est donc important d'identifier les impuretés présentes dans les matrices avant d'entreprendre une interprétation fine des résultats de diffusion. Matzke (Matzke 1969) le souligne en disant que des impuretés de valence inférieure à +IV (comme le fer ou le calcium) dans l'oxyde d'uranium créent des lacunes d'oxygène qui



réduisent à la fois la concentration en lacunes d'uranium et la vitesse de diffusion des atomes d'uranium.



**Figure 25** : Dépendance au potentiel d'oxygène du coefficient d'autodiffusion du  $^{238}\text{Pu}$  dans  $\text{U}_{0,82}\text{Pu}_{0,18}\text{O}_{2\pm x}$  à 1500°C et 1600°C ( $D$  en  $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ ) (Matzke 1981) ( $\text{Log}(p(\text{O}_2)) = \Delta\bar{G}(\text{O}_2)/(0,4343RT)$ ).

Ainsi, dans le domaine sur-stœchiométrique, la diminution du coefficient d'autodiffusion du  $^{238}\text{Pu}$  dans  $\text{U}_{0,82}\text{Pu}_{0,18}\text{O}_{2\pm x}$  avec la pression partielle d'oxygène peut s'expliquer par une diminution de la concentration en lacunes cationiques. Pour des valeurs du rapport O/M < 1,98, le coefficient d'autodiffusion augmente car les interstitiels métalliques et les défauts complexes prédominent et leur concentration augmente à mesure que la pression partielle d'oxygène diminue. Cette augmentation pourrait aussi être attribuée à la formation de  $\text{Pu}^{+III}$  qui diffuse plus vite que  $\text{Pu}^{+IV}$  (Matzke 1987). Selon Matzke, pour des valeurs de rapport atomique O/M < 1,95, le coefficient de diffusion n'augmente plus et semble se stabiliser. Ce comportement serait compatible d'après lui avec la concentration limite atteinte du complexe  $[\text{Pu}^{+III}-\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}-\text{Pu}^{+III}]$ , qui représente un noyau du sesquioxyde  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  (Schmitz and Marajofsky 1974), (Manes and Manes-Pozzi 1976). Ceci n'a cependant pas été vérifié par l'expérience. Par ailleurs, la démonstration de l'existence d'un domaine de faibles pressions partielles d'oxygène pour lequel le coefficient d'autodiffusion serait indépendant de la pression partielle d'oxygène est tenue (**Figure 25**).

La localisation de ce minimum du coefficient de diffusion est probablement dépendante de la température comme on peut l'observer sur la **Figure 25**. A 1500°C, le minimum est atteint pour une valeur de O/M  $\approx$  1,98.

**Finalement, le coefficient d'autodiffusion des cations U et Pu dépend de la concentration en défauts présents dans le matériau. Cette concentration en défauts dépend de l'écart à la stœchiométrie qui dépend elle-même de la température et de la concentration en Pu. L'étude de l'autodiffusion dans  $\text{U}_{1-y}\text{Pu}_y\text{O}_{2\pm x}$  est donc complexe car elle est fonction de la température, du potentiel d'oxygène et de la concentration en Pu :**

$$D_{\text{U}_{1-y}\text{Pu}_y\text{O}_{2\pm x}}^{\text{U, Pu}} = f(T, \Delta\bar{G}(\text{O}_2), [\text{Pu}])$$

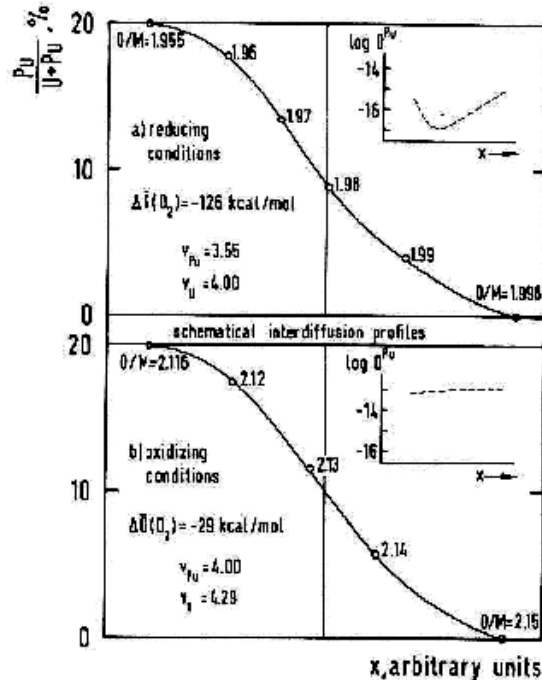
## II.2. Interdiffusion U-Pu dans le système $\text{UO}_{2\pm x} - \text{U}_{1-y}\text{Pu}_y\text{O}_{2\pm x}$

### II.2.1. Généralités

Dans le cas de l'étude de l'interdiffusion des cations U et Pu, la mise en œuvre expérimentale consiste à accoler deux substrats,  $\text{UO}_2$  et  $\text{PuO}_2$  et à réaliser des traitements thermiques d'interdiffusion. Pour étudier précisément l'influence de la concentration en Pu, le substrat matrice de  $\text{UO}_2$  peut être accolé à une matrice de  $\text{U}_{1-y}\text{Pu}_y\text{O}_{2\pm x}$  ou bien on peut accoler deux matrices de  $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_{2\pm x}$  de composition distincte en Pu.

Les conditions dans le système  $\text{UO}_2/\text{PuO}_2$  sont différentes de celles que l'on peut rencontrer dans des systèmes binaires classiques ( $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$ ,  $\text{NiO}/\text{CoO}$ ...) du fait que le plutonium peut être réduit de l'état de valence +IV à l'état de valence +III alors que l'uranium peut être oxydé de l'état de valence +IV à l'état de valence +V ou +VI. De plus, il faut remarquer que, pour la plupart des potentiels d'oxygène utilisés, la valence du plutonium est différente de celle de l'uranium. Cela implique que le rapport O/M change non seulement dans les deux matrices constituant le couple d'interdiffusion mais également le long du profil d'interdiffusion (Glasser-Leme and Matzke 1984).

Dans  $\text{U}_{1-y}\text{Pu}_y\text{O}_{2-x}$ , la valence moyenne du plutonium est fonction de l'écart à la stœchiométrie et de la concentration en Pu. Par conséquent, l'écart à la stœchiométrie est fonction de la concentration en plutonium y pour une valence du plutonium fixée. Cela implique un gradient du rapport O/M le long du profil d'interdiffusion comme schématiquement représenté sur la **Figure 26**. Ce gradient de rapport O/M peut ainsi nous amener à penser que le profil d'interdiffusion serait relativement distordu puisque les coefficients d'autodiffusion de U et Pu varient fortement en fonction du potentiel d'oxygène. Une représentation schématique de la variation de  $D^{\text{Pu}}$  en fonction du potentiel d'oxygène dans un monocristal d'  $\text{U}_{0,82}\text{Pu}_{0,18}\text{O}_{2\pm x}$  (cf. travaux de Lambert (Lambert 1978)) est insérée en haut à droite des profils.



**Figure 26** : Représentations schématiques de profils d'interdiffusion montrant le gradient de O/M qui se forme le long du gradient de concentration en plutonium (Glasser-Leme and Matzke 1984). Les rapports O/M locaux sont représentés par des cercles numérotés le long des profils d'interdiffusion. Les graphes insérés montrent la dépendance correspondant au gradient de rapport O/M de  $D^{Pu}$  en fonction de la position  $x$  le long des profils d'interdiffusion. Cette dépendance est plus prononcée pour des conditions réductrices qu'oxydantes.

Ainsi, le coefficient d'interdiffusion dépend de la température, de la concentration en plutonium et du potentiel d'oxygène :

$$\tilde{D} = f(T, [Pu], \Delta\bar{G}(O_2))$$

Cela conduit à différents types de comportement d'Arrhenius suivant les paramètres fixés puisque  $\left(\frac{\partial\tilde{D}}{\partial T}\right)_{x,[Pu]} \neq \left(\frac{\partial\tilde{D}}{\partial T}\right)_{\Delta\bar{G}(O_2),[Pu]}$  où  $x$  représente l'écart à la stœchiométrie.

## II.2.2. Interdiffusion U-Pu en volume dans le système $UO_{2\pm x} - U_{0,82}Pu_{0,18}O_{2\pm x}$

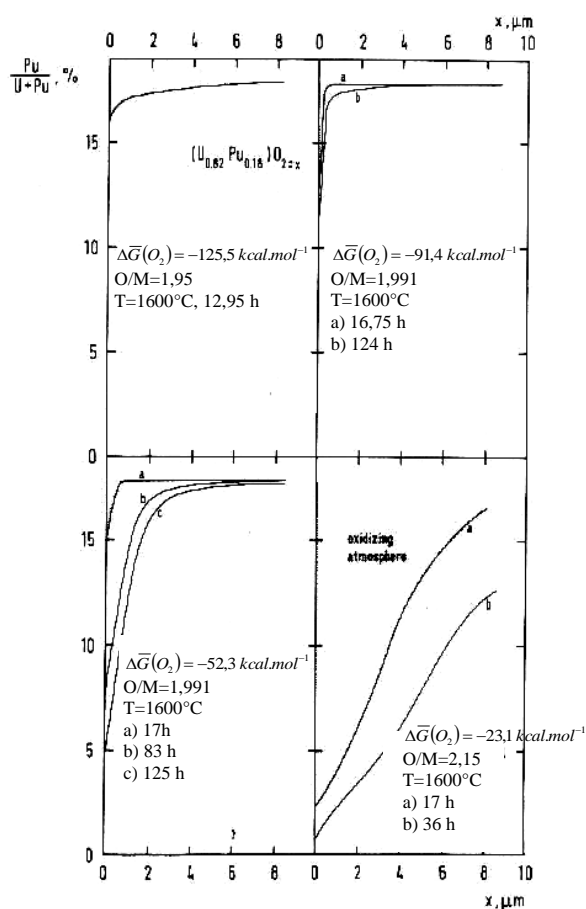
L'étude de l'interdiffusion entre monocristaux permet d'accéder au coefficient d'interdiffusion volumique. Les seuls travaux de la littérature utilisant des matrices monocristallines sont ceux de Glasser-Leme *et al.* (Glasser-Leme and Matzke 1984).

Les matrices utilisées sont des monocristaux de  $UO_2$  et de  $U_{0,82}Pu_{0,18}O_2$  (identiques à ceux de Lambert (Lambert 1978)). La procédure expérimentale est similaire à celle décrite par Lambert (Lambert 1978). Chaque cristal bénéficie d'une bonne préparation de la surface en contact pour former le couple. Les cristaux sont pré-recuits dans les mêmes conditions thermodynamiques que les recuits d'interdiffusion. A la fin des recuits, les échantillons sont placés rapidement ( $\leq 3$  minutes) dans une zone froide du four de manière à interrompre les

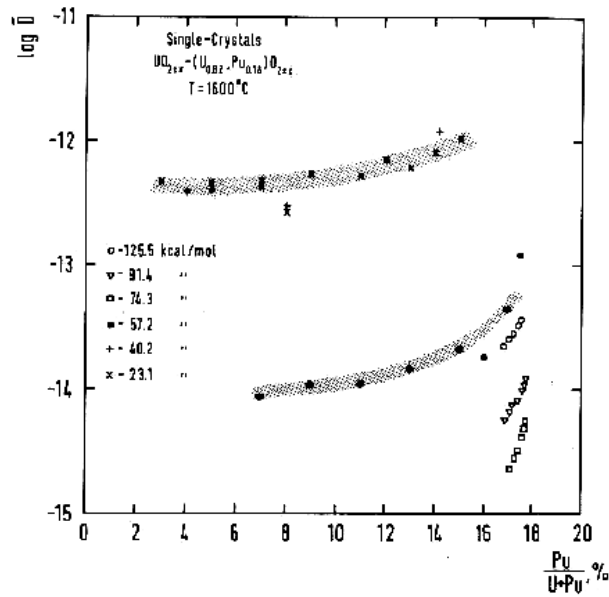
phénomènes de diffusion. La spectrométrie alpha haute résolution, technique non destructive, est également utilisée pour étudier les profils d'interdiffusion, ce qui permet de suivre l'évolution de la diffusion en fonction du temps.

La **Figure 27** montre les profils d'interdiffusion dans quatre conditions thermodynamiques différentes et pour plusieurs temps de recuit. Ces profils ont été obtenus après traitement des données collectées par le spectromètre alpha haute résolution. Seuls les profils des monocristaux de  $U_{0,82}Pu_{0,18}O_{2\pm x}$  sont tracés.

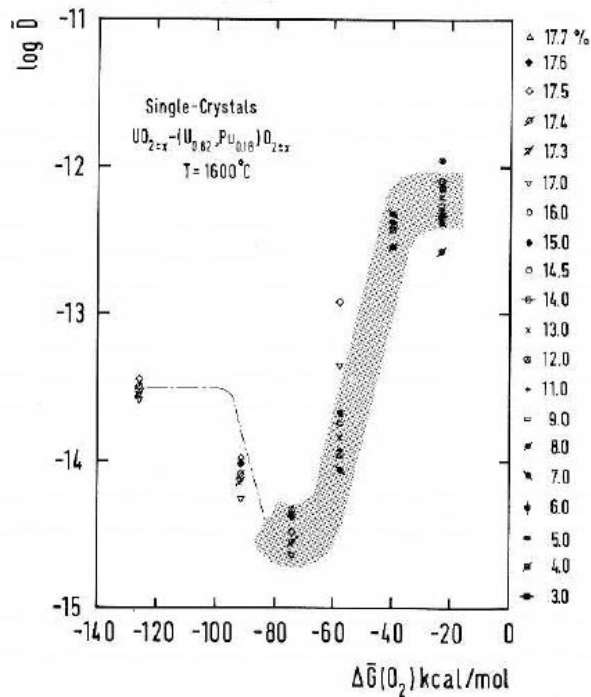
On constate que l'interdiffusion est plus rapide aux hautes valeurs de potentiel d'oxygène. Les valeurs des coefficients d'interdiffusion obtenues par la méthode de Boltzmann-Matano sont représentées en fonction de la fraction atomique en Pu sur la **Figure 28** et en fonction du potentiel d'oxygène sur la **Figure 29**.



**Figure 27** : Profils d'interdiffusion partiels des cristaux de  $U_{0,82}Pu_{0,18}O_{2\pm x}$  montrant la dépendance de l'interdiffusion U-Pu au potentiel d'oxygène à 1600°C et à différents temps de recuit. Le rapport O/M mentionné correspond à la valeur mesurée par thermogravimétrie (Glasser-Leme and Matzke 1984).



**Figure 28** : Variation du coefficient d'interdiffusion U-Pu ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ ) dans les monocristaux  $\text{UO}_{2\pm x}/\text{U}_{0,82}\text{Pu}_{0,18}\text{O}_{2\pm x}$  à  $1600^\circ\text{C}$  en fonction de la concentration en Pu à différents potentiels d'oxygène (Glasser-Leme and Matzke 1984).



**Figure 29** : Variation du coefficient d'interdiffusion U-Pu ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ ) dans les monocristaux  $\text{UO}_{2\pm x}/\text{U}_{0,82}\text{Pu}_{0,18}\text{O}_{2\pm x}$  à  $1600^\circ\text{C}$  en fonction du potentiel d'oxygène à différentes concentrations en Pu (Glasser-Leme and Matzke 1984).

La **Figure 28** révèle une certaine dépendance du coefficient d'interdiffusion avec la concentration en Pu qui est davantage prononcée pour les faibles potentiels d'oxygène, *i.e.* pour des potentiels d'oxygène  $\Delta\bar{G}(\text{O}_2) \leq -57,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$  ( $-241 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ).

L'évolution du coefficient d'interdiffusion en fonction du potentiel d'oxygène (**Figure 29**) suit la même tendance que la courbe d'autodiffusion de la **Figure 25**. La courbe en

pointillés pour un potentiel d'oxygène allant de  $\Delta\bar{G}(O_2) = -74,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$  ( $-311 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) à  $-125,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$  ( $-525 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) a été représentée à titre indicatif, en supposant que le phénomène de saturation du coefficient d'autodiffusion observé sur la **Figure 25** existe aussi pour l'interdiffusion. Il est également à noter que pour un potentiel d'oxygène  $\Delta\bar{G}(O_2) = -74,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$  ( $-311 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ), les valeurs de  $\tilde{D}$  ont été trop faibles pour être mesurées pour des concentrations en Pu inférieures à 16%. Pour ce domaine de potentiel d'oxygène, seule la plage de concentrations allant de 16 à 17,7%at. en Pu est donc représentée. Ainsi, la courbe en pointillés sur la **Figure 29** n'est valide que dans une certaine plage de concentrations (Glasser-Leme and Matzke 1984).

Un minimum du coefficient d'interdiffusion est observé comme pour le cas de l'autodiffusion. Cependant, ce minimum se situe à un potentiel d'oxygène plus élevé que pour l'autodiffusion, *i.e.*  $\Delta\bar{G}(O_2) = -311 \text{ kJ.mol}^{-1}$  (rapport O/M mesuré égal à 1,998 pour 18%at. Pu) au lieu de  $\Delta\bar{G}(O_2) \approx -487 \text{ kJ.mol}^{-1}$  à 1600°C (O/M  $\approx 1,98$ ). De plus, les valeurs des coefficients d'interdiffusion sont toutes supérieures aux valeurs des coefficients d'autodiffusion pour chaque potentiel d'oxygène considéré.

La similarité entre les courbes obtenues pour l'autodiffusion et l'interdiffusion suggère que les mécanismes de diffusion sont les mêmes, *i.e.* une diffusion *via* un mécanisme interstitiel et/ou de clusters pour des faibles potentiels d'oxygène et une diffusion *via* un mécanisme lacunaire pour des potentiels oxydants. Le fait d'atteindre la concentration limite de clusters de type  $[Pu^{+III} - V_o^{\bullet\bullet} - Pu^{+III}]$  permettrait d'expliquer l'effet de saturation du coefficient d'interdiffusion. Cette interprétation reste donc identique à celle envisagée pour l'autodiffusion pour des valeurs inférieures à  $p(O_2) < 10^{-16} \text{ atm}$ , *i.e.*  $\Delta\bar{G}(O_2) = -543 \text{ kJ.mol}^{-1}$  à 1500°C et  $\Delta\bar{G}(O_2) = -574 \text{ kJ.mol}^{-1}$  à 1600°C.

### II.2.3. Interdiffusion U-Pu avec contribution des joints de grains dans le système $UO_{2\pm x} - U_{1-y}Pu_yO_{2\pm x}$

Dans le cas de l'étude de l'interdiffusion U-Pu avec deux matrices polycristallines, l'interdiffusion est modifiée de façon significative par la présence des joints de grains, agissant comme des courts-circuits à la diffusion. Le coefficient d'interdiffusion qui en résulte est un coefficient d'interdiffusion apparent ou global ( $\tilde{D}_g$ ) qui prend en compte l'interdiffusion dans le volume des grains et aux joints de grains.

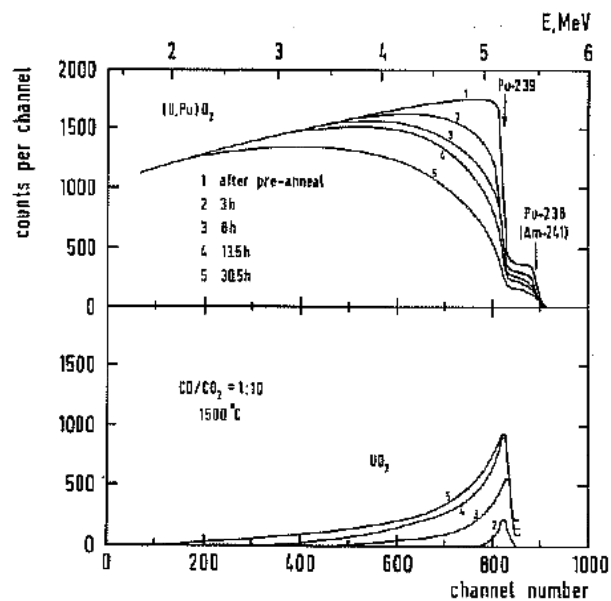
Les principaux travaux de la littérature concernant l'interdiffusion à partir de matrices polycristallines sont ceux de Theisen *et al.* (Theisen and Vollath 1967), Chilton *et al.* (Chilton and Edwards 1978), Glasser-Leme *et al.* (Glasser-Leme and Matzke 1982), Jean-Baptiste *et al.* (Jean-Baptiste and Gallet 1985) et Matzke (Matzke 1985; Matzke 1986). Les rapports des travaux de Matzke (Matzke 1985; Matzke 1986) ne sont pas accessibles, seuls quelques résultats sont disponibles dans la thèse de Mendez (Mendez 1995), sans information sur les matériaux utilisés.

Parmi tous les travaux recensés, les résultats de Glasser-Leme *et al.* (Glasser-Leme and Matzke 1982) nous ont paru les plus fiables : les données expérimentales sont les plus

complètes et la méthode expérimentale est optimisée pour éviter les différentes sources d'erreurs (*cf.* travaux de Lambert (Lambert 1978)). Les couples d'interdiffusion utilisés sont constitués des matériaux polycristallins  $U_{0,83}Pu_{0,17}O_2$  et  $UO_2$  dont les densités apparentes respectives sont de 93% et 94%. La taille de grains est de l'ordre de 8  $\mu m$ . Aucune information n'est toutefois donnée concernant l'homogénéité de la répartition en plutonium.

Glasser-Leme *et al.* ont utilisé la spectrométrie alpha afin d'établir les courbes de pénétration. La **Figure 30** montre les spectres alpha des matrices formant le couple d'interdiffusion, avant et après interdiffusion à température et potentiel d'oxygène constants pour quatre durées de recuit.

La diminution du taux de comptage du Pu pour la matrice de  $U_{0,83}Pu_{0,17}O_2$  et son augmentation dans la matrice de  $UO_2$  indique bien la diffusion préférentielle de Pu de l'oxyde mixte vers l'oxyde d'uranium. Une analyse de certains échantillons à la microsonde électronique a été réalisée. Les résultats apportés par les cartographies X montrent une profonde pénétration du plutonium dans la matrice de  $UO_2$  mais essentiellement autour des grains de  $UO_2$ . En effet, les analyses par microsonde électronique démontrent une faible pénétration du plutonium dans le volume des grains et donc une interdiffusion dans le volume très lente comparée à la pénétration intergranulaire.



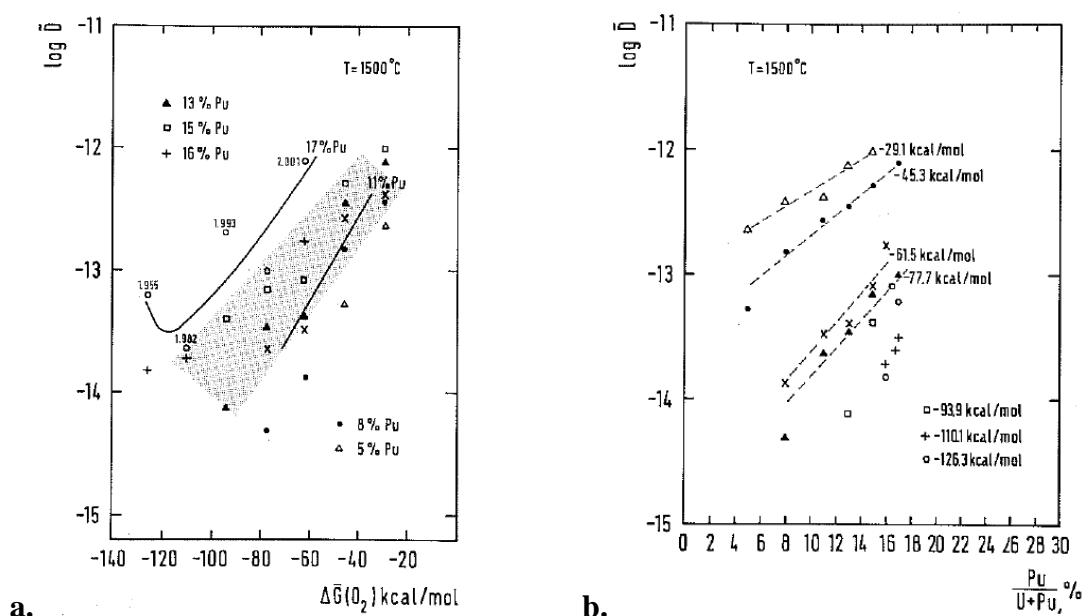
**Figure 30** : Spectre alpha classique d'échantillons de  $U_{0,83}Pu_{0,17}O_{2\pm x}$  et de  $UO_{2\pm x}$  avant et après différentes étapes d'une expérience d'interdiffusion (Glasser-Leme and Matzke 1982).

Les coefficients d'interdiffusion obtenus par la méthode de Boltzmann-Matano sont représentés en fonction du potentiel d'oxygène (pour différentes concentrations en Pu) sur la **Figure 31a** et en fonction de la concentration en plutonium (pour différents potentiels d'oxygène) sur la **Figure 31b**.

On observe une forte dépendance du coefficient d'interdiffusion avec le potentiel d'oxygène, comme dans le cas de l'interdiffusion volumique pure. A concentration en plutonium constante,  $\tilde{D}_g$  peut varier de deux ordres de grandeur si, par exemple, le potentiel d'oxygène varie de -502 kJ/mol à -126 kJ/mol. C'est la tendance indiquée par la zone grisée de la **Figure 31a**. L'existence d'un minimum du coefficient d'interdiffusion global n'est pas

clairement observée comme pour l'autodiffusion ou l'interdiffusion volumique pure, rien n'apparaît clairement ici puisque les faibles coefficients de diffusion sont davantage affectés par les joints de grains que les coefficients de diffusion élevés. Des valeurs supplémentaires pour des potentiels d'oxygène réducteurs donneraient davantage d'informations à ce sujet. Cependant, les auteurs ont extrapolé la position de ce minimum par la courbe en trait plein sur la **Figure 31a**, pour une concentration en plutonium de 17%at.. Les valeurs des rapports O/M y sont reportées. Si la tendance de cette courbe est vérifiée, il semblerait que ce minimum corresponde aussi à un rapport O/M d'environ 1,98, comme dans le cas de l'autodiffusion.

On observe également une dépendance du coefficient d'interdiffusion global avec la concentration en plutonium, comme dans le cas de l'interdiffusion volumique pure. Cependant, cette corrélation est moins importante que celle liée au potentiel d'oxygène, tout du moins dans les concentrations en Pu étudiées.



**Figure 31** : Coefficient d'interdiffusion global ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) pour le système  $\text{UO}_2 - \text{U}_{0.83}\text{Pu}_{0.17}\text{O}_2$  à  $1500^\circ\text{C}$  : (a) à différentes concentrations en Pu en fonction du potentiel d'oxygène, (b) à différents potentiels d'oxygène en fonction de la concentration en Pu (Glasser-Leme and Matzke 1982).

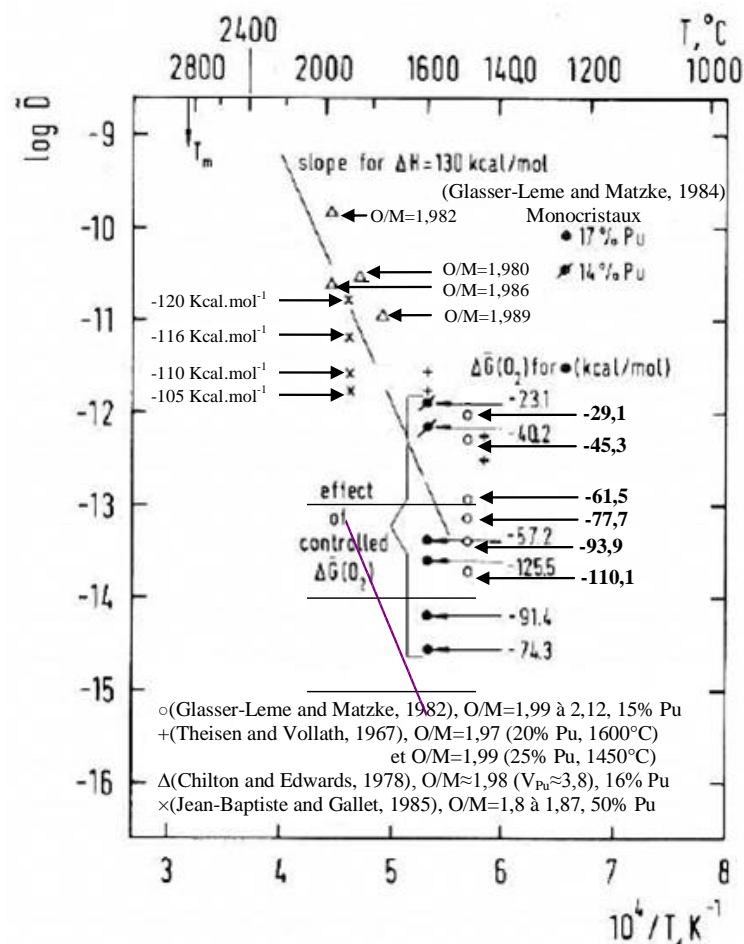
Glasser-Leme *et al.* (Glasser-Leme and Matzke 1984) ont séparé les coefficients d'interdiffusion volumique et intergranulaire par la méthode d'Oishi et Ichimura (Oishi and Ichimura 1979). Les coefficients d'interdiffusion volumique qu'ils obtiennent sont plus bas d'un facteur environ égal à trois par rapport aux coefficients d'interdiffusion globaux. Il faut noter que la plage de températures étudiées, *i.e.*  $1400-1600^\circ\text{C}$ , correspond à  $0,53-0,59 T_{\text{Fusion}}$  ( $T_{\text{Fusion}} \approx 2870^\circ\text{C}$  pour l' $\text{UO}_2$ ). Or, pour  $T < 0,6T_{\text{Fusion}}$ , l'influence des joints de grains est habituellement importante dans les céramiques (Glasser-Leme and Matzke 1984).

Les données obtenues par cette méthode donnent de bons résultats pour des oxydes proches de la stœchiométrie, *i.e.* pour un rapport O/M compris entre environ 1,995 et 2,005. Ceci a permis de compléter les données obtenues à partir de monocristaux.

La **Figure 32** présente l'influence de la température selon la loi classique d'Arrhenius à partir de l'ensemble des résultats obtenus sur l'interdiffusion volumique avec des matrices monocristallines et polycristallines. La représentation des données d'interdiffusion sous la



forme d'un graphe de type Arrhenius n'est pas la plus rigoureuse mais reste la plus pratique afin de comparer les résultats des différents auteurs. En effet, la dépendance du coefficient d'interdiffusion avec le potentiel d'oxygène et la teneur en plutonium est rendue complexe par la variation locale du rapport O/M le long du profil de diffusion et impose donc de ne comparer que les résultats obtenus dans les mêmes conditions. A ce titre, les paramètres tels que les potentiels d'oxygène et les teneurs en Pu ont été rajoutés sur la **Figure 32** (Glasser-Leme and Matzke 1984). Les résultats sont comparés à la loi d'Arrhenius de la diffusion en volume du Pu dans l'UO<sub>2</sub>, représentée par un trait plein. On note une grande dispersion des valeurs autour de la loi de référence. La discussion entre les résultats sur monocristaux et ceux sur polycristaux n'est pas proposée par les auteurs. Il est à noter que la loi indiquée par un trait plein associé à une énergie d'activation de -130 kcal.mol<sup>-1</sup> semble correspondre à la loi déterminée par Lambert (Lambert 1978). Si cela est bien le cas, le trait noir n'est pas positionné au bon endroit et correspondrait au trait violet.



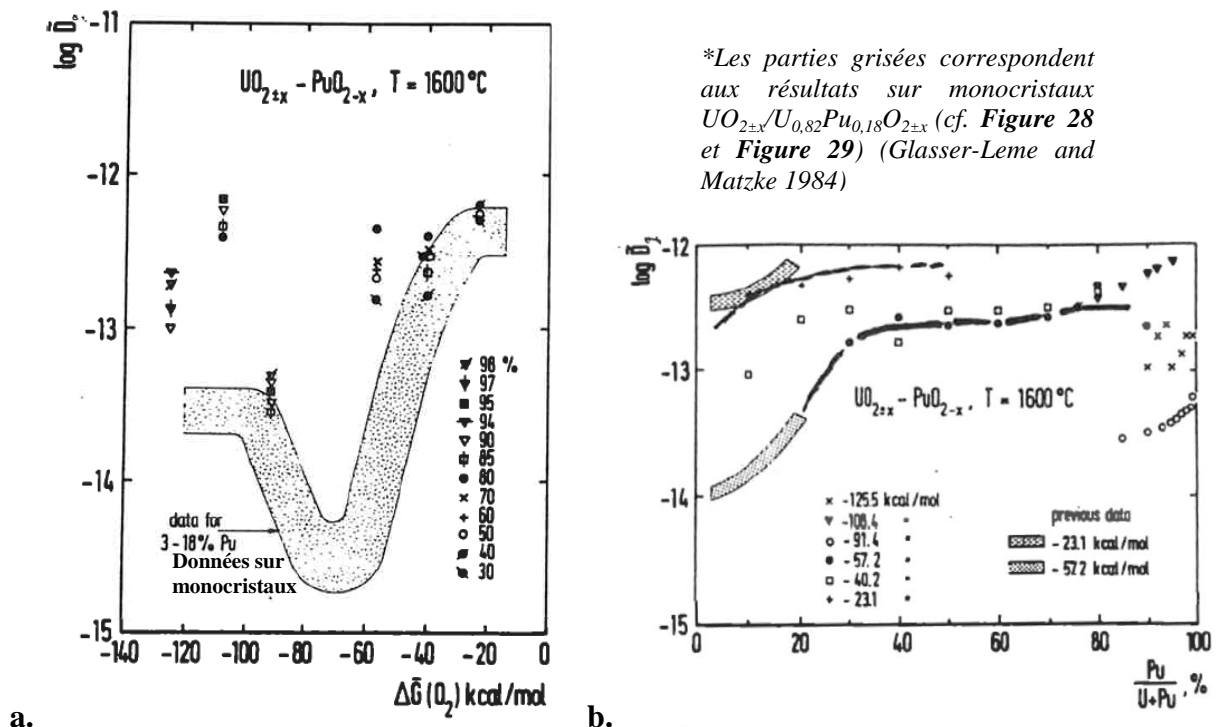
**Figure 32** : Comparaison des différents coefficients d'interdiffusion ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ ) obtenus avec des matrices monocristallines et polycristallines (Glasser-Leme and Matzke 1984).

La **Figure 33** présente les coefficients d'interdiffusion globaux obtenus entre UO<sub>2</sub> et PuO<sub>2</sub> polycristallins. Ils sont représentés en fonction du potentiel d'oxygène (pour différentes concentrations en Pu) sur la **Figure 33a** et en fonction de la concentration en plutonium (pour différents potentiels d'oxygène) sur la **Figure 33b**.

Dans les deux figures, Matzke synthétise les valeurs des coefficients d'interdiffusion obtenus avec les couples de matrices monocristallines  $UO_{2\pm x} - U_{0,82}Pu_{0,18}O_{2\pm x}$  (cf. **Figure 28** et **Figure 29**) (Glasser-Leme and Matzke 1984).

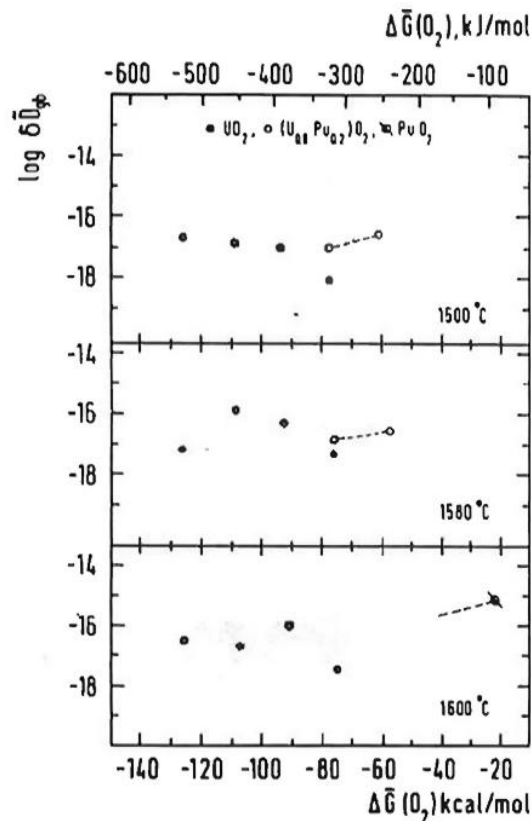
On constate que pour les fortes concentrations en Pu (> 30%) et un potentiel d'oxygène  $\Delta\bar{G}(O_2) \geq -60 \text{ kcal.mol}^{-1}$  ( $-251 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ), le potentiel d'oxygène influe peu sur le coefficient d'interdiffusion global (**Figure 33a**). Pour  $\Delta\bar{G}(O_2) \leq -90 \text{ kcal.mol}^{-1}$  ( $-377 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) le coefficient d'interdiffusion semble plus sensible au potentiel d'oxygène. Cependant, les résultats sont trop peu nombreux pour affirmer l'existence d'une valeur minimale, comme dans l'étude de Glasser-Leme *et al.* (Glasser-Leme and Matzke 1982) (**Figure 31a**). On constate que les coefficients d'interdiffusion globaux sont plus grands que les coefficients d'interdiffusion volumique pure, rapportés pour de faibles teneurs en Pu. Le gradient de rapport atomique O/M à l'interface, associé à une concentration en Pu variable, rend les interprétations difficiles. Des expériences sur monocristaux ou en séparant les coefficients d'interdiffusion volumique et intergranulaire permettraient certainement de mettre en évidence l'influence des joints de grains dans ces études.

On remarque également que pour les fortes teneurs en Pu et quel que soit le potentiel d'oxygène, la concentration en Pu a peu d'influence sur le coefficient d'interdiffusion (**Figure 33b**) ; il ne varie pas autant que dans le cas des couples de monocristaux (données entre 3 et 18% Pu représentées en gris sur la **Figure 33b**) et dans le cas du couple de polycristaux à 17% Pu (**Figure 31b**).



**Figure 33** : Coefficient d'interdiffusion global ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ ) pour le système  $UO_2\text{-}PuO_2$  à  $1600^\circ\text{C}$  : (a) à différentes concentrations en Pu en fonction du potentiel d'oxygène, (b) à différents potentiels d'oxygène en fonction de la concentration en Pu (Matzke 1985), (Mendez 1995).

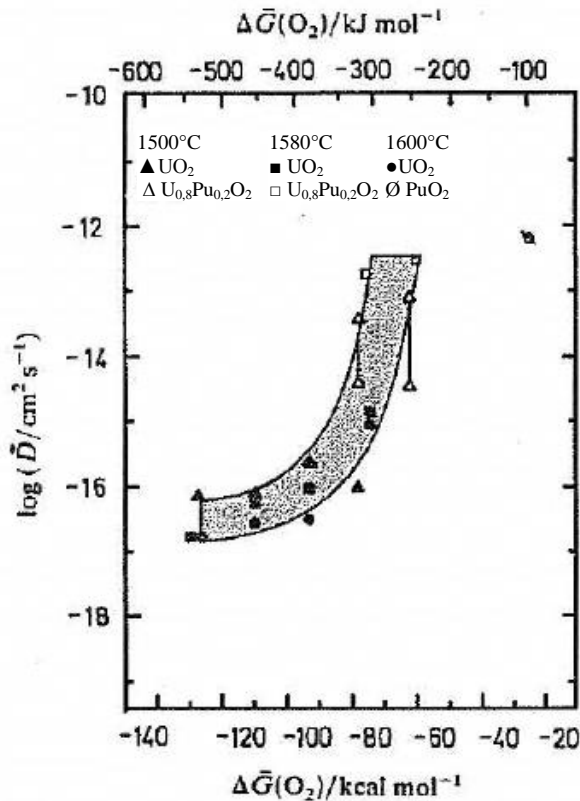
A partir de ces résultats, le coefficient d'interdiffusion intergranulaire a été calculé par la méthode d'Oishi et Ichimura. La **Figure 34** présente la variation du coefficient d'interdiffusion intergranulaire en fonction du potentiel d'oxygène, mesurée dans les matrices  $\text{UO}_2$  (teneur Pu faible),  $\text{U}_{0,83}\text{Pu}_{0,17}\text{O}_2$  (teneur Pu moyenne) et  $\text{PuO}_2$  (teneur Pu forte) utilisées pour les couples d'interdiffusion dans les études de Glasser-Leme *et al.* (Glasser-Leme and Matzke 1982) et Matzke (Mendez 1995).



**Figure 34** : Coefficient d'interdiffusion intergranulaire ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) calculés par la méthode d'Oishi et Ichimura pour les matrices  $\text{UO}_{2\pm x}$ ,  $\text{U}_{0,83}\text{Pu}_{0,17}\text{O}_{2\pm x}$  et  $\text{PuO}_2$  à différentes températures en fonction du potentiel d'oxygène. (Matzke 1986), (Mendez 1995).

On remarque que le coefficient d'interdiffusion intergranulaire n'est pas *significativement* dépendant du potentiel d'oxygène, ni finalement de la température. C'est ce que conclut Matzke dans (Matzke 1987) en faisant référence à des travaux non publiés. Il rapporte que cela confirme certains résultats d'essais de fluage suggérant que la diffusion intergranulaire est peu sensible au potentiel d'oxygène. C'est également ce que conclut Mendez (Mendez 1995). Ainsi, le fait que le coefficient d'interdiffusion intergranulaire soit prépondérant sur celui en volume ajouté à son invariance par rapport au potentiel d'oxygène, peut expliquer qu'il n'y ait pas clairement de minimum du coefficient d'interdiffusion global pour les études utilisant des matériaux polycristallins.

La **Figure 35** montre la variation du coefficient d'interdiffusion volumique, obtenu par la méthode de Oishi et Ichimura, en fonction du potentiel d'oxygène appliquée aux valeurs d'interdiffusion dans  $\text{UO}_2$ ,  $\text{U}_{0,83}\text{Pu}_{0,17}\text{O}_2$  et  $\text{PuO}_2$  proches de la stœchiométrie.



**Figure 35** : Coefficient d'interdiffusion volumique calculé par la méthode d'Oishi et Ichimura pour les matrices  $\text{UO}_2$ ,  $\text{U}_{0,83}\text{Pu}_{0,17}\text{O}_2$  et  $\text{PuO}_2$  pour des concentrations proches de la stœchiométrie en fonction du potentiel d'oxygène à différentes températures (Matzke 1987), (Matzke 1986).

Ces travaux associés à ceux de Chilton *et al.* (Chilton and Edwards 1978) montrent que les résultats obtenus par la méthode d'Oishi et Ichimura donnent de bons résultats pour des oxydes proches de la stœchiométrie, *i.e.* pour un rapport O/M compris entre environ 1,995 et 2,005. Ceci rejoint les conclusions de Glasser-Leme *et al.* (Glasser-Leme and Matzke 1984). Pour l' $\text{UO}_2$  (points pour de faibles concentrations en Pu), on constate que pour  $\Delta\bar{G}(\text{O}_2) \leq -70 \text{ kcal.mol}^{-1}$  ( $-293 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) les valeurs des coefficients d'interdiffusion ne coïncident pas avec ceux obtenus avec des matrices monocristallines (**Figure 29**). Ceci est normal puisque les concentrations en Pu dans cet  $\text{UO}_2$  sont très faibles alors que dans la représentation de la **Figure 29**, seules les concentrations comprises entre 16 et 17,5% ont été représentées. Ceci montre que, dans ces conditions, pour un  $\text{UO}_2$  proche de la stœchiométrie, on observe des valeurs aussi basses que pour l'autodiffusion dans  $\text{UO}_2$ .

### III. Conclusion

Les différents procédés de fabrication mis en jeu pour la fabrication des combustibles nucléaires repose sur des procédés de métallurgie des poudres par co-broyage de mélanges de poudres  $\text{UO}_2$ - $\text{PuO}_2$ , ou par dilution des oxydes mixtes avec de l' $\text{UO}_2$  ou enfin par l'utilisation d'oxydes mixtes comme poudres de départ. Ainsi, la détermination des différents coefficients de diffusion des espèces constituant les oxydes mixtes est essentielle à la maîtrise de phénomènes dans lesquels apparaît un transport de matière tels que les réactions à l'état solide comme l'homogénéisation et la formation de solutions solides à partir de poudres co-broyées, la croissance et la coalescence de précipités, l'évolution morphologique de la surface des

solides, la croissance, l'élimination ou la migration de cavités ou de bulles (phénomènes nucléaires), le fluage à haute température, le frittage, le grossissement de grains, etc.

L'intérêt des expériences de diffusion n'est pas seulement de favoriser une meilleure maîtrise des phénomènes de transport de matière ; elles servent aussi à déterminer et à caractériser les mécanismes élémentaires des mouvements atomiques. Dans un cristal, les défauts ponctuels (*e.g.* lacunes, interstitiels) sont impliqués et les mesures de coefficients de diffusion permettent d'accéder à des grandeurs thermodynamiques de formation et de migration de ces défauts, quelquefois d'interaction de ces défauts entre eux ou avec d'autres défauts (impuretés, défauts étendus).

La complexité des études de diffusion sur les oxydes nucléaires est liée au degré d'oxydation des espèces cationiques les constituants qui peuvent varier de +III à +VI. La pression partielle d'oxygène appliquée lors des traitements thermiques régit la stœchiométrie du matériau et donc sa concentration en défauts et finalement les cinétiques de diffusion. Ainsi, les coefficients de diffusion des espèces U et Pu dans un oxyde  $U_{1-y}Pu_yO_{2\pm x}$  sont fonctions de la température, du potentiel d'oxygène et de la concentration en plutonium.

$$D_{U_{1-y}Pu_yO_{2\pm x}}^{U, Pu} = f(T, \Delta\bar{G}(O_2), [Pu])$$

Pour l'autodiffusion du plutonium et l'interdiffusion volumique U-Pu, la tendance générale observée est une forte dépendance avec le potentiel d'oxygène, avec un minimum pour une certaine valeur du rapport atomique O/M situé proche de la stœchiométrie. On peut donc s'attendre à la formation d'une barrière de diffusion lors du frittage d'un mélange de poudres  $UO_2$ - $PuO_2$  puisque le rapport O/M varie le long du profil d'interdiffusion. A contrario, l'interdiffusion intergranulaire ne serait pas ou peu influencée par le potentiel d'oxygène.

La littérature révèle une dispersion importante des données concernant les coefficients d'autodiffusion et d'interdiffusion dans les oxydes  $UO_{2\pm x}$  et  $U_{1-y}Pu_yO_{2\pm x}$ . Il est à noter que peu d'information existe (si ce n'est aucune) sur l'homogénéité de la répartition en plutonium des matériaux polycristallins utilisés dans les études passées. La densité relative apparente des substrats utilisés a rarement excédé 95%. Ceci laisse supposer que les coefficients de diffusion ont pu être affectés par des courts-circuits à la diffusion, telle que la porosité. L'analyse de ces divergences a conduit à proposer un protocole d'étude permettant d'obtenir des résultats fiables. C'est à partir de ces recommandations que nous avons bâti la démarche expérimentale qui sera présentée dans la suite du mémoire.

De plus, on notera l'absence de valeurs d'autodiffusion du Pu dans des oxydes mixtes de teneur en plutonium supérieure à 30%at.. Le développement des combustibles du futur nécessite l'acquisition de données sur des oxydes mixtes plus fortement chargés en plutonium. Dans le cadre de cette étude, nous nous intéresserons à la diffusion du plutonium dans les oxydes mixtes  $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$ .



## **CHAPITRE II**

### **ELABORATION DE CERAMIQUES DENSES ET HOMOGENES DE COMPOSITION $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$**





L'objectif de ce chapitre est de détailler la démarche de synthèse de céramiques denses de la solution solide  $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$ . Il s'agit plus particulièrement d'élaborer des céramiques avec une répartition homogène en plutonium. Cette synthèse est opérée par frittage réactif de mélanges de poudres de  $UO_2$  et de  $PuO_2$ .

Dans un premier temps, une introduction au frittage réactif de mélanges de poudres  $UO_2 - PuO_2$  sera proposée. L'étude du frittage réactif du mélange de poudres  $UO_2 - 45\%PuO_2$  s'appuiera dans un deuxième temps par la mise au point du procédé d'élaboration des crus. Puis, une approche de l'influence du potentiel d'oxygène de l'atmosphère de frittage sur l'homogénéité de la répartition en plutonium, la densité et la microstructure des céramiques obtenues sera menée. Enfin, on donnera les préconisations pour l'élaboration de céramiques denses et homogènes de composition  $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$  destinées à des études de diffusion. Les équipements et techniques de caractérisation utilisés sont décrits en Annexe I.

## I. Introduction

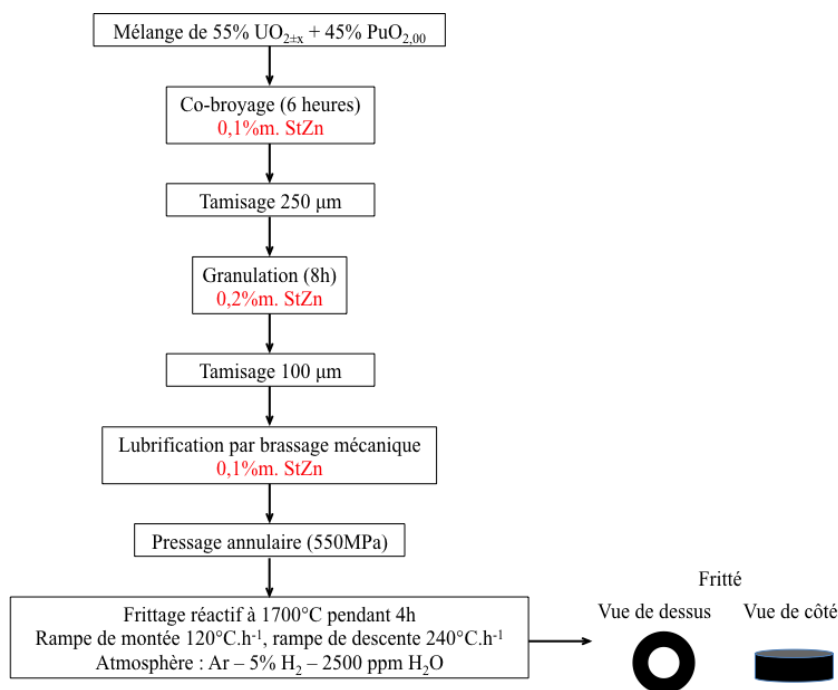
La mise en œuvre d'un mélange de poudres de  $UO_2$  et de  $PuO_2$  pour élaborer une céramique dense d'oxyde mixte  $U_{1-y}Pu_yO_{2\pm x}$  repose essentiellement sur la capacité des cations à interdiffuser. C'est ainsi que le frittage réactif d'un mélange de poudres  $UO_2 - PuO_2$  dépendra de l'état de micronisation et de mélange des poudres mais également des conditions de frittage permettant l'interdiffusion des cations U et Pu. Toutefois, il a été montré, dans le chapitre I que les coefficients de diffusion de U et Pu dans les oxydes nucléaires sont dépendant de la température, de la concentration en U et Pu et du potentiel d'oxygène (Matzke 1986). En effet, pour un oxyde sur-stœchiométrique (*i.e.*  $U_{1-y}Pu_yO_{2+x}$ ), la diffusion des cations U et Pu se fait *via* un mécanisme lacunaire sur le sous réseau cationique, tandis que pour un oxyde sous-stœchiométrique (*i.e.*  $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$ ) elle se fait *via* un mécanisme interstitiel sur le même sous réseau (Matzke 1986).

Dans le cas du frittage réactif de  $UO_2$  et  $PuO_2$ , lors des processus d'interdiffusion conduisant à la formation de la solution solide, la formation du gradient de concentration en plutonium, entraîne un gradient du rapport O/M le long de ce gradient de concentration (Glasser-Leme and Matzke 1984). Par conséquent, les conditions pour lesquelles le coefficient de diffusion est minimal peuvent être réunies, provoquant ainsi une barrière locale à la diffusion. On comprend ainsi que le frittage réactif de mélanges de poudres de  $UO_2$  et de  $PuO_2$  est fortement lié au potentiel d'oxygène au sein de l'atmosphère de frittage.

Différentes études (Kutty, Hegde *et al.* 1999; Kutty, Hegde *et al.* 2000; Kutty, Khan *et al.* 2001; Kutty, Hegde *et al.* 2002) ont été menées sur l'influence de l'atmosphère sur la densification, lors du frittage, de mélanges de poudres  $UO_2 - y\% PuO_2$  ( $y = 0, 20, 50, 76$  et  $100$ ). Ces études révèlent un effet variable de l'atmosphère sur les vitesses de frittage selon les teneurs en Pu. Il apparaît que la densification commence à plus basse température dans des atmosphères oxydantes. On peut noter également que les oxydes mixtes contenant jusqu'à 20%at. de Pu ont la même densité quelle que soit l'atmosphère (96 et 95% de la densité théorique pour des fractions atomiques en Pu respectives de 0 et 20%). Il semble également que, pour des concentrations en Pu supérieures, les plus fortes densités sont obtenues uniquement sous atmosphère réductrice ( $Ar - 8\% H_2$ ) (92, 91 et 88% de la densité théorique pour des fractions atomiques en Pu respectives de 50, 76 et 100%).

La littérature donne peu d'informations sur les mécanismes de frittage de  $U_{1-y}Pu_yO_{2\pm x}$  et peu de données cinétiques dans le domaine de concentrations en Pu étudié. On relève que les mécanismes initiaux du frittage pour  $PuO_2$  et le mélange  $UO_2 - 50\% PuO_2$  sont contrôlés par la diffusion en volume quelle que soit l'atmosphère de frittage des oxydes (Kutty, Hegde *et al.* 1999; Kutty, Khan *et al.* 2001). On note également des énergies d'activation différentes selon l'atmosphère du frittage et la teneur en Pu : les énergies d'activation déterminées pour le frittage du mélange  $UO_2 - 50\% PuO_2$  sous Ar - 8%  $H_2$  et  $CO_2$  sont respectivement de 365 et 133  $kJ.mol^{-1}$ , tandis que celles pour le  $PuO_2$  sous Ar et Ar - 8%  $H_2$  sont respectivement de 210 et 159  $kJ.mol^{-1}$ .

Concernant le protocole d'élaboration des céramiques  $U_{1-y}Pu_yO_{2\pm x}$ , la littérature indique systématiquement des étapes de co-broyage et de granulation préalablement à l'étape de pressage (Kutty, Hegde *et al.* 1999; Kutty, Hegde *et al.* 2000; Kutty, Khan *et al.* 2001; Kutty, Hegde *et al.* 2002). Une étude retient plus particulièrement l'attention. Il s'agit des travaux réalisés au laboratoire, dans le cadre d'un programme visant à étudier l'élaboration des combustibles à forte teneur en Pu, envisagés pour les réacteurs à neutrons rapides (programme CAPRA). C'est ainsi qu'un protocole de fabrication a été mis en place pour élaborer un combustible oxyde dense à 45% Pu. Le matériau obtenu est dense à 96%, exempt de fissure et homogène en Pu (à l'échelle de l'autoradiographie  $\alpha$ ) (Pillon and Bauer 1994; Pillon and Bauer 1995). Le procédé repose sur un co-broyage dans un broyeur à boulets pendant 6 heures en présence de 0,1% en masse de stéarate de zinc, puis sur un tamisage à 250  $\mu m$  permettant d'éliminer les plus gros agglomérats. Une étape de granulation naturelle est ensuite réalisée par brassage pendant 8 heures en jarre tournante en présence de 0,2% en masse de stéarate de zinc, suivie d'un tamisage à 100  $\mu m$  pour éviter la présence des plus gros granulés. Une étape de lubrification par brassage mécanique en présence de 0,1% en masse de stéarate de zinc est effectuée préalablement au pressage réalisé sous 550 MPa (configuration annulaire). Le frittage est mené ensuite à 1700°C pendant 4 heures sous Ar - 5%  $H_2$  humidifié avec 2500 ppm  $H_2O$ . Le synoptique du procédé est reporté à la **Figure 36**. Les caractéristiques des céramiques frittées sont résumées dans le **Tableau 8**.



**Figure 36** : Synoptique d'élaboration de frittés  $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$  dans le cadre du programme CAPRA.

Paramètre	Pu/(U+Pu)	O/M	Densité hydrostatique (% $D_{th}$ )	Porosité ouverte (%)	Paramètre cristallin (Å)	Taille moyenne de grain ( $\mu\text{m}$ )
Valeur	45,0	2,00	96,3 $\pm$ 0,6	<0,1	5,437 $\pm$ 0,002	6

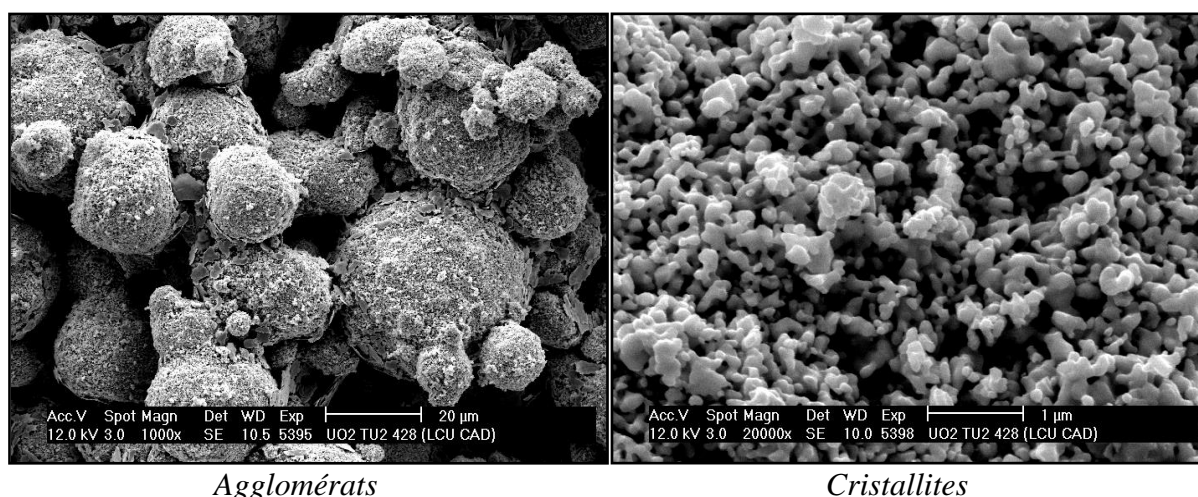
**Tableau 8** : Principales caractéristiques physico-chimiques des frittés  $\text{U}_{0,55}\text{Pu}_{0,45}\text{O}_{2-x}$  issus du procédé d'élaboration mis en œuvre dans le cadre du programme CAPRA.

## II. Optimisation du procédé d'élaboration

### II.1. Matières premières

#### II.1.1. Poudre de $\text{UO}_2$

La poudre de dioxyde d'uranium, de référence TU2-792, utilisée au cours de cette étude a été élaborée selon le procédé classique 'Voie Humide' à partir de  $\text{UF}_6$  ou de nitrate d'uranyle et précipitation de diuranate d'ammonium ( $\text{UO}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{NH}_4\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) formé par addition continue d'ammoniaque. Le diuranate d'ammonium ainsi obtenu est filtré, lavé puis séché. Sa calcination sous air à  $700^\circ\text{C}$  conduisant à la formation de  $\text{U}_3\text{O}_8$  est suivie par une réduction sous dihydrogène à  $700^\circ\text{C}$ . Ce procédé conduit à des agglomérats de poudre de  $\text{UO}_2$  présentant une relative dureté et de forme sphéroïdale sensiblement régulière de 40 à 50  $\mu\text{m}$  de diamètre (**Figure 37**). La poudre présente une surface spécifique de  $2,98 \pm 0,1 \mu\text{m}$  correspondant à un diamètre moyen de sphère lisse équivalente d'environ 0,2  $\mu\text{m}$ . A la température ambiante, la poudre de  $\text{UO}_2$ , de caractère hygroscopique, a tendance à se recharger en eau et également en oxygène. Lors de sa mise en œuvre, un rapport O/M initial de 2,11 ( $\text{UO}_{2+x} + x \text{U}_4\text{O}_9$ ) a été mesuré sur cette poudre. Ses principales caractéristiques physico-chimiques sont reportées dans le **Tableau 9** et le PV de recette en Annexe 2.



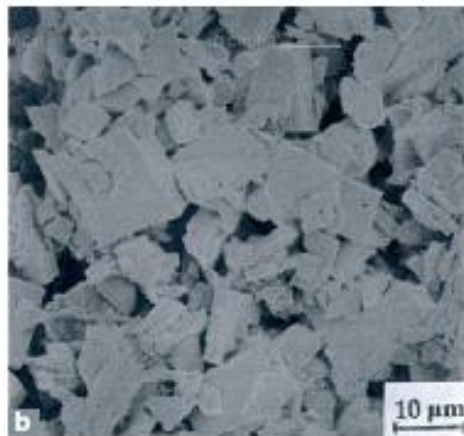
**Figure 37** : Micrographies MEB de la poudre de  $\text{UO}_2$  TU2 (source LCU).

Rapport atomique O/U	Masse volumique apparente ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	Impuretés (ppm)	Masse volumique théorique ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	Surface spécifique ( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )
2,11	2,17 $\pm$ 0,05	<100	10,96	3,0 $\pm$ 0,1

**Tableau 9** : Principales caractéristiques physico-chimiques de la poudre de  $\text{UO}_2$  TU2-792.

## II.1.2. Poudre de PuO<sub>2</sub>

La poudre de PuO<sub>2</sub>, de référence M401, utilisée au cours de cette étude, provient du retraitement de combustible de réacteurs graphite gaz. A partir d'une solution de nitrate de plutonium, l'oxalate de Pu est précipité en milieu oxalique puis calciné sous air entre 450°C et 650°C pour former PuO<sub>2</sub>. Ce type de traitement conduit à une morphologie anisotrope des particules de PuO<sub>2</sub>. Elles se présentent sous forme d'empilement de plaquettes d'épaisseur comprise entre 0,5 et 2 µm environ (**Figure 38**). Ces plaquettes peuvent former des agglomérats parallélépipédiques de près de 10 µm, atteignant parfois 20 µm, relativement plus fragiles que des agglomérats de UO<sub>2</sub>. Les principales caractéristiques physico-chimiques de cette poudre sont reportées dans le **Tableau 10** et le PV de recette en Annexe 2.



**Figure 38** : Micrographie MEB de la poudre de PuO<sub>2</sub>.

Rapport atomique O/Pu	Masse volumique apparente (g.cm <sup>-3</sup> )	Impuretés (ppm)	Masse volumique théorique (g.cm <sup>-3</sup> )	Surface spécifique (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )
2,00	2,4 ± 0,2	<1000	11,46	5,7 ± 0,3

**Tableau 10** : Principales caractéristiques physico-chimiques de la poudre de PuO<sub>2</sub> M401.

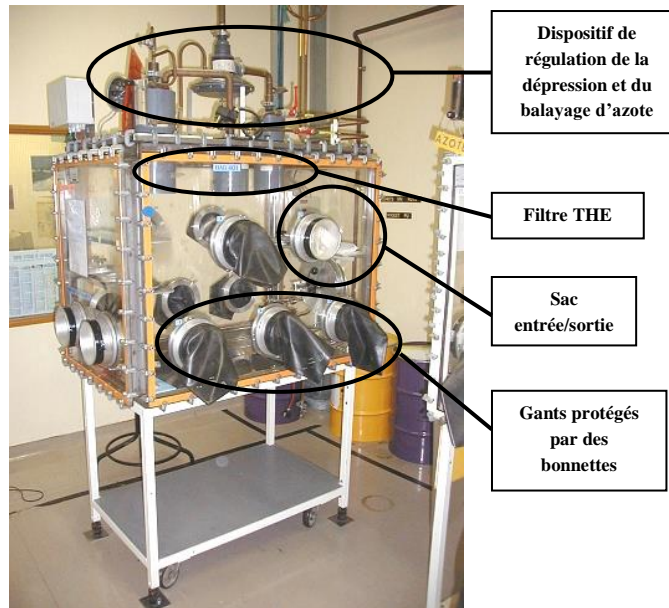
La teneur isotopique du plutonium évolue au cours du temps. Des calculs de décroissance permettent de simuler le vieillissement d'un lot de plutonium en connaissant son isotopie à un instant donné. En particulier, l'activité de l'isotope <sup>241</sup>Pu décroît au profit de celle de l'<sup>241</sup>Am. La composition isotopique au 1<sup>er</sup> Octobre 2010 de la poudre PuO<sub>2</sub> de référence M401 est résumée dans le **Tableau 11**. La valeur du rapport <sup>241</sup>Am/Pu<sub>tot</sub> était proche de 15740 ppm. Dans la suite de ces travaux, l'influence de la présence d'américium n'a pas été prise en compte de par sa faible quantité.

Isotope	<sup>238</sup> Pu	<sup>239</sup> Pu	<sup>240</sup> Pu	<sup>241</sup> Pu	<sup>242</sup> Pu	<sup>241</sup> Am
Rapport isotopique <sup>i</sup> M/Pu <sub>tot</sub>	0,1320	79,2509	18,5840	1,4035	0,6296	1,5740

**Tableau 11** : Composition isotopique de la poudre PuO<sub>2</sub> de référence M401 au 1er Octobre 2010.

## II.2. Manipulation en milieu radioactif

La manipulation du plutonium est soumise à des contraintes liées d'une part, à une problématique de criticité et, d'autre part, à sa radio-toxicité. La criticité (auto-emballement de la réaction de fission) est maîtrisée par le contrôle de la masse de plutonium présente dans chaque poste de travail. La radio-toxicité du plutonium est prévenue par son confinement (statique et dynamique). L'objectif principal est de supprimer la possibilité d'une contamination de l'environnement. A cette fin, la manipulation de matière à base de plutonium est réalisée en boîtes à gants étanches et dépressurisées (**Figure 39**).



**Figure 39** : Boîte-à-gants nucléarisée et dispositif adossé.

Généralement, une enceinte de confinement est munie de quatre panneaux transparents verticaux percés permettant la mise en place de gants ou de sacs d'entrée/sortie. La boîte-à-gants est maintenue en dépression et sous balayage d'azote. La dépression permet d'assurer le confinement de la matière radio-toxique et l'azote minimise les risques d'incendie. Pour assurer ces fonctions, la boîte-à-gants dispose en partie supérieure d'un débitmètre, d'un filtre THE (Très Haute Efficacité), d'une vanne de régulation et d'une soupape de sécurité. L'entrée et la sortie de matériel ou de matière s'effectuent à l'aide de sacs en polymères fixés sur des ronds intégrés aux panneaux. Ces opérations à risque, d'un point de vue de la rupture du confinement, doivent être effectuées avec le port d'un masque filtrant.

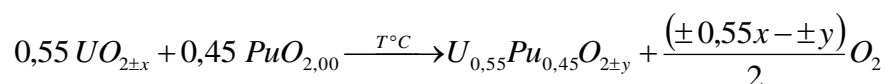
Outre les aspects de criticité et de radio-toxicité, le plutonium est un matériau sensible en termes de sûreté et de sécurité. Sa gestion et sa manipulation doivent répondre aux prescriptions imposées par le référentiel de sûreté de l'installation, validé par l'Autorité de Sûreté Nucléaire (ASN). Le contrôle du respect de cette réglementation est confié aux différents acteurs intervenant dans la Gestion de la Matière Nucléaire (GMN) et en Sûreté Nucléaire. Dans la pratique, au sein de l'installation, un Agent Chargé du Suivi Physique (ACSP) et un Comptable de la Matière Nucléaire (CMN) sont chargés de superviser toutes les opérations effectuées sur le plutonium en accord avec l'Ingénieur de Sûreté Nucléaire (ISN). Ces contrôles concernent :

- la réception de matières nucléaires dans l'installation (le plus souvent sous forme de poudre de  $\text{PuO}_2$ ),
- la division d'un lot contenant du plutonium,
- le mélange de plutonium à d'autres éléments (adjuvant de frittage, lubrifiant, ajout de  $\text{UO}_2$ ),
- les pertes de masse liées aux différentes étapes du procédé de fabrication du combustible fritté (tamisage, broyage, pressage, frittage, rectification),
- la mise au rebut de matière contenant du plutonium après manipulation,
- le transport de matière contenant du plutonium d'un poste de travail à l'autre ou hors de l'installation.

L'ensemble de ces contraintes (*i.e.* criticité, radio-toxicité, suivi physique et comptabilité) alourdit considérablement les manipulations mettant en œuvre du plutonium. Elles nécessitent également une attention et un effort humain particuliers tant d'un point de vue de la gestion et de l'exploitation des boîtes à gants que du suivi de la matière nucléaire.

### II.3. Essais de mélange et mise en forme

Conformément à ce qui a été mentionné dans la partie I, un procédé d'élaboration de pastilles d'oxyde mixte  $\text{U}_{0,55}\text{Pu}_{0,45}\text{O}_{2-x}$  a été mis en place dans le laboratoire. L'oxyde mixte  $\text{U}_{0,55}\text{Pu}_{0,45}\text{O}_{2-x}$  est synthétisé lors du traitement thermique de frittage selon la réaction à l'état solide suivante :

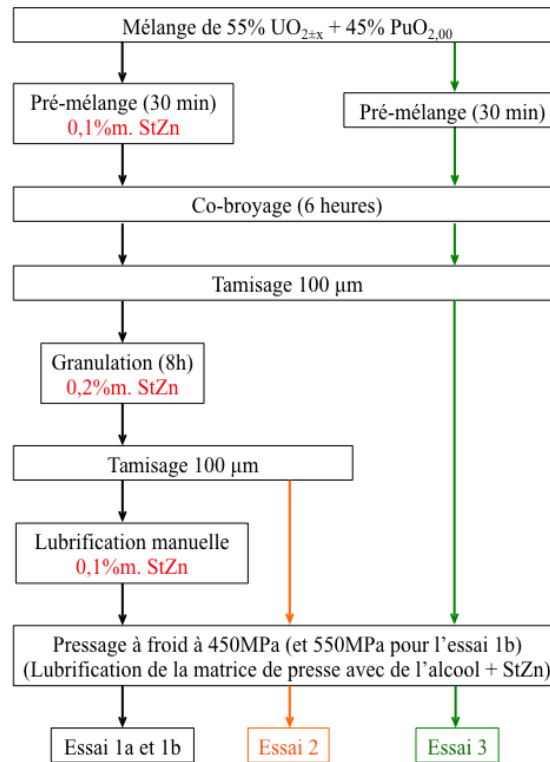


Certains équipements utilisés dans le cadre de ce projet (broyeur, mélangeur, presse) n'existent plus. Les quantités de poudres mises en œuvre étaient de l'ordre du kilogramme tandis que dans cette étude elles sont de l'ordre du gramme. On a donc proposé dans un premier temps de reproduire ce procédé en l'adaptant aux équipements actuels et en utilisant le retour d'expérience du laboratoire sur l'utilisation de ces équipements sur de petites quantités de poudres.

Les conditions de frittage influençant les propriétés microstructurales et physico-chimiques de l'oxyde mixte fabriqué, on a choisi, tout d'abord, d'optimiser le procédé d'élaboration des crus afin d'obtenir des échantillons avec une microstructure la plus dense possible en imposant les conditions de frittage utilisées dans les études antérieures :

- rampes de montée et descente en température respectives de  $120^\circ\text{C}$  et  $240^\circ\text{C}$  ;
- palier de frittage à  $1700^\circ\text{C}$  pendant 4 h ;
- atmosphère d'Ar – 5%  $\text{H}_2$  humidifiée avec 2500 ppm de  $\text{H}_2\text{O}$ .

Trois procédés d'élaboration ont été étudiés. Leur synopsis est reporté **Figure 40**. Plus particulièrement, l'influence d'un ajout de stéarate de zinc a été étudiée. Des études antérieures ont montré qu'un ajout de stéarate de zinc (StZn) dans l'étape de co-broyage permettait d'améliorer la micronisation des poudres de  $UO_2$  et de  $PuO_2$  et d'en réaliser un mélange intime en évitant leur agglomération (Bardelle and Warin 1992). Ainsi, les essais 1 et 2 se différencient notamment de l'essai 3 par l'ajout de stéarate de zinc.



**Figure 40** : Synopsis de fabrication des trois procédés d'élaboration des crus.

Le premier procédé d'élaboration est repris de la littérature (Pillon and Bauer 1995) (**Figure 36**). L'adaptation de ce procédé se traduit notamment par la réalisation du premier tamisage à  $100\ \mu\text{m}$  au lieu de  $250\ \mu\text{m}$ . Le deuxième procédé d'élaboration se différencie du premier par l'élimination de l'étape de lubrification manuelle. Enfin, le troisième procédé d'élaboration, exempt d'ajout de StZn, se distingue du deuxième par l'élimination de l'étape de granulation et du deuxième tamisage à  $100\ \mu\text{m}$ .

Le pré-mélange des poudres, d'une durée de 30 min, a été réalisé dans un container plastique (PE) de 0,8 L, muni d'un fil de fer, que l'on introduit dans la cuve du mélangeur. La vitesse de rotation de la cuve était de  $24\ \text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Les faibles coefficients de diffusion des éléments U et Pu imposent une excellente micronisation du mélange de poudres  $UO_2 - 45\% PuO_2$ . Le temps de co-broyage a donc été fixé à 6h, fractionné en trois cycles de deux heures avec un décolmatage de la cuve entre chaque cycle. La rotation de la cuve était de  $60\ \text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$  et son inclinaison de  $10^\circ$  par rapport à l'horizontale.

L'étape de granulation a été effectuée dans un container en plastique (PE) de 0,8 L disposé dans la cuve du mélangeur. La vitesse de rotation de la cuve était de  $10\ \text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Afin d'éliminer les agglomérats de taille supérieure à 100  $\mu\text{m}$ , des tamisages avant et après granulation ont été réalisés manuellement à l'aide d'un tamis 100  $\mu\text{m}$ .

L'étape de lubrification a été menée manuellement par mélange à la spatule.

Les différents mélanges de poudres ont été compactés sous la forme de comprimés crus cylindriques d'environ 4,5 mm de hauteur et 4,9 mm de diamètre, à l'aide d'une presse hydraulique uniaxiale simple effet à matrice flottante de marque Osterwalder©. La pression de compactage était de 450 MPa pour les procédés d'élaboration 2 et 3. L'influence de la pression de mise en forme sur les propriétés microstructurales des pastilles frittées a été étudiée dans le cadre du premier procédé d'élaboration. Ainsi, les essais 1a et 1b se différencient par des pressions de mise en forme respectives de 450 et 550 MPa. Les valeurs de densité relative apparente à cru pour des pastilles réalisées suivant les différents procédés d'élaboration sont reportées dans le **Tableau 12**.

Procédé d'élaboration	Pression de mise en forme (MPa)	Densité relative apparente à cru (%)
Essai 1a	450	61,9 $\pm$ 0,1
Essai 1b	550	63,4 $\pm$ 0,1
Essai 2	450	62,2 $\pm$ 0,1
Essai 3	450	63,1 $\pm$ 0,1

**Tableau 12** : Densités relatives apparentes à cru des pastilles provenant des différents procédés d'élaboration.

On peut noter, pour les comprimés issus du premier procédé d'élaboration, qu'une pression de pastillage plus élevée conduit à des densités relatives apparentes à cru plus importantes (essais 1a et 1b).

Il est intéressant de remarquer que même sans lubrification (essais 2 et 3) des comprimés intègres et de densité relative apparente à cru élevée ont été obtenus. Ce résultat indique que l'absence de lubrification ne semble pas préjudiciable à la mise en forme de ces mélanges.

Si l'on ne considère maintenant que les comprimés obtenus par une pression de mise en forme de 450 MPa, on constate que la densité relative apparente à cru diminue quand la quantité de StZn augmente.

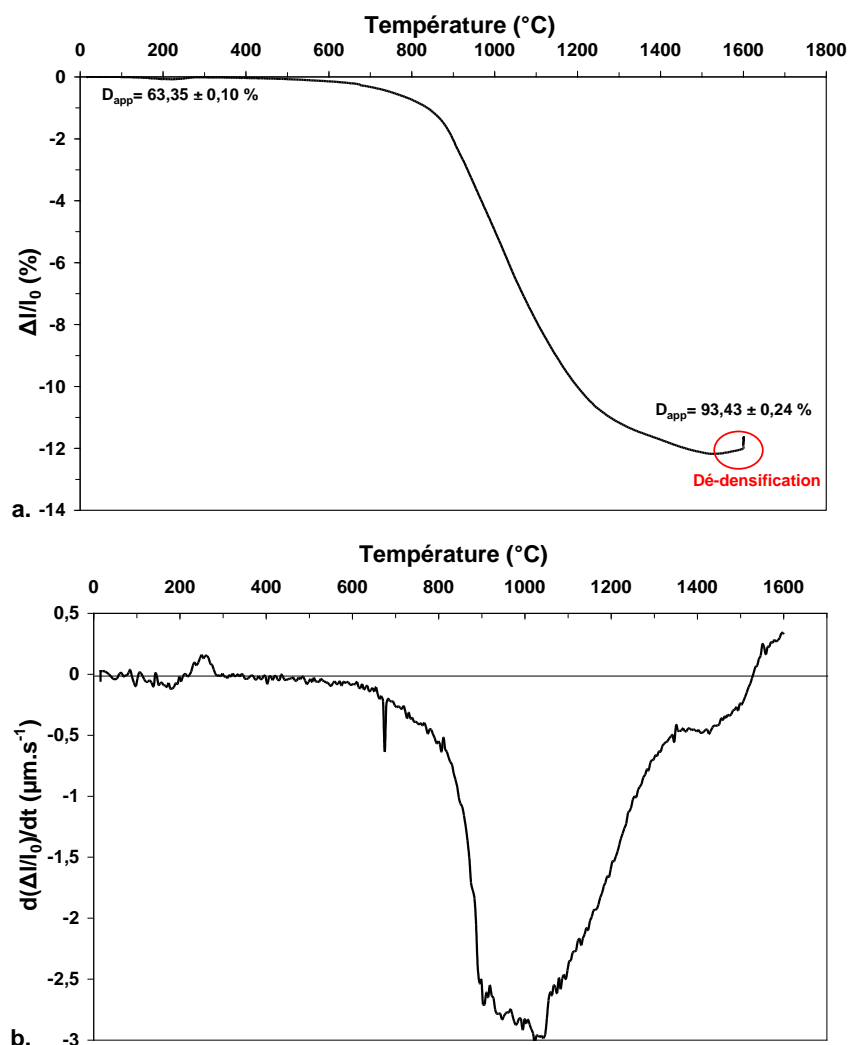
L'optimisation du procédé d'élaboration passe par la réalisation et la caractérisation de pastilles frittées. Une étude dilatométrique comparative entre les comprimés élaborés suivant les différents procédés a ainsi été réalisée.

## II.4. Suivi dilatométrique du frittage

On rappelle que le critère guidant le choix du procédé d'élaboration est la densité car l'objectif est d'obtenir des échantillons les plus denses possibles, pour les études de diffusion. Pour ce faire, une étude dilatométrique a été menée sur les pastilles réalisées suivant les différents procédés d'élaboration présentés à la **Figure 40**. Les conditions de frittage sont celles utilisées dans le programme CAPRA (cf. **Figure 36**), hormis la température qui dans le cas des études dilatométriques est limitée à 1600°C.



La **Figure 41** montre la courbe de retrait de l'essai 1b fritté à 1600°C pendant 4 h. Cet essai est représentatif du procédé d'élaboration du combustible fritté  $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$  du programme CAPRA.



**Figure 41** : (a) courbe de retrait et (b) courbe de la dérivée de l'essai 1b en régime anisotherme jusqu'à une température de 1600°C pendant 4 h sous balayage d'Ar – 5% H<sub>2</sub> – 2500 ppm H<sub>2</sub>O.

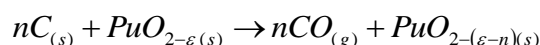
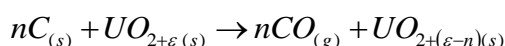
On observe une légère augmentation de volume vers 260°C. Kutty *et al.* (Kutty, Hegde *et al.* 1999) ont également relevé ce phénomène vers 350°C lors du frittage d'un mélange de poudres  $UO_2 - 50\% PuO_2$  sous balayage d'Ar – 8% H<sub>2</sub>. Ce phénomène pourrait avoir deux origines : i) la première est communément associée à la réduction de  $UO_{2,11}$  en  $UO_{2+x}$  avec  $0 \leq x < 11$  qui s'accompagne d'une augmentation du paramètre de maille ; ii) la seconde, dans le cas présent, serait liée à la présence de stéarate de zinc qui, à ces températures, commence à se décomposer, relâchant des espèces carbonées et entraînant ainsi une légère dilatation du comprimé.

La **Figure 41** montre que la densification débute dès 500°C. La température de frittage se situe aux alentours de 1020°C avec une vitesse maximale de retrait de 3  $\mu m \cdot s^{-1}$ . Kutty *et al.* (Kutty, Hegde *et al.* 1999) ont étudié l'influence de l'atmosphère sur le frittage d'un mélange de poudres  $UO_2 - 50\% PuO_2$  : ils obtiennent respectivement sous balayage de CO<sub>2</sub> et sous balayage d'Ar – 8% H<sub>2</sub>, une température de début de densification voisine de 600°C et de

1100°C, une température de frittage d'environ 1000°C et 1400°C avec des vitesses maximales de retrait de 0,43 et de 0,25  $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ . L'atmosphère appliquée dans notre étude étant plus réductrice qu'une atmosphère de  $\text{CO}_2$  et plus oxydante qu'une atmosphère d'Ar – 8%  $\text{H}_2$ , on attribue la température relativement basse du début de la densification à une réactivité accrue du mélange de poudres, apportée par les conditions de broyage. Ces mêmes raisons pourraient expliquer la température de frittage relativement basse et la vitesse de retrait élevée obtenues dans notre étude.

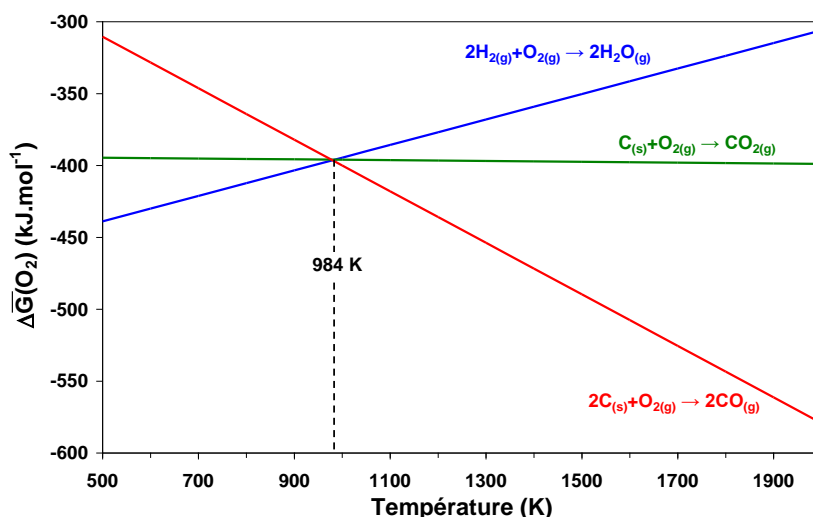
On observe également sur la **Figure 41** un phénomène de dé-densification après 1530°C. Le phénomène apparaît pendant le stade final du frittage quand la densité apparente est supérieure à 92%. Il est observé lors du frittage de différentes céramiques nucléaires :  $\text{UO}_2$  (Mansour and White 1963; François 1971),  $\text{U}_{1-y}\text{Pu}_y\text{O}_2$  (Harrison, Foster *et al.* 1960; Huet 1995). Il semble se manifester de manière aléatoire (Dehaut 1991) et son origine reste toujours incertaine (Huet 1995). Cependant, il est généralement admis que lorsque la température augmente, la diminution de densité du fritté est liée à la dilatation des gaz piégés dans la porosité. Le phénomène de dé-densification se produit aussi bien sous atmosphère oxydante que réductrice et aurait plusieurs origines. La première cause de ce phénomène serait liée à la présence de  $\text{U}_3\text{O}_8$  dans certaines poudres de  $\text{UO}_2$ , dont la réduction s'accompagne d'un dégagement gazeux et de la formation de porosités. Ce n'est pas le cas dans notre étude puisque la poudre de départ ne contient pas de  $\text{U}_3\text{O}_8$ . La seconde origine serait à corrélérer à la présence de carbone comme impureté dans les poudres de départ ou produit par l'addition d'un liant/lubrifiant organique, comme dans les procédés d'élaboration 1 et 2. En effet, l'oxydation du carbone en  $\text{CO}_{(g)}$  génère de la porosité. Lorsque la température augmente, la pression de ce gaz piégé dans la porosité fermée provoque la dilatation du comprimé.

Dans le cas d'un frittage réducteur ( $\Delta\bar{G}(\text{O}_2) < -390 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), le calcul des potentiels d'oxygène de l'hydrogène et du carbone (**Figure 42**), à partir des données thermodynamiques reportées dans le **Tableau 13**, montre que le carbone est plus réducteur que l'hydrogène dès 711°C (984 K). Dans ces conditions, la forme la plus stable est le  $\text{CO}_{(g)}$ . Ainsi, les oxydes nucléaires mis en œuvre sont réduits par le carbone résiduel, pour former du  $\text{CO}_{(g)}$  selon les réactions suivantes :



	$\text{H}_{2(g)}$	$\text{O}_{2(g)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	$\text{C}_{(s)}$	$\text{CO}_{2(g)}$	$\text{CO}_{(g)}$
$\Delta\text{Hf}^\circ \text{ (J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{)}$	0	0	-241604	0	-393137	-110419
$\Delta\text{Sf}^\circ \text{ (J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{)}$	130,5	204,8	188,6	5,7	213,4	197,7

**Tableau 13** : Entropie et enthalpie de formation des différents gaz (HANDBOOK of CHEMISTRY and PHYSICS – 1992).



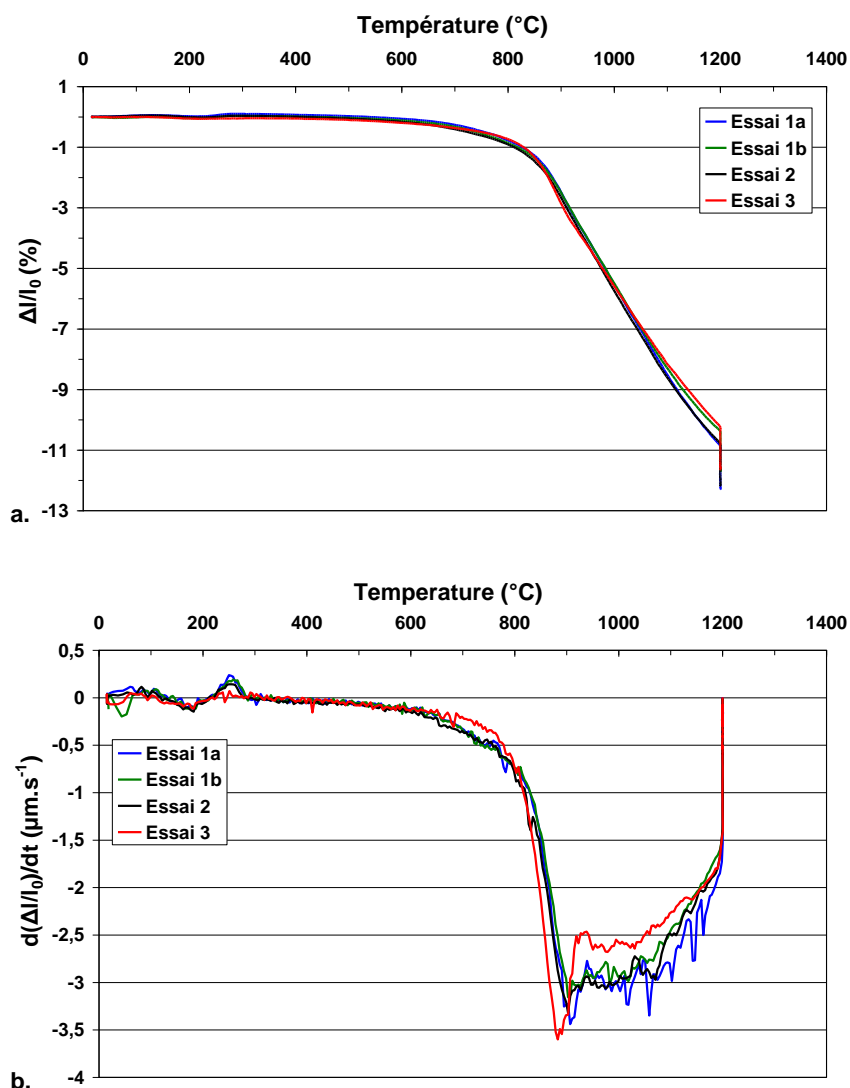
**Figure 42** : Evolution du potentiel d'oxygène de l'hydrogène et du carbone en fonction de la température.

De plus, selon Dean (Dean 1965), l'aptitude de l'oxyde de plutonium à pouvoir être sous-stœchiométrique favoriserait la formation de  $\text{CO}_{(g)}$ . Une augmentation de la quantité d'oxyde de plutonium favoriserait donc le phénomène de dé-densification. C'est pour cette raison que ce phénomène n'est pas observé pour des oxydes mixtes contenant une concentration atomique de Pu de l'ordre de 10% qui correspond aux concentrations classiquement étudiées au laboratoire. A l'inverse, Dean a constaté la réduction de la solution solide  $\text{U}_{0,75}\text{Pu}_{0,25}\text{O}_2$  par le carbone même sous hydrogène pur.

**En résumé, la présence de carbone résiduel, en impureté dans les poudres de départ et/ou produit par la décomposition du stéarate de zinc, serait très probablement à l'origine du phénomène de dé-densification observé sur l'oxyde mixte de forte teneur en Pu ( $\text{U}_{0,55}\text{Pu}_{0,45}\text{O}_{2-x}$ ) dans les conditions de frittage appliquées ( $\Delta\bar{G}(\text{O}_2) = -380 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ).**

Huet (Huet 1995) a également démontré que la rampe de montée en température n'a pas d'influence sur ce phénomène. En effet, il observe que la fermeture de la porosité est réalisée avant que le  $\text{CO}_{(g)}$  soit produit et ait le temps de s'échapper ou que ces deux phénomènes se réalisent simultanément. Il indique une probable compétition entre la température de fermeture de la porosité, qui diminue avec la vitesse de chauffage, et la température d'oxydation du carbone.

Il ne semble donc pas pertinent de faire varier la rampe de montée en température pour éliminer le phénomène de dé-densification. Ainsi, nous avons choisi de réaliser des essais dilatométriques jusqu'à 1200°C qui correspond à une température inférieure à la température de dé-densification mais supérieure à la température de frittage. Le palier isotherme à cette température est maintenu pendant 4 h. L'atmosphère de frittage utilisée reste la même (Ar – 5%  $\text{H}_2$  – 2500 ppm  $\text{H}_2\text{O}$ ). Ces nouvelles conditions ont été de nouveau appliquées à un comprimé provenant du procédé d'élaboration 1b et une étude comparative a été réalisée sur l'ensemble des pastilles provenant des différents procédés d'élaboration. Les courbes de retrait associées ainsi que leur dérivé sont présentées à la **Figure 43**.



**Figure 43** : (a) courbes de retrait et (b) courbes des dérivées associées en régime anisotherme jusqu'à une température de 1200°C pendant 4 h sous balayage d'Ar – 5% H<sub>2</sub> – 2500 ppm H<sub>2</sub>O, et pour des comprimés obtenus suivant les différents procédés d'élaboration.

Il est intéressant de noter que les comprimés issus des différents procédés d'élaboration ont le même comportement au frittage.

On note l'augmentation de volume observée vers 260°C pour le frittage de l'échantillon 1b à 1600°C pour tous les échantillons contenant du StZn. Cette augmentation est légèrement plus prononcée pour une quantité ajoutée de stéarate de zinc plus importante. La similitude entre les retraits des essais 1b et 2 peut provenir du fait qu'une pression de pastillage de 550MPa conduit à un comprimé plus dense dont les espèces carbonées auront plus de difficulté à s'échapper. De cette observation, il est possible de conclure que cette augmentation est essentiellement due à la présence de StZn qui, à ces températures, commence à se décomposer, relâchant des espèces carbonées et entraînant ainsi une légère dilatation du comprimé.

Les valeurs de densité relative apparente des échantillons crus et frittés, de la vitesse de frittage ainsi que celles des températures de début de densification, de frittage et de reprise du frittage sont reportées dans le **Tableau 14**.

Procédé d'élaboration	Pression de mise en forme (MPa)	Densité relative apparente à cru (%)	Densité relative apparente après frittage (%)	Température de début de densification (°C)	Température de frittage (°C)	Vitesse de frittage ( $\mu\text{m.s}^{-1}$ )	Température de reprise du frittage (°C)
Essai 1a	450	61,9 ± 0,1	93,62 ± 0,24	550	910	3,4	
Essai 1b	550	63,4 ± 0,1	93,24 ± 0,24	460	910	3,2	
Essai 2	450	62,2 ± 0,1	93,08 ± 0,24	460	900	3,3	980
Essai 3	450	63,1 ± 0,1	94,02 ± 0,24	430	880	3,6	

**Tableau 14** : Principales caractéristiques des courbes dilatométriques jusqu'à 1200°C des échantillons provenant des différents essais d'élaboration.

Les différences observées entre les températures de début de densification peuvent être attribuées à la compétition entre le début de la densification et le relâchement des espèces carbonées.

Les données rassemblées dans le **Tableau 14** et la **Figure 43** permettent de conclure quant à l'effet de la pression de pastillage et du stéarate de zinc :

1- Effet de la pression de pastillage (essais 1a et 1b, i.e. quantité de StZn équivalente) :

- une pression de pastillage plus élevée n'aboutit pas à des frittés significativement plus denses ;
- une pression de pastillage plus élevée conduit à une température de début de densification et à une vitesse de frittage plus basses.

2- Effet du stéarate de zinc à pression de pastillage équivalente :

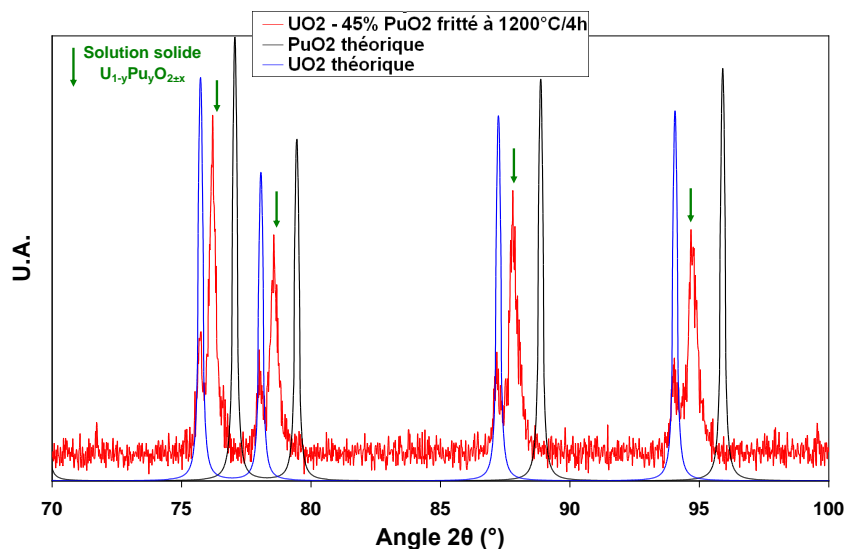
- l'addition de stéarate de zinc conduit à des densités relatives apparentes après frittage moins élevées, probablement associé à des densités relatives apparentes à cru moins élevées ;
- l'addition de stéarate de zinc conduit à des températures de début de densification et de frittage plus élevées et à une vitesse de frittage plus faible.

Il est intéressant de noter que la différence entre la densité relative apparente à cru et la densité relative après frittage est plus importante pour l'essai 1a que pour l'essai 2.

A ce stade de l'étude, l'ajout de stéarate de zinc ne semble pas bénéfique à l'obtention de pastilles frittées denses d'oxyde mixte  $\text{U}_{1-y}\text{Pu}_y\text{O}_{2-x}$  par rapport au procédé n'en contenant pas, et dont le nombre d'étapes est divisé par deux. Il est également important de noter que des densités apparentes de l'ordre de 94% sont atteintes pour un frittage à 1200°C pendant 4 h.

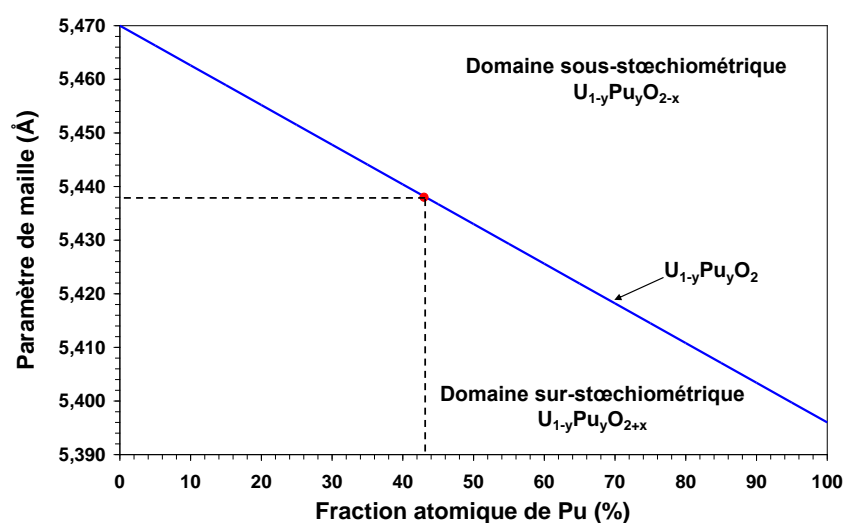
On remarque sur la **Figure 43b** une deuxième température de frittage située pour tous les essais vers 980°C. Ceci a déjà été observé dans la littérature (Huet 1995) et s'expliquerait par deux phénomènes distincts. Le premier maximum de vitesse de densification serait lié à la formation des ponts entre les particules (soit à un phénomène de consolidation) contrôlé par un mécanisme de densification par diffusion aux joints de grains comme c'est le cas pour des céramiques à base de  $\text{UO}_2$ . Ce phénomène conduirait à la formation d'une solution solide entre les particules de  $\text{UO}_2$  et  $\text{PuO}_2$  et *in fine* à un ralentissement de la vitesse de densification.

La reprise du frittage serait alors liée à un changement de mécanisme et, plus particulièrement, à un mécanisme de diffusion en volume comme cela a été démontré pour les stades initiaux du frittage de  $\text{PuO}_2$  et  $\text{UO}_2 - 50\% \text{ PuO}_2$  par Kutty *et al.* (Kutty, Hegde *et al.* 1999). Nos résultats corroborent cette hypothèse comme le montre le diffractogramme de l'essai 3 (**Figure 44**).



**Figure 44** : Diffractogramme des rayons X d'un échantillon issu de l'essai 3 et fritté à 1200°C pendant 4 h.

A partir de ce diffractogramme, on relève la présence des raies caractéristiques de  $\text{UO}_2$  avec celles d'une autre phase dont les raies sont positionnées entre les raies théoriques de  $\text{UO}_2$  et celles de  $\text{PuO}_2$ . Comparativement à celles de  $\text{PuO}_2$ , ces nouvelles raies paraissent relativement larges ce qui indiquerait la présence d'une gamme de composition pour la solution solide  $\text{U}_{1-y}\text{Pu}_y\text{O}_2$ . Le paramètre de maille moyen déterminé est de  $5,438 \pm 0,001 \text{ \AA}$ . A partir de la loi de Végard entre  $\text{UO}_2$  et  $\text{PuO}_2$  (Grandjean, Arab-Chapelet *et al.* 2009) (**Figure 45**) on définit pour un oxyde mixte à la stœchiométrie une composition majoritaire en Pu égale à 43% at.



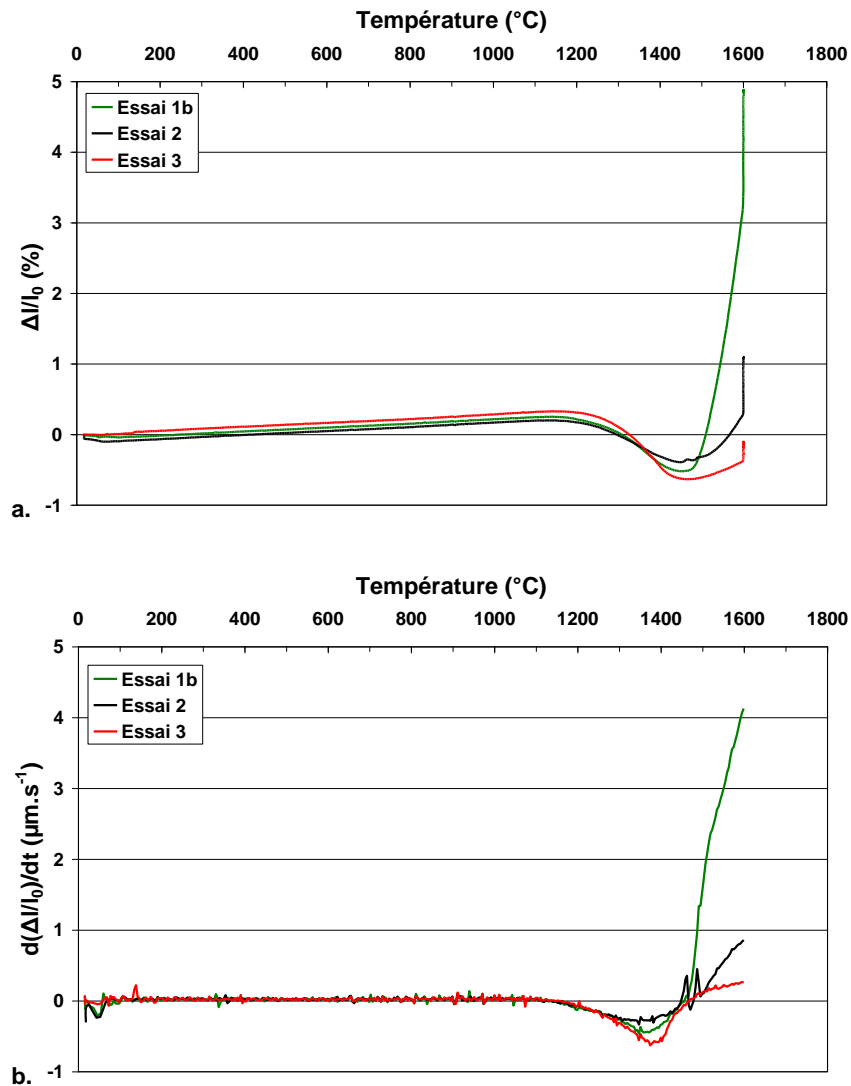
**Figure 45** : Evolution du paramètre de maille de la solution solide  $\text{U}_{1-y}\text{Pu}_y\text{O}_2$  en fonction de la fraction atomique en Pu. Le paramètre de maille de la seconde phase est indiqué par le point rouge.

La formation de la solution solide  $U_{1-y}Pu_yO_{2\pm x}$  à une température aussi basse (1200°C) est remarquable et n'a jamais été rapportée dans la littérature. Il est généralement admis qu'elle commence à se former lorsque la température est suffisamment haute pour activer la diffusion de U et Pu (*i.e.* à partir de 1500°C). On peut donc supposer que la réaction à l'état solide des deux poudres a été favorisée par une bonne micronisation préalable lors de l'étape de co-broyage, conduisant également à un mélange intime entre celles-ci. Ces conditions opératoires ont certainement permis de mener à un frittage des deux poudres très réactif apportant assez d'énergie pour activer la diffusion des cations.

On observe sur la **Figure 43b** une vitesse de reprise du frittage de l'essai 3 moins élevée, justifiée par la formation probable d'un plus grand nombre de contacts ou de ponts entre les particules ou encore par la présence en plus forte quantité de la solution solide  $U_{1-y}Pu_yO_{2\pm x}$  (avec un large domaine de compositions). La présence de carbone pour tous les autres essais pourrait expliquer l'allure différente des courbes de la **Figure 43b**. Plus particulièrement, la courbe de l'essai 1a présente plusieurs maxima de vitesse de retrait qui seraient attribués à une réorganisation de la structure du comprimé, causée par l'augmentation de la pression des gaz à mesure que la température augmente.

**Ces différents essais dilatométriques jusqu'à 1200°C révèlent la formation de la solution solide  $U_{1-y}Pu_yO_{2\pm x}$  dès cette température et mettent en évidence un comportement au frittage particulier des échantillons issus du procédé sans ajout de stéarate de zinc.**

Afin de confirmer l'influence du stéarate de zinc sur le phénomène de dé-densification, des essais dilatométriques à plus haute température ont été menés. Pour ce faire, les échantillons ayant subi le frittage à 1200°C pendant 4 h sont frittés de nouveau jusqu'à 1600°C pendant 4 h. Les courbes de retrait associées ainsi que les courbes dérivées respectives sont présentées à la **Figure 46**. Les densités relatives apparentes des échantillons crus, frittés à 1200°C puis à 1600°C pendant 4 h sont reportées dans le **Tableau 15**.



**Figure 46** : (a) Courbes de retrait et (b) courbes des dérivées associées en régime anisotherme jusqu'à une température de 1600°C pendant 4 h sous balayage d'Ar – 5% H<sub>2</sub> – 2500 ppm H<sub>2</sub>O, pour des comprimés obtenus suivant les différents procédés d'élaboration, et frittés à 1200°C pendant 4 h sous balayage d'Ar – 5% H<sub>2</sub> – 2500 ppm H<sub>2</sub>O.

Procédé d'élaboration des crus	Densité relative apparente crue (%)	Densité relative apparente après le 1 <sup>er</sup> frittage à 1200°C/4 h	Densité apparente après le 2 <sup>ème</sup> frittage à 1600°C/4 h	Température de début de dé-densification (°C)
Essai 1b	63,41 ± 0,10	93,24 ± 0,24	87,61 ± 0,24	1450
Essai 2	62,18 ± 0,10	93,08 ± 0,24	91,73 ± 0,24	
Essai 3	63,14 ± 0,10	94,02 ± 0,24	92,71 ± 0,24	

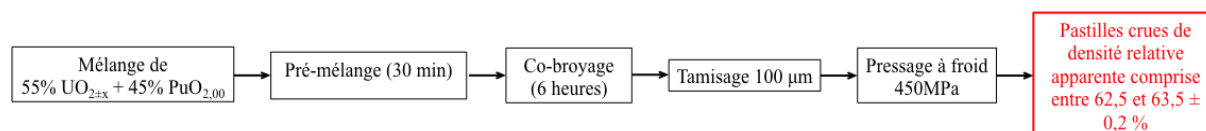
**Tableau 15** : Densités relatives apparentes des échantillons provenant des différents procédés d'élaboration avant et après frittage à 1200°C pendant 4 h et après le deuxième frittage à 1600°C pendant 4 h.



Pour chacun des essais, on observe la dilatation des comprimés puis la reprise du frittage à 1200°C. Cette reprise du frittage reste toutefois plus importante pour l'essai 3. De plus, on relève un phénomène de dé-densification qui intervient pour tous les essais à 1450°C (**Figure 46**) et qui conduit à des densités après frittage à 1600°C inférieures à celles obtenues après 1200°C (**Tableau 15**).

Ce phénomène est davantage accentué dans le cas de l'essai 1b en accord avec la présence accrue de stéarate de zinc mais également avec l'utilisation d'une pression de mise en forme plus forte. En effet, d'après la littérature, l'utilisation d'une pression de compaction élevée conduit à la formation de pores de plus petit diamètre, menant à une porosité fermée plus élevée et donc à une quantité de gaz piégée plus grande (Amato and Colombo 1964; Amato, Colombo *et al.* 1964; Lee and Yang 1991). La dé-densification observée pour l'essai 3 est attribuée à la manière de lubrifier la matrice de presse. Dans le cas présent, celle-ci consiste à déposer une pellicule de lubrifiant sur les parois de la matrice et l'extrémité des poinçons. Ce protocole opératoire pourrait conduire au dépôt d'une petite quantité de StZn sur les comprimés. Par la suite, la méthode de lubrification de la matrice de presse a été adaptée afin d'éviter cette contamination et s'est appuyée sur plusieurs étapes : i) le pressage d'une pastille de StZn après la mise en forme de trois comprimés de combustible ; ii) puis, le nettoyage des poinçons de la presse.

**L'ensemble de ces résultats montre que l'ajout de stéarate de zinc conduit à un phénomène de dé-densification qui augmente avec la quantité introduite dans le procédé d'élaboration des crus. De la même manière, il semblerait qu'une pression de 550 MPa exacerberait ce phénomène. Le procédé d'élaboration des crus qui conduit à des pastilles de densité relative apparente la plus élevée pour des conditions de frittage fixées, et qui exclut l'utilisation de StZn, correspond au troisième procédé d'élaboration dont le synopsis est rappelé Figure 47.**



**Figure 47** : Procédé d'élaboration des crus retenu pour l'élaboration et le frittage de la solution solide  $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$ .

La **Figure 48** montre à titre d'exemple une pastille crue du mélange  $UO_2 - 45\% PuO_2$  de diamètre égal à 4,9 mm.



**Figure 48** : Macrographie d'une pastille crue du mélange de poudres  $UO_2 - 45\% PuO_2$ .

Ce procédé d'élaboration sera utilisé dans la suite de ces travaux pour synthétiser les céramiques de la solution solide  $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$  et étudier l'influence de l'atmosphère de frittage sur les principales propriétés du fritté (densité, microstructure et répartition en Pu).

### III. Influence du potentiel d'oxygène sur le frittage réactif de $UO_2 - 45\% PuO_2$

On s'attache dans cette partie à étudier l'influence du potentiel d'oxygène de l'atmosphère de frittage sur l'homogénéité de la répartition en plutonium, sur la densité et enfin sur la microstructure des céramiques obtenues par frittage réactif du mélange de poudre  $UO_2 - 45\% PuO_2$ .

Le procédé d'élaboration des crus a été défini dans la partie précédente. Les densités relatives apparentes à cru obtenues *via* le procédé retenu sont comprises entre 62,5 et  $63,5 \pm 0,2\%$ . Cette dispersion de 1% n'a pas d'influence sur la densité apparente finale pour des conditions de frittage identiques. La température de frittage retenue dans la suite de cette étude est de  $1700^\circ C$  afin que la réaction de formation de la solution solide  $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$  soit la plus complète possible et afin d'atteindre des densités plus élevées pour un temps de frittage raisonnable. Les rampes de montée et descente en température choisies ici sont respectivement de  $120^\circ C \cdot h^{-1}$  et  $240^\circ C \cdot h^{-1}$ . Les durées de palier de frittage sont comprises entre 4 et 24 h.

L'étude de l'influence de l'atmosphère de frittage du mélange de poudres  $UO_2 - 45\% PuO_2$  a été possible par humidification du gaz de frittage ( $Ar - 5\% H_2$ ). Cette humidification a été réalisée avec une concentration en  $H_2O$  comprise entre 25 et 4250 ppm, ce qui correspond à un potentiel d'oxygène à  $1700^\circ C$  compris entre  $-524$  et  $-355 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Il est à noter que le potentiel d'oxygène a été calculé selon la relation de Wheeler et Jones (Wheeler and Jones 1972) qui s'écrit :

$$\Delta \bar{G}(O_2) = -479070 + 4,18 \cdot T \cdot \left[ 8,96 \cdot \log(T) - 4,42 - 9,152 \cdot \log\left(\frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}}\right) \right] \quad (\text{II.1})$$

avec  $\Delta \bar{G}(O_2)$  en  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$  et T en Kelvin.

#### III.1. Effet sur la composition chimique

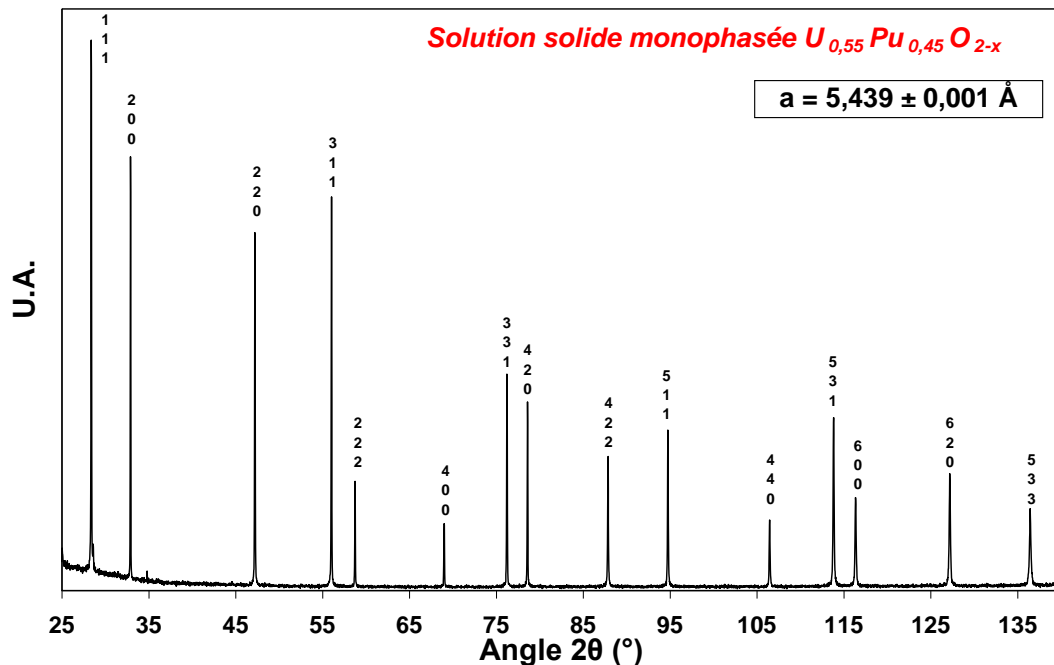
Afin d'identifier la présence éventuelle de la solution solide  $U_{1-y}Pu_yO_{2\pm x}$ , des caractérisations par DRX ont tout d'abord été réalisées. Puis, des analyses locales par microsonde électronique de Castaing ont permis de déterminer l'homogénéité de la répartition en plutonium dans le fritté.

Les paramètres de maille déterminés par affinement des profils des raies de diffraction des rayons X des différents frittés sont regroupés dans le **Tableau 16**. On note que le paramètre de maille augmente avec le potentiel d'oxygène, ce qui est contraire à l'attendu. Aucune explication concernant cette observation n'a été établie à ce jour.

Concentration de H <sub>2</sub> O dans l'atmosphère de frittage (ppm)	25 ± 6	266 ± 10	285 ± 12	235 ± 15	495 ± 21	534 ± 24	2001 ± 121	4243 ± 114
Potentiel d'oxygène à 1700°C (kJ.mol <sup>-1</sup> )	-524 ± 8	-446 ± 1	-444 ± 1	-450 ± 2	-426 ± 1	-423 ± 1	-380 ± 2	-355 ± 1
Durée du palier de frittage (h)	4	4	8	24	4	24	4	4
Paramètre de maille (±0,001 Å)	5,447 majoritaire	5,469	5,437		5,440	5,439	5,441	5,442

**Tableau 16** : Paramètres de maille des céramiques obtenus pour différentes conditions de frittage réactif du mélange de poudres UO<sub>2</sub> – 45% PuO<sub>2</sub>.

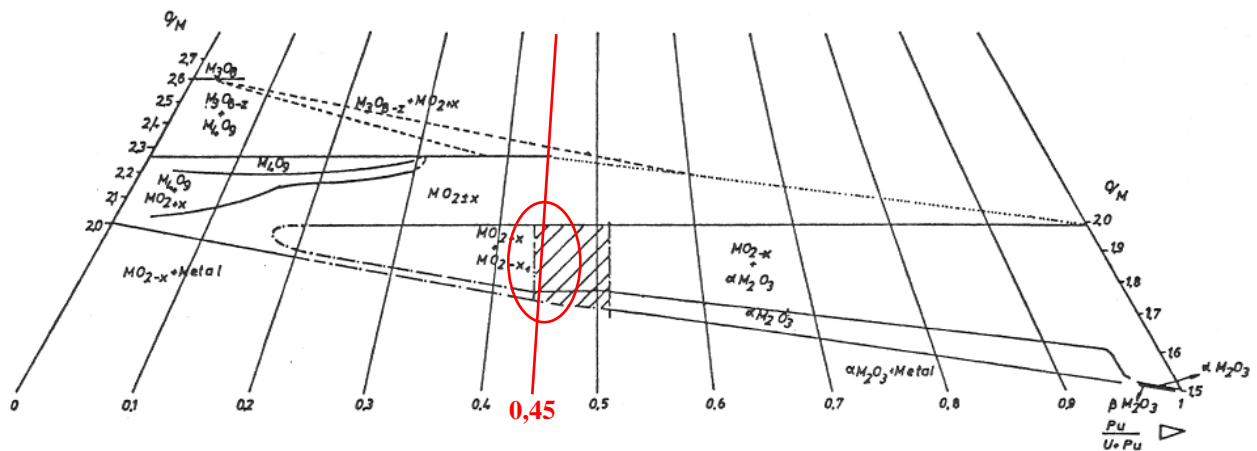
A titre d'exemple, la **Figure 49** présente un diffractogramme de la solution solide U<sub>0,55</sub>Pu<sub>0,45</sub>O<sub>2-x</sub> obtenue pour un frittage de 24 h et sous un potentiel d'oxygène de -423 kJ.mol<sup>-1</sup>.



**Figure 49** : Diffractogramme de rayons X de la solution solide U<sub>0,55</sub>Pu<sub>0,45</sub>O<sub>2-x</sub> obtenue après frittage du mélange de poudres UO<sub>2</sub> – 45%PuO<sub>2</sub> à 1700°C pendant 24 h avec un potentiel d'oxygène de -423 kJ.mol<sup>-1</sup>.

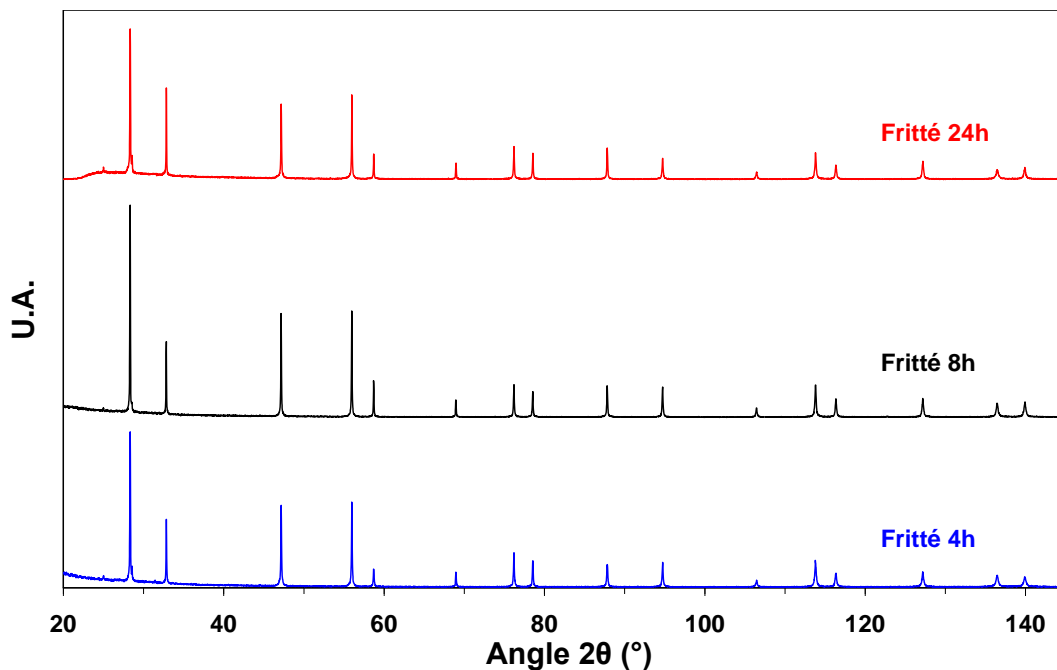
Pour le potentiel d'oxygène le plus bas, deux phases se sont formées, correspondant à deux solutions solides U<sub>0,55</sub>Pu<sub>0,45</sub>O<sub>2-x</sub> de sous-stœchiométrie en oxygène (*x*) différente. La coexistence de ces deux phases n'avait pas encore été démontrée pour une solution solide U<sub>0,55</sub>Pu<sub>0,45</sub>O<sub>2-x</sub>, mais était pressentie comme le montre le diagramme de phases U-Pu-O (**Figure 50**). Récemment la coexistence de trois phases a été mise en évidence pour un oxyde mixte U<sub>0,55</sub>Pu<sub>0,45</sub>O<sub>2-x</sub> de rapport O/M égal à 1,912 (deux phases de type cubique à faces centrées, une proche de la stœchiométrie et une très réduite, et une phase cubique centré) (Truphemus, Belin *et al.* 2012). En revanche, pour les autres potentiels d'oxygène étudiés, une seule phase correspondant à la solution solide U<sub>0,55</sub>Pu<sub>0,45</sub>O<sub>2-x</sub> est observée, contrairement à ce qu'indique le diagramme de phase.

La zone hachurée correspond à un manque de données expérimentales pour les teneurs en Pu considérées. Des essais sont en cours dans le cadre de la thèse de Truphemus pour préciser et compléter le diagramme de phases U-Pu-O (Truphemus 2012).



**Figure 50** : Diagramme de phase ternaire U-Pu-O à 25°C (Sari, Benedict *et al.* 1970)

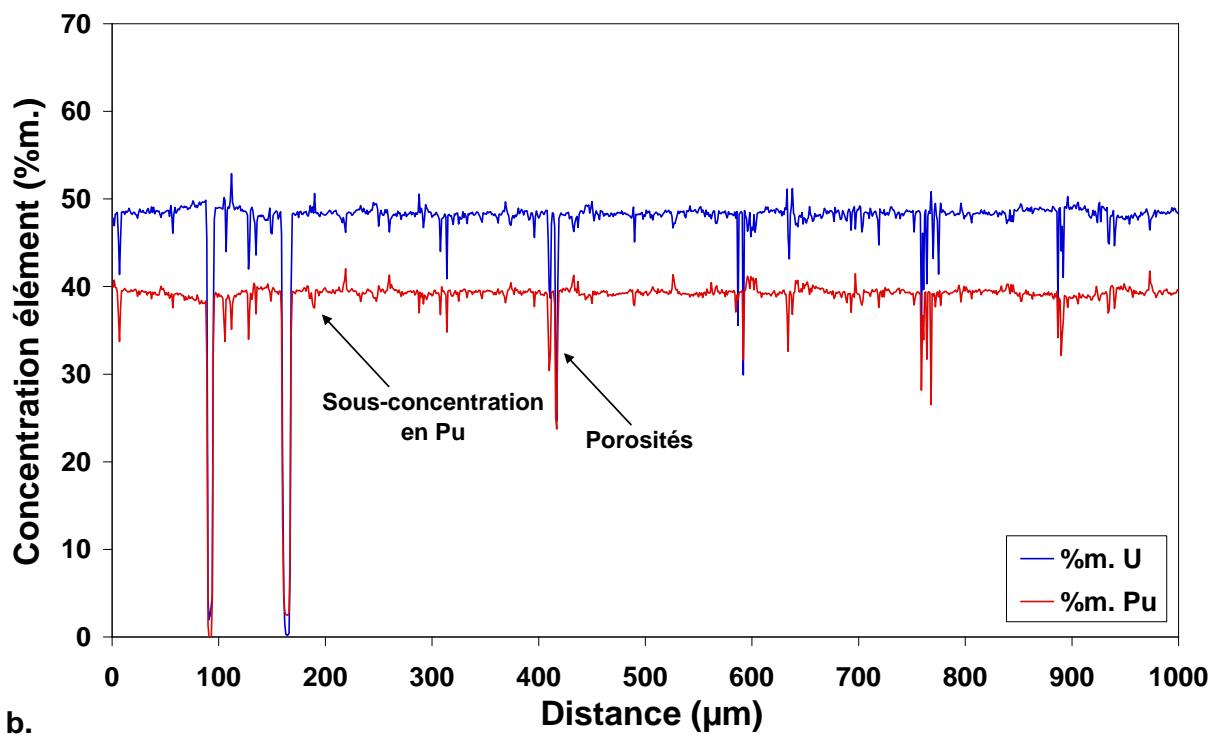
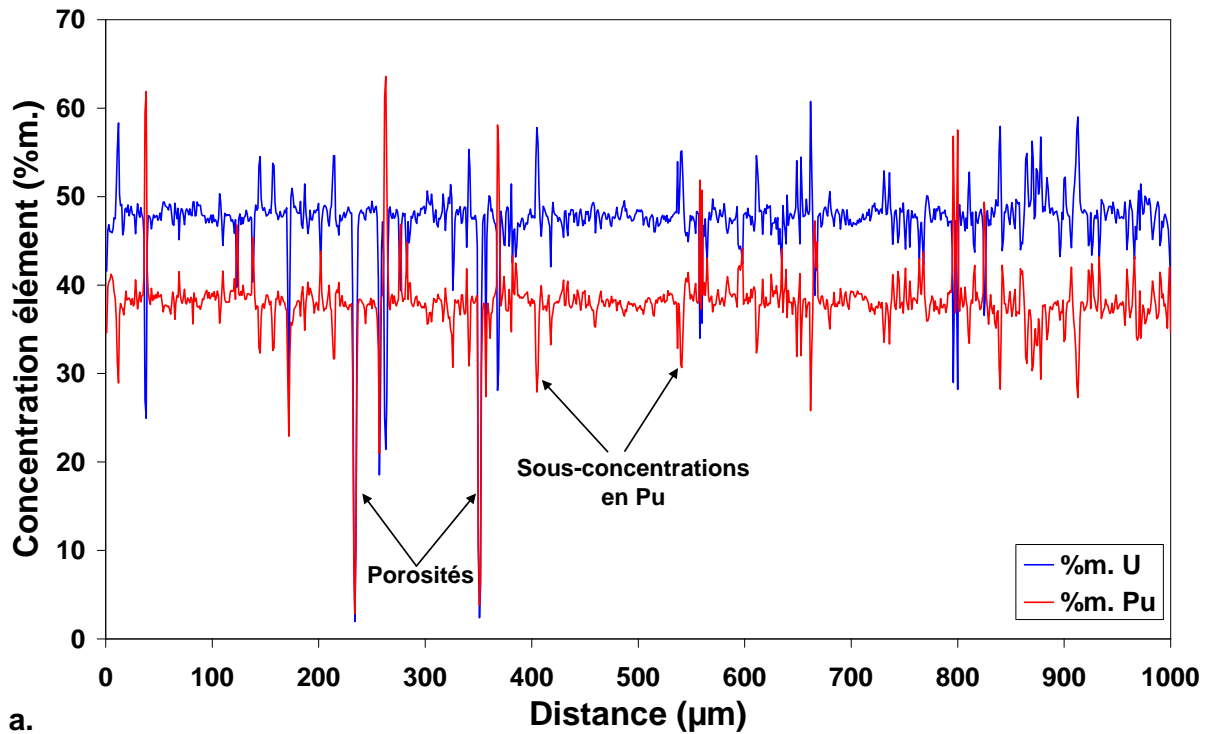
Hormis un léger rétrécissement des raies caractéristiques d'une cristallisation accrue lorsque le temps de frittage augmente, on ne constate aucune autre différence sur les diffractogrammes pour des durées de frittage allant de 4 h à 24 h comme le montre la **Figure 51**.



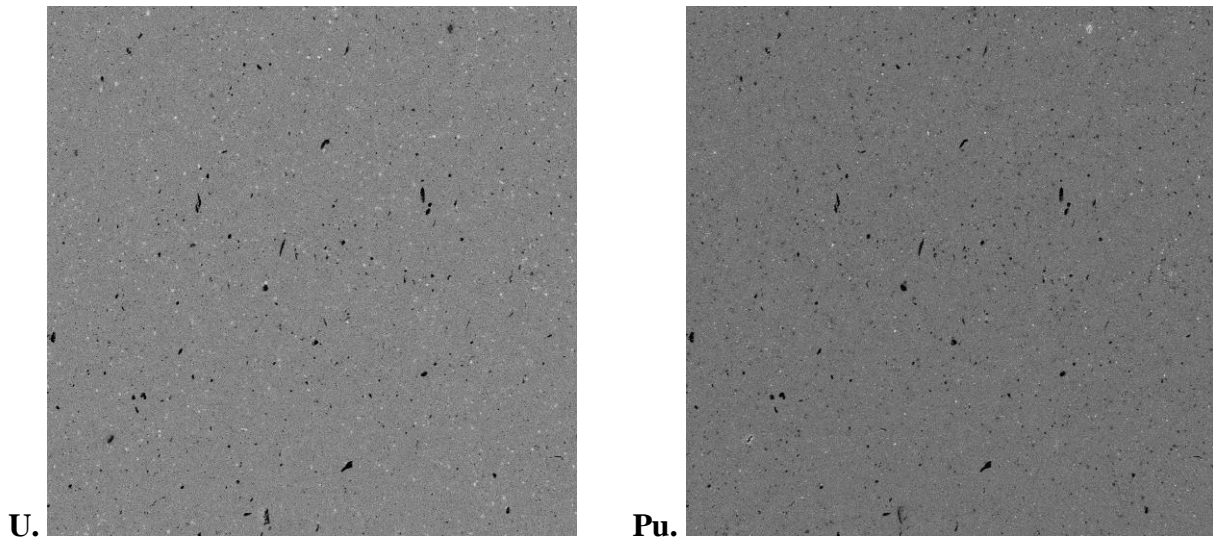
**Figure 51** : Diffractogrammes de rayons X de la solution solide  $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$  obtenue après frittage du mélange de poudres  $UO_2 - 45\%PuO_2$  à 1700°C pendant 4, 8 et 24 h avec respectivement un potentiel d'oxygène de -446, -444, -450  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

La caractérisation de la répartition en plutonium a été menée dans un deuxième temps par des analyses chimiques élémentaires à la microsonde électronique. Des profils de concentration (sur une distance de l'ordre de 1 mm) ainsi que des cartographies X des

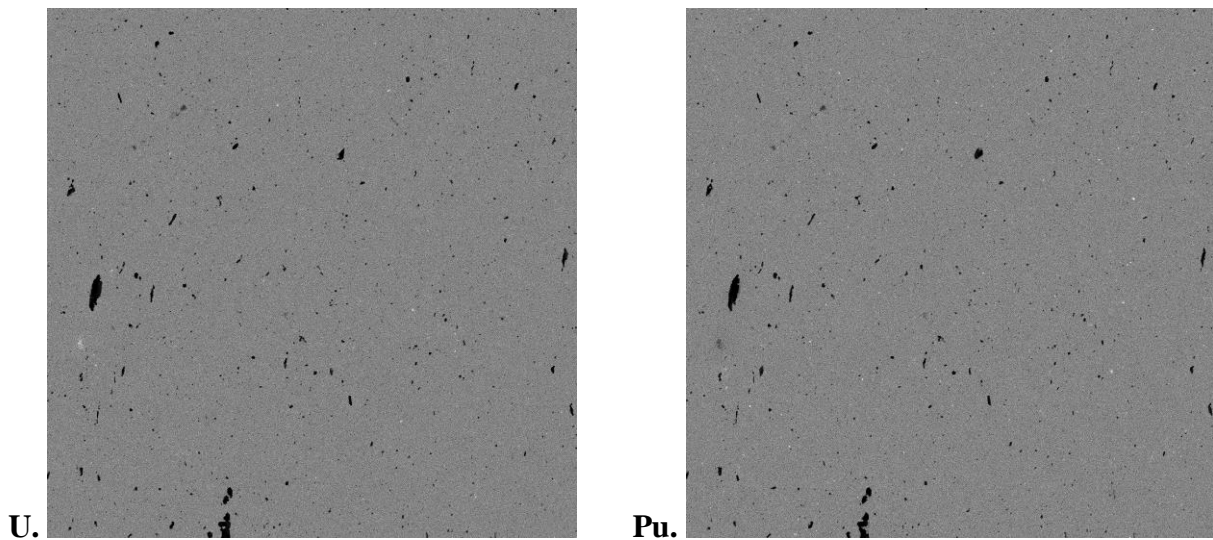
éléments U et Pu (pour des zones d'analyse d'aire de  $1 \times 1 \text{ mm}^2$ ) au cœur et au bord des comprimés frittés ont été établis. La **Figure 52** montre des profils de concentration en U et Pu pour les comprimés frittés 4 h et 24 h respectivement à  $-426$  et  $-423 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . La **Figure 53** présente les cartographies X en U et Pu réalisées au cœur de ces mêmes comprimés (le cœur et le bord des pastilles présentent un profil de répartition en plutonium identique).



**Figure 52** : Profils de concentration massique en U et Pu au cœur des frittés à  $1700^\circ\text{C}$  pendant (a) 4 h et (b) 24 h avec des potentiels d'oxygène respectifs de  $-426$  et  $-423 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .



(a)



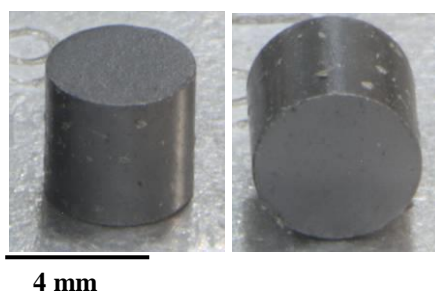
(b)

**Figure 53** : Cartographies X des éléments U et Pu au cœur de frittés obtenus après frittage du mélange de poudres  $\text{UO}_2 - 45\% \text{PuO}_2$  à  $1700^\circ\text{C}$  pendant (a) 4 h et (b) 24 h avec des potentiels d'oxygène respectifs de  $-426$  et  $-423 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Les points blancs que l'on retrouve sur les deux cartographies traduit une surconcentration de U ou Pu sur leur cartographie X respective. Les points noirs que l'on retrouve sur les deux cartographies peuvent être attribués à de la porosité voire à des zones appauvries en U ou Pu sur leur cartographie X respective.

On relève une répartition assez homogène du plutonium dès les durées les plus courtes de frittage réactif, avec néanmoins la présence d'une densité significative de petites zones enrichies. En revanche, après 24 h de frittage, la répartition en Pu devient très homogène.

On peut donc conclure que le frittage réactif du mélange de poudres  $\text{UO}_2 - 45\% \text{PuO}_2$ , dans le domaine de potentiel d'oxygène étudié, conduit à la formation de la solution solide  $\text{U}_{0,55}\text{Pu}_{0,45}\text{O}_{2-x}$  dès 4 h de frittage. De plus, la répartition du plutonium devient très homogène pour des durées de traitement thermique plus poussées, voisines de 24 h.

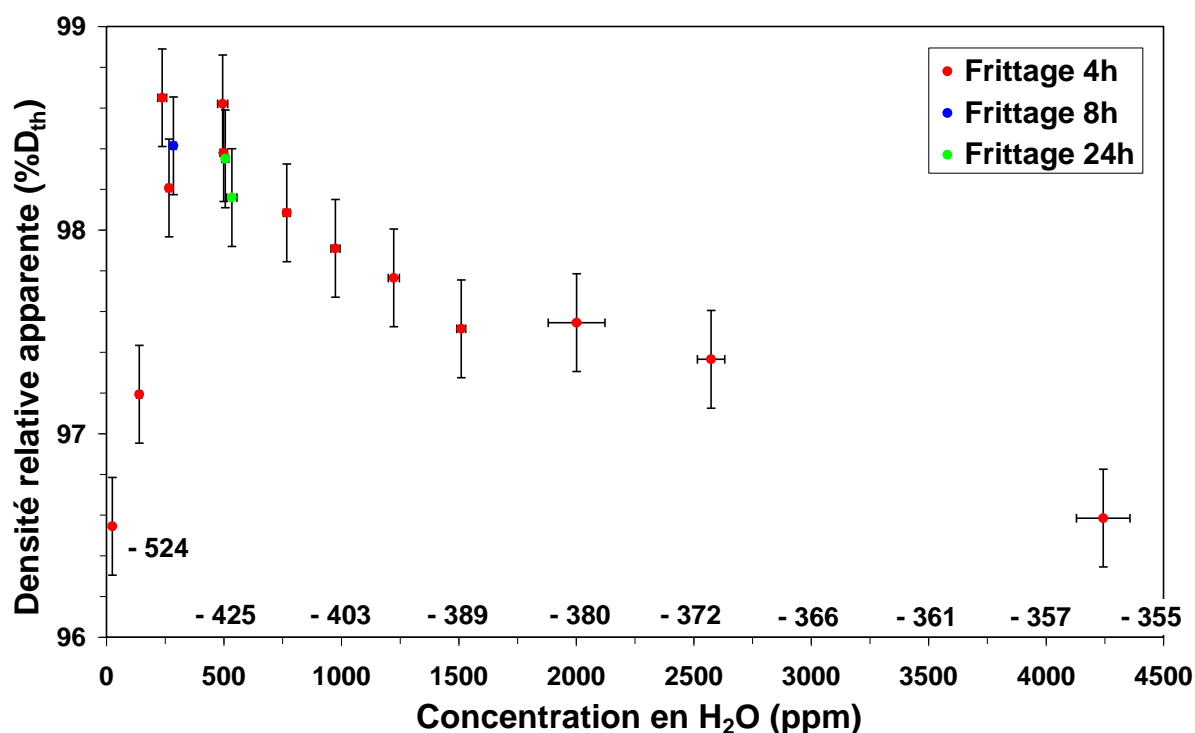
A titre d'exemple, la **Figure 54** donne l'allure géométrique d'une pastille frittée d'oxyde mixte  $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$  (diamètre  $\approx 4,2$  mm).



**Figure 54** : Macrographies d'une pastille frittée de  $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$ .

### III.2. Effet sur la densité

L'effet du potentiel d'oxygène de l'atmosphère de frittage sur la densité des céramiques de l'oxyde mixte  $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$  a été étudié et les principaux résultats obtenus sont reportés à la **Figure 55** et sur le **Tableau 17**. Pour certains potentiels d'oxygène, l'effet du temps sur la densité apparente des céramiques frittées a également été appréhendé.



**Figure 55** : Effet du potentiel d'oxygène ( $kJ.mol^{-1}$ ) et du temps de frittage sur la densité relative apparente de céramiques de  $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$  obtenues par frittage réactif.

<b>Concentration en eau (ppm)</b>	25 ± 6	140 ± 11	237 ± 19	266 ± 10	285 ± 12	495 ± 21	499 ± 15	506 ± 22	534 ± 24	768 ± 15	975 ± 19	1510 ± 19	2001 ± 121	2574 ± 58	4243 ± 114
<b>Potentiel d'oxygène (kJ.mol<sup>-1</sup>)</b>	-524 ± 8	-467 ± 3	-450 ± 2	-446 ± 1	-444 ± 1	-426 ± 1	-426 ± 1	-425 ± 1	-423 ± 1	-411 ± 1	-403 ± 1	-389 ± 1	-380 ± 2	-371 ± 1	-355 ± 1
<b>Temps de frittage (h)</b>	4	4	4	4	8	4	4	24	24	4	4	4	4	4	4
<b>Densités relatives apparentes (±0,24%D<sub>th</sub>)</b>	96,55	97,19	98,65	98,21	98,41	98,62	98,38	98,35	98,16	98,09	97,91	97,52	97,55	97,37	96,59

**Tableau 17** : Valeurs des densités relatives apparentes reportées sur la **Figure 55** en fonction du potentiel d'oxygène et du temps de frittage.

Les conditions de frittage étudiées conduisent toutes à des densités relatives apparentes supérieures à 96%. On relève un effet du potentiel d'oxygène avec un maximum pour les faibles concentrations de vapeur d'eau (entre 200 et 550 ppm, *i.e.* entre -455 et -422 kJ.mol<sup>-1</sup>).

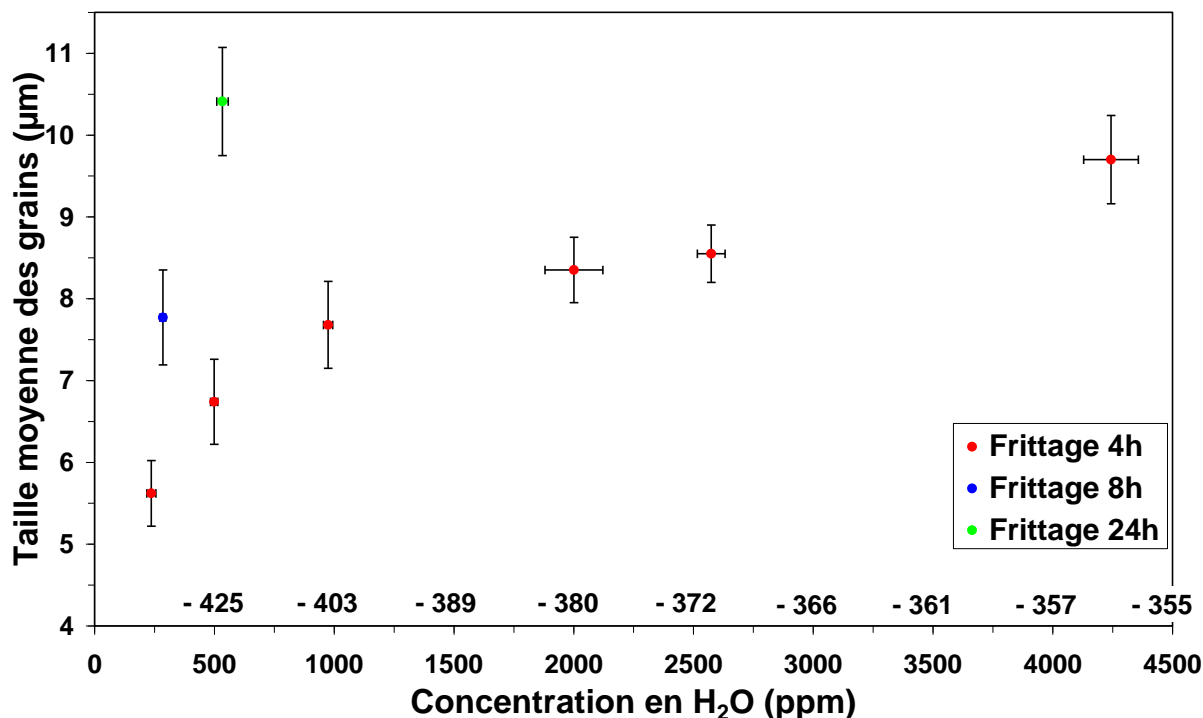
Une densité relative apparente bien inférieure (92%) est obtenue sur un mélange UO<sub>2</sub> – 50% PuO<sub>2</sub> fritté à 1600°C sous un balayage d'Ar – 8% H<sub>2</sub> (Kutty, Hegde *et al.* 2000). Cette atmosphère plus réductrice que celle employée dans notre étude peut justifier ce résultat. Cependant, il n'est pas exclu que cette faible densité soit également associée à une plus faible réactivité du mélange et à la plus faible température de frittage utilisée. A contrario, Huet (Huet 1995) obtient une densité de 98% à 1600°C sous Ar – 5% H<sub>2</sub> – 1000 ppm H<sub>2</sub>O (- 410 kJ.mol<sup>-1</sup>) pour un oxyde mixte de teneur en Pu égale à 5,7%at.. Cette valeur est comparable à celle obtenue dans notre étude, mais pour une teneur en Pu beaucoup plus faible (5,7%at. à comparer à 45%at.), une température moins élevée et un même potentiel d'oxygène. A partir des essais dilatométriques précédents (**Figure 46**) et sur la base d'un essai de frittage réalisé à 1600°C (4 h), pour un taux d'humidité de 2500 ppm (-379 kJ.mol<sup>-1</sup>), conduisant à une densité relative de l'ordre de 97%, soit voisine de la valeur obtenue à 1700°C, il a été montré qu'une température de frittage comprise entre 1600 et 1700°C n'avait aucune influence sur la densité relative, pour un même potentiel d'oxygène. L'ensemble de ces résultats indique ainsi la faible influence de la concentration en Pu sur la densification de U<sub>1-y</sub>Pu<sub>y</sub>O<sub>2±x</sub>.

Enfin, on ne relève pas d'effet du temps (4 h – 24 h) sur les densités relatives apparentes dans le domaine de potentiels d'oxygène variant entre -455 et -422 kJ.mol<sup>-1</sup>.



### III.3. Effet sur la microstructure

L'effet du potentiel d'oxygène sur la taille moyenne des grains de céramiques de composition  $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$  a été étudié (**Figure 56** et **Tableau 18**).



**Figure 56** : Effet du potentiel d'oxygène ( $\text{kJ.mol}^{-1}$ ) et du temps de frittage sur la taille moyenne de grains de céramiques de  $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$  obtenues par frittage réactif.

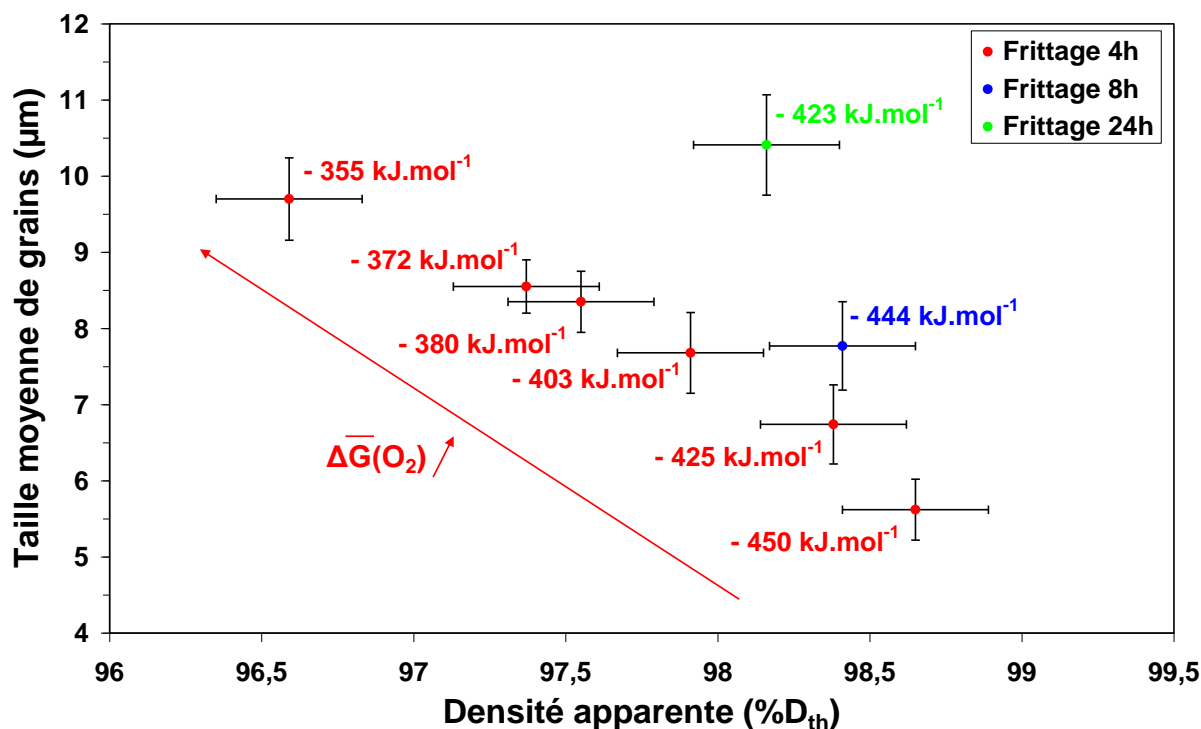
<b>Concentration en eau (ppm)</b>	237 $\pm 19$	285 $\pm 12$	499 $\pm 15$	534 $\pm 24$	975 $\pm 19$	2001 $\pm 121$	2574 $\pm 58$	4243 $\pm 114$
<b>Potentiel d'oxygène (<math>\text{kJ.mol}^{-1}</math>)</b>	-450 $\pm 2$	-444 $\pm 1$	-426 $\pm 1$	-423 $\pm 1$	-403 $\pm 1$	-380 $\pm 2$	-371 $\pm 1$	-355 $\pm 1$
<b>Temps de frittage (h)</b>	4	8	4	24	4	4	4	4
<b>Taille moyenne des grains (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	5,62 $\pm 0,40$	7,77 $\pm 0,58$	6,74 $\pm 0,42$	10,41 $\pm 0,66$	7,68 $\pm 0,53$	8,35 $\pm 0,40$	8,55 $\pm 0,35$	9,70 $\pm 0,54$

**Tableau 18** : Tailles moyennes des grains reportées sur la **Figure 56** en fonction du potentiel d'oxygène et du temps de frittage.

De manière générale, on relève que la taille moyenne des grains augmente avec le potentiel d'oxygène. Ceci a déjà été mis en évidence dans le cadre du frittage oxydant de différentes compositions d'oxydes mixtes et, plus particulièrement, pour de faibles teneurs en Pu (Huet 1995). On peut supposer qu'augmenter le potentiel d'oxygène favorise la diffusion des cations, qui est le phénomène limitant, et donc le grossissement de grains. Pour une atmosphère de frittage contenant 500 ppm d'eau ( $-425 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ), la taille moyenne des grains augmente avec le temps de frittage de  $6,74 \pm 0,52 \mu\text{m}$  à  $10,41 \pm 0,66 \mu\text{m}$  respectivement pour 4 h et 24 h de frittage. Ce résultat explique pourquoi le temps de frittage n'a pas d'influence sur la densité relative finale des céramiques. En effet, puisque le grossissement des grains est important pendant la phase finale du frittage, la vitesse de densification est probablement

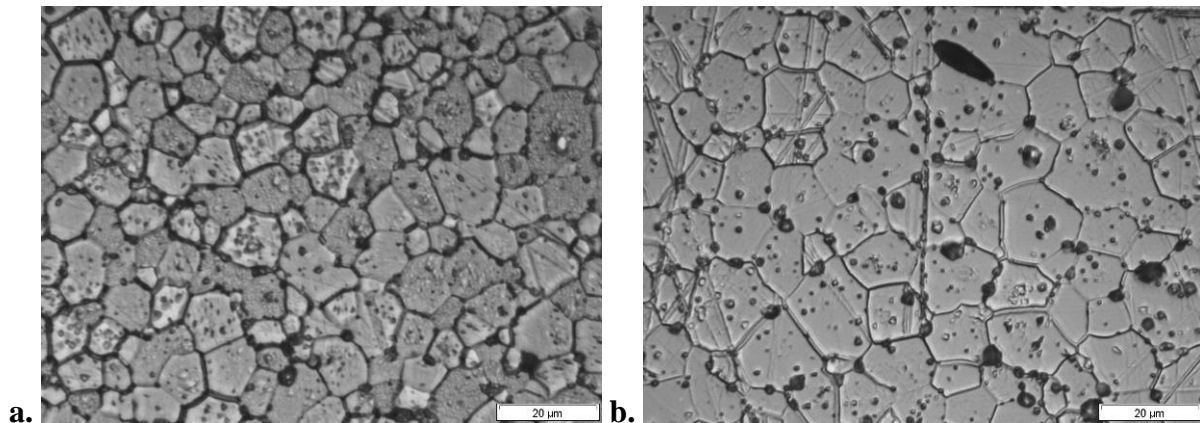
affectée par cette évolution significative de la microstructure, la vitesse de densification étant inversement proportionnelle à la taille des grains (à température constante) (Bernache-Assollant 1993).

L'ensemble des résultats obtenus dans les parties IV.2 et IV.3 a été porté sous la forme d'une carte de frittage (**Figure 57**). Plus particulièrement, il s'agit d'établir la carte de frittage réactif du mélange de poudres  $\text{UO}_2 - 45\% \text{PuO}_2$  conduisant à la céramique  $\text{U}_{0,55}\text{Pu}_{0,45}\text{O}_{2-x}$ .



**Figure 57** : Carte de frittage réactif du mélange de la solution solide  $\text{U}_{0,55}\text{Pu}_{0,45}\text{O}_{2-x}$  en fonction du potentiel d'oxygène.

Sur la base de cette carte de frittage, on note que la taille moyenne des grains augmente (dans le dernier stade de frittage) et la densité diminue lorsque le potentiel d'oxygène augmente. Ainsi, il semble possible de conserver une microstructure fine ( $\bar{\phi}_m \approx 5,5 \mu\text{m}$ ) pour un échantillon totalement densifié ( $\rho_r \approx 98-99\%$ ) lorsque le potentiel d'oxygène vaut  $-450 \pm 3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . En effet, il est connu que la vitesse de grossissement granulaire augmente avec le potentiel d'oxygène (Dehaut 1991; Huet 1995) en accord avec une diffusion des cations U et Pu favorisée (Matzke 1986). Des observations par microscopie optique confirment cette analyse en révélant une porosité intragranulaire plus importante dans une céramique frittée avec une concentration en vapeur d'eau de 4250 ppm ( $-355 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) comparée à celle obtenue à 500 ppm ( $-425 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) (**Figure 58**).



**Figure 58** : Micrographies optiques d'une céramique  $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$  frittée à  $1700^{\circ}C$  pendant 4 h à : (a)  $-425 \text{ kJ.mol}^{-1}$  et (b)  $-355 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

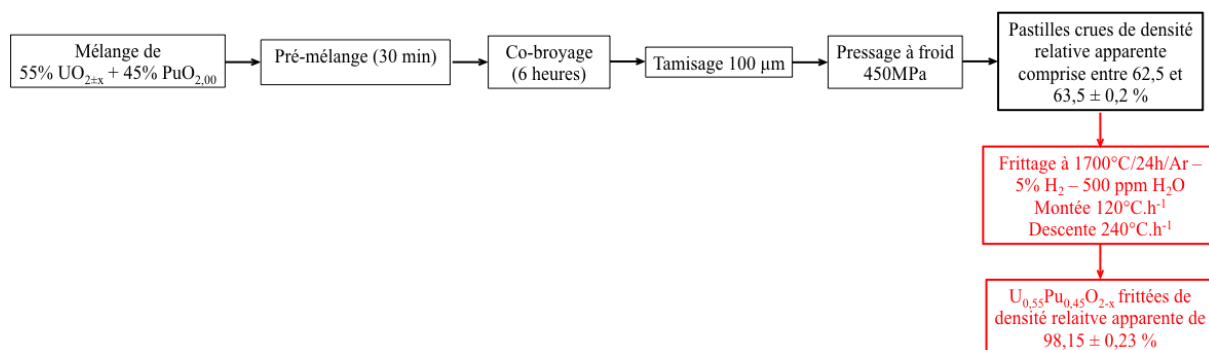
Ce résultat permet de conclure que la proportion de porosité intragranulaire augmente avec le potentiel d'oxygène. Ceci vient confirmer que la vitesse de croissance des grains augmente de façon drastique avec le potentiel d'oxygène pouvant donner lieu dans certains cas à une croissance anormale (ou exagérée). Cela permet de supposer que plus le potentiel d'oxygène est oxydant, plus le grossissement de grains prédomine à plus basse température sur le phénomène de densification. Dans ces conditions, la présence d'une porosité intragranulaire, plus difficile à éliminer, conduit à des céramiques de densité plus faible. Augmenter la rampe de montée en température, lorsque le potentiel d'oxygène augmente, permettrait de favoriser la densification et ainsi d'obtenir des céramiques plus denses. Le calcul des énergies d'activation de densification et de grossissement de grains en fonction du potentiel d'oxygène donnerait davantage d'information et permettrait de conclure.

## IV. Substrats de $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$ pour les études de diffusion

### IV.1. Protocole d'élaboration

Cette étude a montré que le potentiel d'oxygène a une grande influence sur le frittage réactif d'un mélange de poudre  $UO_2$  et  $PuO_2$ . La solution solide  $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$  a pu être synthétisée dans le domaine de potentiel d'oxygène étudié ( $-524$  à  $-355 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) avec une grande homogénéité de répartition en plutonium après 24 h de frittage. Des densités relatives apparentes de plus de 98% ont pu être atteintes pour des concentrations en vapeur d'eau comprises entre 200 et 550 ppm, *i.e.* entre  $-455$  et  $-422 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Les essais de frittage avec une concentration de 250 ppm en vapeur d'eau ont conduit à des céramiques présentant des fissures, ce qui est réhibitoire pour les études de diffusion. En effet, ces études nécessitent des substrats denses sans défaut de microstructure avec une grande homogénéité de la répartition en plutonium. Un frittage à  $1700^{\circ}C$  pendant 24 h avec une atmosphère de frittage humidifiée à hauteur de 500 ppm d'eau (*i.e.*  $-425 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) conduit à des céramiques de composition  $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$  qui répondent à ces critères.

Ainsi, afin d'élaborer les substrats qui serviront pour les études de diffusion, le procédé d'élaboration présenté à la **Figure 59** a été adopté :



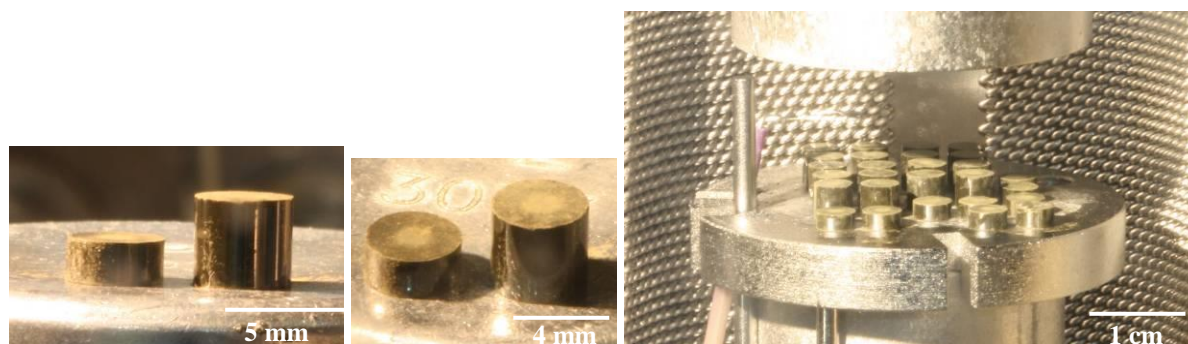
**Figure 59** : Procédé d'élaboration des substrats de  $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$  pour les essais de diffusion.

Un unique lot de pastilles a été élaboré pour tous les essais. Les conditions de fabrication et les principales caractéristiques sont reportées dans le **Tableau 19**.

	Température de frittage (°C)	Concentration en eau (ppm)	Potentiel d'oxygène (kJ.mol <sup>-1</sup> )	Nombre	Diamètre (mm)	Hauteur (mm)	Densité apparente (%)	Taille de grain (µm)
<b>Pastilles destinées aux essais de diffusion et différentes caractérisations</b>	1693°C ± 1	534 ± 24	-423 ± 1	18	4,218 ± 0,012	3,885 ± 0,067	98,15 ± 0,23	10,41 ± 0,66
<b>Pastilles témoins pour la DRX et la XAFS</b>				9	4,194 ± 0,004	2,010 ± 0,119	98,61 ± 0,36	

**Tableau 19** : Principales caractéristiques physico-chimiques des substrats de  $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$  utilisés pour les essais de diffusion.

La **Figure 60** donne l'aspect des pastilles crues du lot destiné aux essais de diffusion.



**Figure 60** : Pastilles crues du mélange de poudre  $UO_2 - 45\% PuO_2$  du lot destiné aux essais de diffusion.

## IV.2. Caractérisation chimique

Pour les études de diffusion, il a été préalablement nécessaire de connaître la composition chimique exacte des substrats utilisés (*e.g.* teneur en Pu, écart à la stœchiométrie, nature des défauts).

Des analyses par DRX ont été réalisées sur ce lot d'échantillons, ainsi qu'une caractérisation par microsonde électronique. Les résultats sont similaires à ceux obtenus sur le lot destiné aux études sur l'effet du potentiel d'oxygène (cf. partie III.1.). Les profils de concentration en éléments U et Pu obtenus par analyse à la microsonde électronique indiquent une teneur en Pu homogène et égale à 45%at.. On confirme la présence d'une solution solide monophasée de structure de type fluorine et de paramètre de maille égal à  $5,439 \pm 0,001 \text{ \AA}$ . Les profils de concentration en oxygène obtenus par analyse à la microsonde électronique ne sont pas exploitables dans les conditions d'analyses employées. L'écart à la stœchiométrie peut être déterminé à partir du paramètre de maille. En effet, il existe une loi (Equation (II.2)) qui relie le paramètre de maille et la concentration atomique en oxygène en fonction de la concentration en Pu dans l'oxyde mixte  $U_{1-y}Pu_yO_{2\pm x}$  (Cat 1990; Philipponneau 1993). En revanche, le domaine de validité de cette loi n'a été établi que pour des concentrations atomiques en Pu comprises entre 0 et 30%.

$$x = \frac{a - 5,470 + 0,074y}{0,32} \quad (\text{Philipponneau 1993}) \quad (\text{II.2})$$

Une autre méthode de caractérisation de l'écart à la stœchiométrie des oxydes mixtes  $U_{1-y}Pu_yO_{2\pm x}$  est liée à la détermination du rapport O/M par thermogravimétrie (McNeilly and Chikalla 1971). Cependant, le mode opératoire employé au laboratoire est limité aux oxydes mixtes de concentrations atomiques en Pu inférieures à 30%. Il a été décidé de ne pas employer cette méthode de caractérisation. En revanche, la valeur du rapport O/M a été déduite du paramètre de maille à partir de l'équation (II.2) et comparée à celles calculées à partir des modèles thermodynamiques de Lindemer et Besmann, et de la FUELBASE (**Tableau 20**). Des calculs similaires ont également été réalisés sur les échantillons du lot précédent pour des durées de frittage de 4 h.

Condition de frittage	Composition	Paramètre de maille (Å)	Rapport O/M DRX	Rapport O/M Lindemer et Besmann	Rapport O/M FUELBASE
1700°C/4 h -426 ± 1 kJ.mol <sup>-1</sup>	U <sub>0,55</sub> Pu <sub>0,45</sub> O <sub>2-x</sub>	5,440 (1)	1,989 (3)	1,951 (1)	1,927 (1)
1693°C/24 h -423 ± 1 kJ.mol <sup>-1</sup>	U <sub>0,55</sub> Pu <sub>0,45</sub> O <sub>2-x</sub>	5,439 (1)	1,992 (3)	1,955 (1)	1,932 (1)

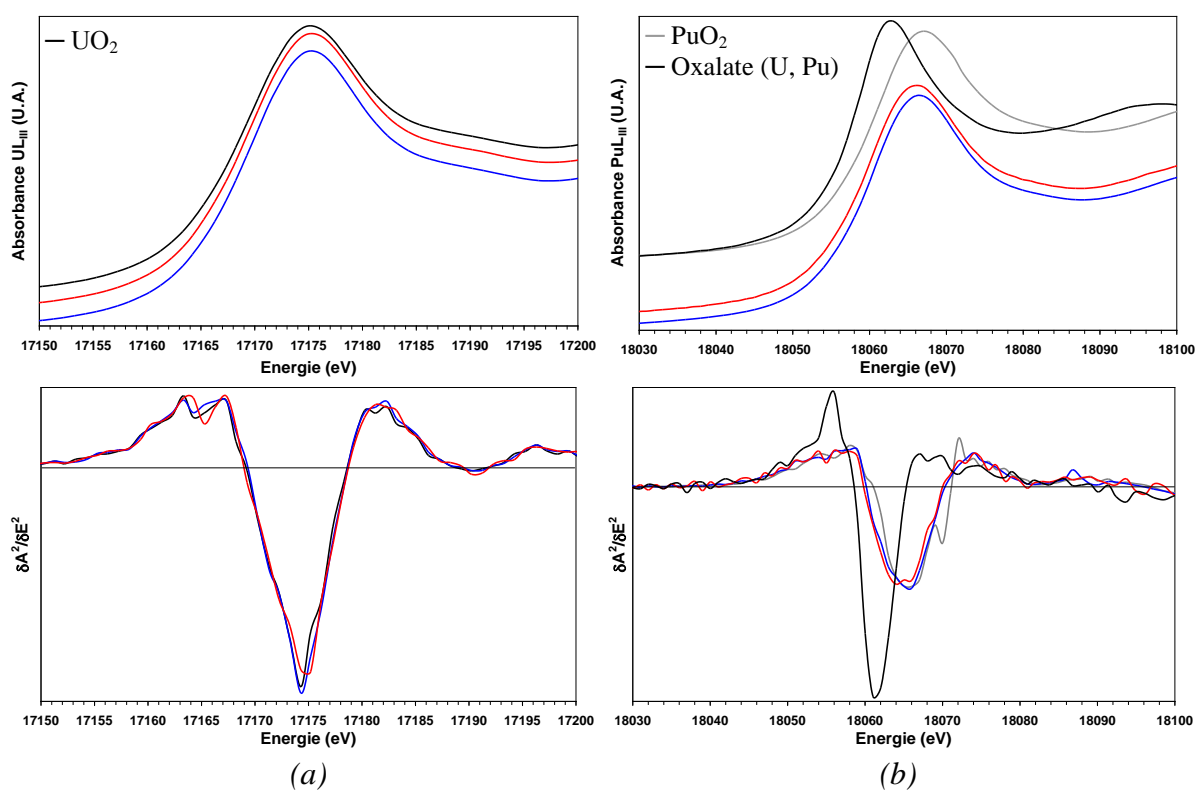
**Tableau 20** : Valeurs des rapports O/M des céramiques frittées 4 h et 24 h, déterminées par la loi de Philipponneau et par les modèles thermodynamiques de Lindemer et Besmann et de la FUELBASE. Les valeurs entre parenthèses correspondent à l'incertitude sur le dernier chiffre.

On constate que les rapports O/M déterminés par la loi de Philipponneau sont différents de ceux calculés par les différents modèles thermodynamiques.

En raison de sa grande sélectivité chimique, la spectroscopie d'absorption des rayons X (XAFS) permet notamment de déterminer les degrés d'oxydation des cations, leur fraction molaire et ainsi les rapports O/M (XANES). Cette technique de caractérisation, dans la région de l'EXAFS, permet également de sonder l'environnement local autour de l'élément absorbeur dans une sphère d'environ 6 Å, et donc de connaître plus particulièrement les distances interatomiques et la coordinence des cations (Bunker 2010). Dans ce contexte, des expériences de Spectroscopie d'absorption des rayons X ont été réalisées à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) de Grenoble selon les conditions expérimentales décrites en Annexe 1.

## IV.2.1. Détermination du degré d'oxydation et des fractions molaires

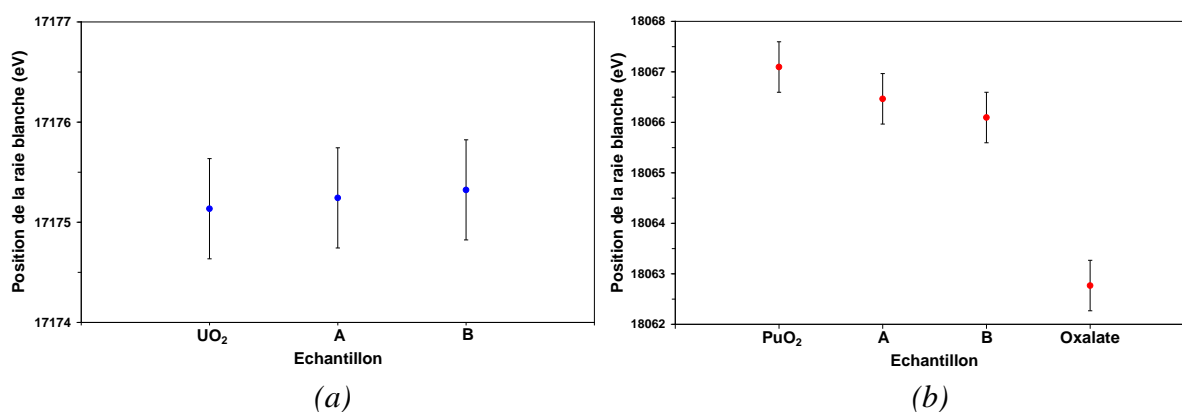
Les spectres XANES des deux oxydes mixtes frittés 4 h et 24 h, collectés au seuil U L<sub>III</sub> et Pu L<sub>III</sub> ainsi que les dérivées secondes correspondantes sont reportés à la **Figure 61**. Les positions des points d'inflexion et de la raie blanche sont données dans le **Tableau 21** ainsi que celles des composés de référence UO<sub>2</sub> pour l'U<sup>+IV</sup>, PuO<sub>2</sub> pour le Pu<sup>+IV</sup> et un oxalate mixte ( $(U_{0,90}^{+IV}Pu_{0,10}^{+III})(C_2O_4)_5,6H_2O$ ) pour le Pu<sup>+III</sup>. Comme le montre la **Figure 62**, aucun décalage de la raie blanche et du point d'inflexion n'est observé au seuil U L<sub>III</sub> par rapport à l'UO<sub>2</sub>. Le degré d'oxydation de l'U est donc le même pour les deux échantillons et est égal à (+IV) pour les potentiels d'oxygène considérés. Néanmoins, un décalage de la raie blanche et du point d'inflexion vers les énergies moins élevées est mis en évidence au seuil Pu L<sub>III</sub>. Cela signifie que les degrés d'oxydation du Pu sont compris entre ceux de PuO<sub>2</sub> et de l'oxalate et donc que le Pu a une valence mixte Pu<sup>+IV</sup>/Pu<sup>+III</sup> pour les deux échantillons étudiés.



**Figure 61** : Spectres XANES et leurs dérivées secondes au seuil (a) U L<sub>III</sub> et (b) Pu L<sub>III</sub> des céramiques U<sub>0,55</sub>Pu<sub>0,45</sub>O<sub>2-x</sub> frittées (—) 4 h à un potentiel d'oxygène de  $-426 \pm 1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  et (—) 24 h à un potentiel d'oxygène de  $-423 \pm 1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

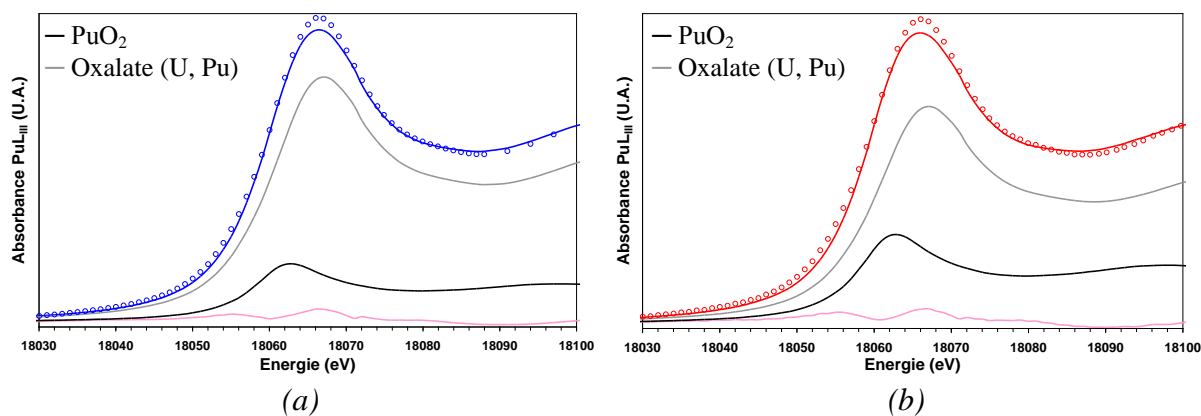
Condition de frittage	Composition	Seuil U L <sub>III</sub>		Seuil Pu L <sub>III</sub>	
		Point d'inflexion (eV)	Raie blanche (eV)	Point d'inflexion (eV)	Raie blanche (eV)
<b>A</b> 1700°C/4 h -426 ± 1 kJ.mol <sup>-1</sup>	U <sub>0,55</sub> Pu <sub>0,45</sub> O <sub>2-x</sub>	17169,8 (5)	17175,2 (5)	18060,8 (5)	18066,5 (5)
<b>B</b> 1693°C/24 h -423 ± 1 kJ.mol <sup>-1</sup>	U <sub>0,55</sub> Pu <sub>0,45</sub> O <sub>2-x</sub>	17169,4 (5)	17175,3 (5)	18060,6 (5)	18066,1 (5)
<b>Composé de référence</b>	UO <sub>2</sub>	17169,6 (5)	17175,1 (5)	-	-
<b>Composé de référence</b>	PuO <sub>2</sub>	-	-	18061,4 (5)	18067,1 (5)
<b>Composé de référence</b>	(U <sub>0,90</sub> <sup>+IV</sup> Pu <sub>0,10</sub> <sup>+III</sup> ) <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>5</sub> .6H <sub>2</sub> O	-	-	18059,1 (5)	18062,8 (5)

**Tableau 21** : Positions du point d'inflexion et de la raie blanche des spectres XANES présentés à la **Figure 61**.



**Figure 62** : Position de la raie blanche des composés de référence et des céramiques frittées U<sub>0,55</sub>Pu<sub>0,45</sub>O<sub>2-x</sub> au seuil (a) U L<sub>III</sub> et (b) Pu L<sub>III</sub>.

Les fractions molaires des différentes espèces cationiques ont été déterminées par combinaison linéaire des courbes d'absorption des composés de référence. La **Figure 63** présente les points expérimentaux et les points ajustés par combinaison linéaire des composés de PuO<sub>2</sub> et de l'oxalate au seuil Pu L<sub>III</sub>. Comme le montre la **Figure 63** et le **Tableau 22**, il y a un très bon accord entre les points expérimentaux et les données modélisées, ce qui justifie la validité des fractions molaires déterminées (**Tableau 23**). Les valeurs des rapports O/M ont été calculées à partir de ces fractions molaires et sont présentées également dans le **Tableau 23**. On note que le rapport O/M de l'échantillon fritté 24 h est inférieur à celui fritté 4 h contrairement à ce qu'indiquent les données thermodynamiques (**Tableau 20**).



**Figure 63** : Combinaison linéaire des composés de référence  $\text{PuO}_2$  et oxalate du spectre XANES des céramiques frittées  $\text{U}_{0,55}\text{Pu}_{0,45}\text{O}_{2-x}$  (a) 4 h et (b) 24 h ( $\circ$  : points expérimentaux ; — : ajustement)

	Condition de frittage	Composition	Facteur R	$\chi^2$
A	1700°C/4 h/-426 ± 1 kJ.mol <sup>-1</sup>	$\text{U}_{0,55}\text{Pu}_{0,45}\text{O}_{2-x}$	5.10 <sup>-3</sup>	1.10 <sup>-3</sup>
B	1693°C/24 h/-423 ± 1 kJ.mol <sup>-1</sup>	$\text{U}_{0,55}\text{Pu}_{0,45}\text{O}_{2-x}$	7.10 <sup>-3</sup>	1.10 <sup>-3</sup>

**Tableau 22** : Facteurs R et  $\chi^2$  des combinaisons linéaires de la Figure 63.

Condition de frittage	Composition	Fraction molaire (%)			
		U <sup>+IV</sup>	Pu <sup>+IV</sup>	Pu <sup>+III</sup>	O/M
A 1700°C/4 h/-426 ± 1 kJ.mol <sup>-1</sup>	$\text{U}_{0,55}\text{Pu}_{0,45}\text{O}_{2-x}$	100	86,4 ± 1,1	13,6 ± 1,1	1,969 ± 0,002
B 1693°C/24 h/-423 ± 1 kJ.mol <sup>-1</sup>	$\text{U}_{0,55}\text{Pu}_{0,45}\text{O}_{2-x}$	100	78,6 ± 1,3	21,4 ± 1,3	1,951 ± 0,003

**Tableau 23** : Fractions molaires d'U<sup>+IV</sup>, Pu<sup>+IV</sup> et Pu<sup>+III</sup> et rapports O/M des céramiques frittées  $\text{U}_{0,55}\text{Pu}_{0,45}\text{O}_{2-x}$ .

Le **Tableau 24** résume les différentes valeurs des rapports O/M des deux échantillons, déterminées à partir de la loi de Philipponeau, des spectres XANES et des deux modèles thermodynamiques (Lindemer et Besmann et la FUELBASE).

Condition de frittage	Composition	Rapport O/M DRX	Rapport O/M XANES	Rapport O/M Lindemer et Besmann	Rapport O/M FUELBASE
1700°C/4 h/-426 ± 1 kJ.mol <sup>-1</sup>	$\text{U}_{0,55}\text{Pu}_{0,45}\text{O}_{2-x}$	1,989 (3)	1,969 (2)	1,951 (1)	1,927 (1)
1693°C/24 h/-423 ± 1 kJ.mol <sup>-1</sup>	$\text{U}_{0,55}\text{Pu}_{0,45}\text{O}_{2-x}$	1,992 (3)	1,951 (3)	1,955 (1)	1,932 (1)

**Tableau 24** : Valeurs des rapports O/M des céramiques frittées  $\text{U}_{0,55}\text{Pu}_{0,45}\text{O}_{2-x}$  4 h et 24 h déterminées par la loi de Philipponeau, par XANES et par les modèles thermodynamiques de Lindemer et Besmann et de la FUELBASE.

On peut noter que les valeurs des rapports O/M déterminées par DRX (loi de Philipponeau) sont nettement supérieures à celles déterminées par les autres méthodes. Ce résultat indique que la loi de Philipponeau n'est pas applicable pour un oxyde mixte de concentration en Pu égale à 45% at..



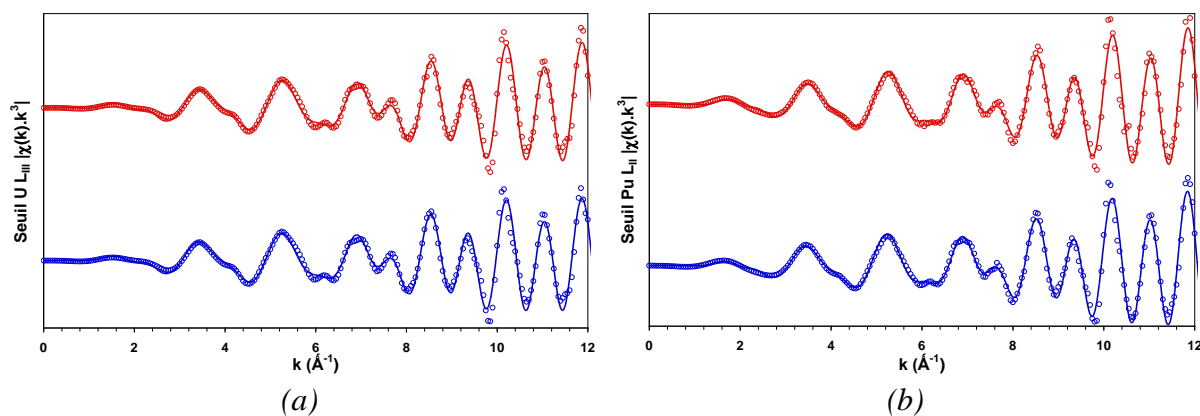
On remarque que la valeur du rapport O/M déterminée par XANES de l'échantillon fritté 24 h est en bon accord avec le modèle de Lindemer et Besmann. Pour ce qui concerne l'échantillon fritté 4 h, la valeur élevée du rapport O/M déterminée par XANES pourrait avoir deux origines :

- la première serait liée au temps de séjour de l'échantillon dans le four après la fin du traitement thermique. Celui-ci est resté 48 h dans le four de frittage avec un balayage d'Ar – 5% H<sub>2</sub> humidifié qui a pu l'oxyder légèrement. En effet, récemment, il a été constaté au laboratoire que le rapport O/M d'oxydes mixtes sous-stœchiométriques, même conservés en boîte-à-gants sous balayage d'azote (soit pour une concentration en vapeur d'eau inférieure à 50 ppm), avaient tendance à s'oxyder, et ce d'autant plus vite que leur concentration en Pu est élevée (Truphemus 2012) ;
- la deuxième serait liée à la cinétique d'équilibre du rapport O/M. L'échantillon fritté 4 h ne serait pas à l'équilibre thermodynamique.

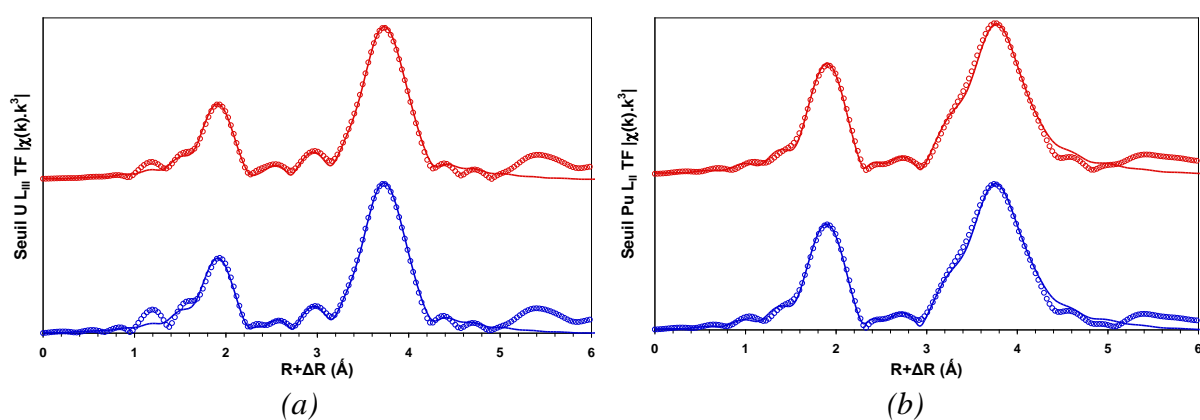
De manière générale il apparaît des écarts entre les données expérimentales et les calculs thermodynamiques. On peut supposer que les données expérimentales sont fiables du fait du contrôle rigoureux des conditions expérimentales appliquées. En revanche, l'ajustement de ces modèles aux fortes teneurs en Pu souffre d'un manque de données expérimentales, ce qui peut conduire à des valeurs imprécises. Les points expérimentaux obtenus dans cette étude pourraient constituer un jeu de données expérimentales utile à l'ajustement de ces modèles. L'alimentation permanente de la base de données de la FUELBASE par des valeurs expérimentales récentes et fiabilisées, ainsi que les résultats obtenus dans le chapitre IV nous conduisent à choisir ce modèle pour la suite de notre étude.

#### IV.2.2. Exploitation des spectres EXAFS

Les spectres EXAFS des deux oxydes mixtes frittés 4 h et 24 h aux seuils U L<sub>III</sub> et Pu L<sub>II</sub> et leur transformées de Fourier sont présentés aux **Figure 64** et **Figure 65**. Pour chaque cation, deux pics intenses sur la **Figure 65** sont observés. Ceci est cohérent avec une structure cristalline de symétrie cubique à faces centrées. Le premier pic à 1,9 Å correspond à la première sphère de coordination métal-oxygène tandis que le deuxième à 3,8 Å équivaut à la deuxième sphère de coordination métal-métal. Les spectres ont été ajustés et les caractéristiques cristallographiques calculées en supposant que les échantillons sont des solutions solides de structure fluorine. Pour chacun des deux seuils, aucune distance supplémentaire de type métal-métal ou métal-oxygène n'a été ajoutée pour améliorer l'ajustement des données expérimentales. Les facteurs R (facteurs de corrélation) reportés dans le **Tableau 25** montrent qu'il y a un très bon accord entre les données expérimentales et ajustées. De plus, les valeurs de DeIE0 très inférieures à 10 eV indiquent que le modèle structural utilisé en fichier d'entrée dans le programme de simulation FEFF est valide. Enfin, la robustesse du modèle utilisé est validée par sa capacité à ajuster correctement les données en k<sup>1</sup>, k<sup>2</sup> et k<sup>3</sup>. Les résultats d'EXAFS montrent bien que le frittage réactif du mélange de poudre UO<sub>2</sub> – 45% PuO<sub>2</sub> dans les atmosphères considérées, conduit à des solutions solides U<sub>0,55</sub>Pu<sub>0,45</sub>O<sub>2-x</sub> pures de type fluorine.



**Figure 64** : Spectres EXAFS aux seuils (a) U L<sub>III</sub> et (b) Pu L<sub>II</sub> des céramiques U<sub>0,55</sub>Pu<sub>0,45</sub>O<sub>2-x</sub> frittées (—) 4 h à un potentiel d'oxygène de  $-426 \pm 1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  et (—) 24 h à un potentiel d'oxygène de  $-423 \pm 1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (○ : données expérimentales ; — : données ajustées).



**Figure 65** : Transformées de Fourier des spectres EXAFS aux seuils (a) U L<sub>III</sub> et (b) Pu L<sub>II</sub> des céramiques U<sub>0,55</sub>Pu<sub>0,45</sub>O<sub>2-x</sub> frittées (—) 4 h à un potentiel d'oxygène de  $-426 \pm 1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  et (—) 24 h à un potentiel d'oxygène de  $-423 \pm 1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (○ : données expérimentales ; — : données ajustées).

Comme le montre le **Tableau 25** les résultats obtenus pour les céramiques frittées 4 h et 24 h sont identiques. La valeur un peu plus élevée du rapport O/M de la céramique frittée 4 h n'a donc pas d'impact sur l'environnement local des cations. On constate que les premières et deuxièmes distances Pu-O et U-O sont légèrement inférieures à celles calculées par DRX. L'analyse des spectres EXAFS d'oxyde mixte stœchiométrique U<sub>0,55</sub>Pu<sub>0,45</sub>O<sub>2</sub> donne les mêmes valeurs de distances Pu-O et U-O que celles obtenues dans notre étude. Ceci vient confirmer que la valeur du rapport O/M n'a pas d'influence sur l'environnement local des cations. Les valeurs légèrement plus basses des distances M-O (avec M = U ou Pu) par rapports à celles déterminées par DRX seraient liées aux incertitudes expérimentales qui ne sont pas prises en compte dans l'ajustement des données. Les distances Pu-M sont supérieures aux distances U-M et leur combinaison linéaire donne une valeur exactement égale à la valeur déterminée à partir du paramètre de maille pour chacun des échantillons.

Echantillon	Seuil	Couche	R (Å)	N	$\sigma^2$ (Å <sup>2</sup> )	Facteur R	DelE0 (eV)	R (Å) calculé par DRX
U <sub>0,55</sub> Pu <sub>0,45</sub> O <sub>2-x</sub> 1700°C 4 h -426 ± 1 kJ.mol <sup>-1</sup>	Pu	O	2,34 (1)	7,9 (5)	0,004 (1)	0,006	-1,1 (1)	2,356 (1)
		Pu et U	3,850 (5)	11,6 (5)	0,002 (1)			3,847 (1)
		O	4,46 (2)	24 (2)	0,006 (1)			4,511 (1)
	U	O	2,35 (1)	8,1 (5)	0,004 (1)	0,004	1,7 (1)	2,356 (1)
		Pu et U	3,844 (5)	11,6 (5)	0,002 (1)			3,847 (1)
		O	4,49 (2)	24 (2)	0,006 (1)			4,511 (1)
U <sub>0,55</sub> Pu <sub>0,45</sub> O <sub>2-x</sub> 1693°C 24 h -423 ± 1 kJ.mol <sup>-1</sup>	Pu	O	2,34 (1)	8,0 (5)	0,004 (1)	0,007	0 (1)	2,355 (1)
		Pu et U	3,850 (5)	11,7 (5)	0,002 (1)			3,846 (1)
		O	4,46 (2)	24 (2)	0,006 (1)			4,510 (1)
	U	O	2,35 (1)	8,1 (5)	0,004 (1)	0,004	1,9 (1)	2,356 (1)
		Pu et U	3,844 (5)	11,7 (5)	0,002 (1)			3,847 (1)
		O	4,49 (2)	24 (2)	0,005 (1)			4,511 (1)

**Tableau 25** : Caractéristiques cristallographiques déterminées par l'ajustement des spectres d'EXAFS collectés aux seuils U L<sub>III</sub> et Pu L<sub>II</sub> ( $\sigma^2$  : facteur de Debye-Waller, DelE0 : décalage en énergie entre les spectres expérimentaux et les données ajustées).

La présence de Pu<sup>+III</sup>, mise en évidence par les spectres XANES, implique la présence de lacunes en oxygène afin de respecter l'électroneutralité dans le composé  $U_{1-y}^{+IV} Pu_{y*z}^{+IV} Pu_{y*(1-z)}^{+III} O_{2-x}^{-II}$ . Or, on note que les coordinences calculées pour la première sphère de coordination M-O sont inchangées (environ égale à 8) par rapport à un composé stœchiométrique  $U_{1-y}^{+IV} Pu_y^{+IV} O_{2-x}^{-II}$ . Ce résultat indiquerait la présence d'amas de lacunes réparties de manière non aléatoire dans les oxydes mixtes U<sub>0,55</sub>Pu<sub>0,45</sub>O<sub>2-x</sub> susceptibles de former des clusters de type  $[Pu^{+III} - V_O^{\bullet\bullet} - Pu^{+III}]$  dans le domaine de sous-stœchiométrie étudié. Par ailleurs, on relève que compte tenu de l'incertitude des calculs des coordinences par EXAFS ( $\pm 0,5$ ), la présence de lacunes réparties de manière statistique dans la structure ne peut pas être mise en évidence. En effet, il peut être estimé que dans une solution solide de structure fluorine  $U_{1-y}^{+IV} Pu_{y*z}^{+IV} Pu_{y*(1-z)}^{+III} O_{2-x}^{-II}$  il y a respectivement 7,9 et 7,8 atomes d'oxygène dans la maille des céramiques frittées pendant 4 h (O/M=1,969) et 24 h (O/M=1,951).

Le calcul du nombre de voisins dans la deuxième sphère de coordination M-M ne met pas en évidence la présence d'atome de plutonium en position interstitielle. Ce résultat pourrait indiquer soit l'absence d'interstitiels métalliques, soit leur répartition non aléatoire dans la structure. De plus, l'ajustement des spectres EXAFS à partir d'une seule distance M-M infirme la présence de Pu<sup>+III</sup> en coordinence 6.

Les faibles valeurs des facteurs de Debye-Waller indiquent l'absence de désordre dans les oxydes mixtes étudiés. Ces résultats viennent confirmer la possibilité d'une répartition non

aléatoire de clusters du type  $[Pu^{+III} - V_o^{\bullet\bullet} - Pu^{+III}]$  et/ou d'interstitiels métalliques, dans les oxydes mixtes  $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$  pour un rapport O/M compris entre 1,951 et 2,000. On rappelle qu'il est admis que ces clusters se forment dans des oxydes mixtes sous-stœchiométriques (Manes and Manes-Pozzi 1976; Matzke 1987). Des analyses par diffraction de neutrons permettraient de conclure.

## CHAPITRE III

# ETUDE DE L'AUTODIFFUSION DU $^{242}\text{Pu}$ DANS $\text{U}_{0,55}\text{Pu}_{0,45}\text{O}_{2-x}$



Ce chapitre vise à déterminer les données cinétiques (constante de diffusion, énergie d'activation) pour l'autodiffusion du Pu dans  $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$  dans le domaine de températures 1472-1697°C pour un seul potentiel d'oxygène égal à -395 kJ.mol<sup>-1</sup>. Ces conditions expérimentales sont très proches de celles préconisées par l'industriel pour le frittage du MOX.

L'autodiffusion d'une espèce A dans un matériau AB, où A et B occupent deux sous réseaux cristallins différents, s'étudie généralement par le dépôt d'une couche mince sur AB d'un isotope de l'espèce A qui est absent ou en faible quantité dans AB (Philibert 1981). Afin d'étudier l'autodiffusion du plutonium dans  $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$ , l'isotope <sup>242</sup>Pu a été choisi au regard de la composition isotopique de la poudre d'oxyde de plutonium utilisée (**Tableau 26**) et du fait de l'indisponibilité de l'isotope <sup>238</sup>Pu.

La caractérisation de la diffusion peut se faire suivant différentes techniques énumérées au chapitre I (*i.e.* mesure de la diminution de l'activité de surface, méthode destructive par sectionnement et mesure de l'activité, mesure de la perte d'énergie alpha). Cependant, depuis quelques années, la Spectrométrie de Masse des Ions Secondaires (SIMS) est apparue comme une technique prometteuse pour étudier les processus de diffusion dans les céramiques. En effet, elle permet la détection d'une espèce chimique avec un seuil de concentration de l'ordre du ppb et peut donner lieu à des résolutions en profondeur de l'ordre du nanomètre (van der Heide 2004). Cette technique de caractérisation est donc idéale pour l'acquisition de profils de diffusion d'isotopes présents en faible quantité en fonction de distances de pénétration qui peuvent être très faibles comme c'est le cas pour l'autodiffusion de l'uranium ou du plutonium. Il est donc apparu intéressant d'utiliser cette méthode d'autant plus qu'un SIMS nucléarisé est disponible au CEA Cadarache pour étudier les matériaux radioactifs (Rasser, Desgranges *et al.* 2003).

Après avoir décrit le protocole de préparation des substrats pour l'autodiffusion, des essais de qualification de l'analyse SIMS sur un oxyde mixte de référence  $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$  seront présentés (Noyau, Garcia *et al.* 2012). Enfin, les profils de diffusion acquis donneront accès aux coefficients d'autodiffusion en volume et aux joints de grains de l'isotope <sup>242</sup>Pu dans  $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$ .

## **I. Préparation des substrats pour les essais d'autodiffusion**

### **I.1. Préparation et caractérisation des substrats de $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$**

Les pastilles d'oxyde mixte  $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{1,951}$  utilisées ont été élaborées suivant le protocole décrit dans le chapitre II. Les concentrations en U et Pu et de leurs différents isotopes sont données dans le **Tableau 26**. La composition isotopique de la poudre de  $PuO_2$  déterminée par analyse chimique en 1995 a évolué du fait de la décroissance de l'isotope <sup>241</sup>Pu en <sup>241</sup>Am. Les valeurs indiquées ont été calculées à la date de la caractérisation par SIMS.

Elément	Pu					<sup>241</sup> Am	U	
Concentration (%at.)	44,62 ± 0,01					0,72	54,66 ± 0,01	
Isotopes	<sup>238</sup> Pu	<sup>239</sup> Pu	<sup>240</sup> Pu	<sup>241</sup> Pu	<sup>242</sup> Pu		<sup>235</sup> U	<sup>238</sup> U
Concentration (%at.)	0,059	35,37±0,01	8,29	0,61	0,28		0,14±0,01	54,52±0,01

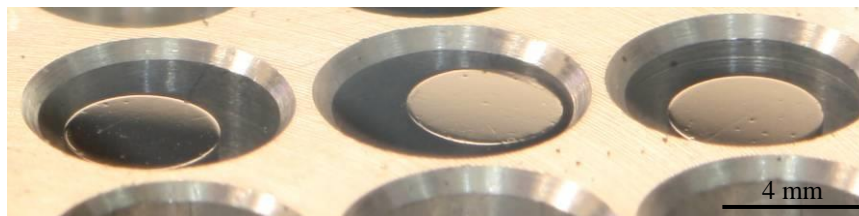
**Tableau 26** : Concentration isotopique des oxydes mixtes  $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$  à la date des caractérisations SIMS.

Afin d'étudier la diffusion d'un traceur dans un matériau, la préparation de la surface où sera déposée la couche mince de l'isotope considéré est primordiale. De plus, il est préférable d'éliminer la zone de surface de manière à réaliser les essais dans le cœur du matériau. Le protocole de polissage utilisé a permis d'éliminer environ 1 mm de matière. Les différentes étapes sont reportées dans le **Tableau 27**.

Polissage						
Drap (Marque Escil)	SiC 600		SiC 800		SiC 1200	
Temps (s)	15		30		60	
Finition						
Suspension diamantée polycristalline (µm) (Marque Buehler)	6	3	1	0,25	0,1	0,05
Drap (Marque Escil)	Magnet D1	Magnet B	Magnet V			
Temps (min)	4	5	6	7	8	10

**Tableau 27** : Récapitulatif des différentes étapes de polissage de la surface des oxydes mixtes  $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$ .

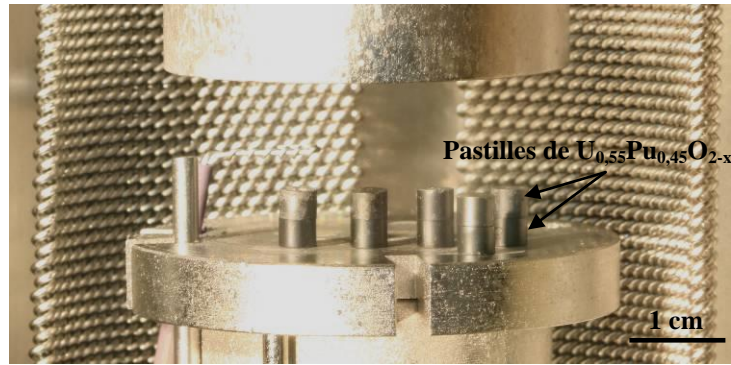
A l'issue de cette séquence de polissage, la rugosité déterminée par microscopie confocale à champ étendu (Annexe 1), est homogène sur toute la surface et est égale à  $22 \pm 5$  nm. Les pastilles polies sont présentées sur la **Figure 66**.



**Figure 66** : Pastilles d'oxyde mixte  $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{1,951}$  après polissage miroir.

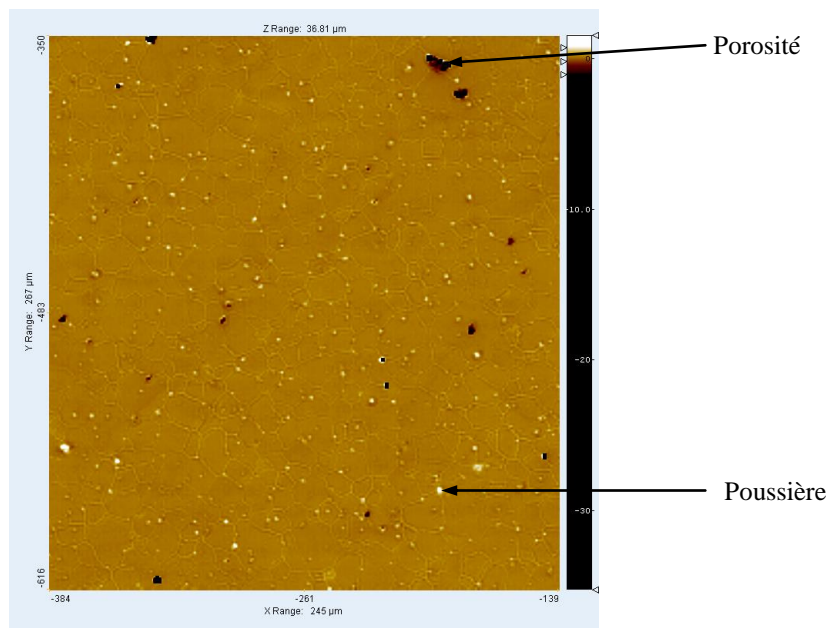
Afin d'éliminer les défauts de surface créés par le polissage pouvant affecter le processus de diffusion, les pastilles ont été pré-recuites à  $1480^{\circ}C$  pendant 20 heures sous balayage d'Ar – 5%  $H_2$  humidifié avec  $1798 \pm 34$  ppm de  $H_2O$ . Ces conditions de température et d'atmosphère correspondent à un potentiel d'oxygène de  $-397 \pm 1$  kJ.mol<sup>-1</sup>. Ce pré-recuit a aussi pour but de s'approcher des conditions de température et de pression partielle d'oxygène des recuits de diffusion. Afin d'éviter les phénomènes d'évaporation ou de sublimation non congruente des actinides en surface, susceptibles de créer des gradients de concentration surfacique, les pastilles du même matériau ont été disposées face polie contre face polie (**Figure 67**).





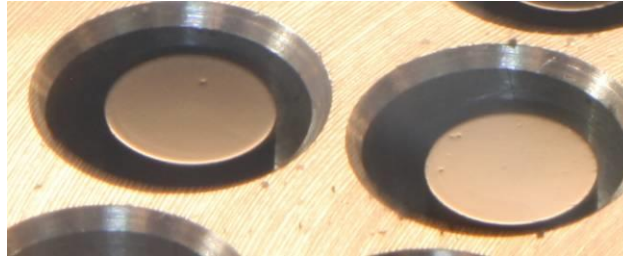
**Figure 67** : Disposition des pastilles de  $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$  dans le four pour le pré-recuit de polissage.

La rugosité des pastilles après le pré-recuit est essentiellement liée aux joints de grains révélés par le traitement thermique. Ceci a été démontré par microscopie confocale à champ étendu, en réalisant des analyses sur des zones contenant plusieurs grains à la surface de l'échantillon. La rugosité, mesurée sur de larges zones de l'échantillon est de  $47 \pm 10$  nm et est homogène sur toute la surface de l'échantillon. Cette valeur est la résultante de la rugosité liée aux joints de grains (déterminée par leur profondeur et égale à  $50 \pm 8$  nm) et de celle corrélée à la surface des grains (égale à  $16 \pm 1$  nm). La **Figure 68** donne une vue de la surface polie et recuite d'une pastille d'oxyde mixte.



**Figure 68** : Acquisition par microscopie confocale à champ étendu d'une surface de  $245 \times 267 \mu\text{m}^2$  de la surface d'une pastille de  $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$  polie et pré-recuite.

Malgré le traitement thermique, les pastilles présentent toujours un aspect miroir comme le montre la **Figure 69**.

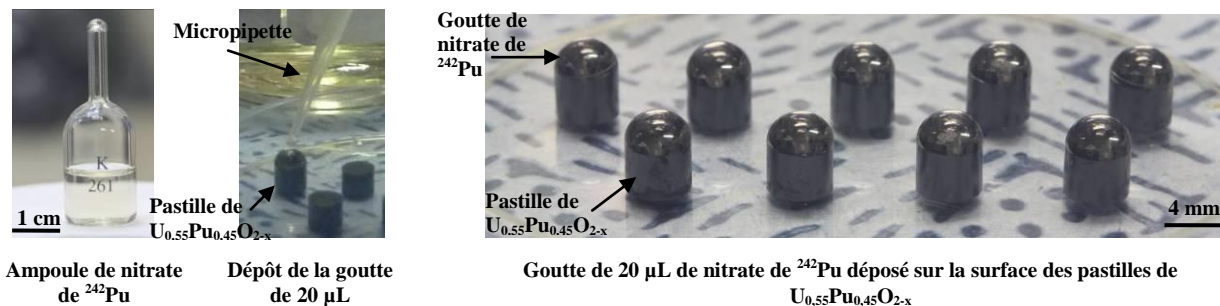


**Figure 69** : Pastilles de  $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$  après pré-recuit de polissage.

## I.2. Réalisation des dépôts minces de $^{242}Pu$

La solution isotopique de  $^{242}Pu$  provenant de la CETAMA<sup>1</sup> possède une concentration molaire de  $\frac{n(^{242}Pu)}{n(Pu_{tot})} = 98,5459 \pm 0,0052 \%$ .

Pour obtenir une épaisseur de la couche mince comprise entre 100 et 200 nm, il est nécessaire de déposer environ 20  $\mu L$  de la solution de nitrate de  $^{242}Pu$  à  $1 \text{ g.L}^{-1}$  sur la surface des pastilles. Une goutte de 20  $\mu L$  de cette solution a ainsi été déposée à l'aide d'une micropipette sur la surface polie et pré-recuite des oxydes mixtes (**Figure 70**).



**Figure 70** : Dépôt de la couche mince de  $^{242}Pu$  sur la surface des  $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$ .

Après séchage de la goutte de nitrate de  $^{242}Pu$  les pastilles ont été recuites à  $900^\circ C$  (rampe de montée  $1^\circ C/min$ , rampe de descente  $2^\circ C/min$ ) pendant 2 h sous balayage d'argon afin de procéder à la dénitruration de la couche mince (Taube 1964).

## I.3. Recuits de diffusion

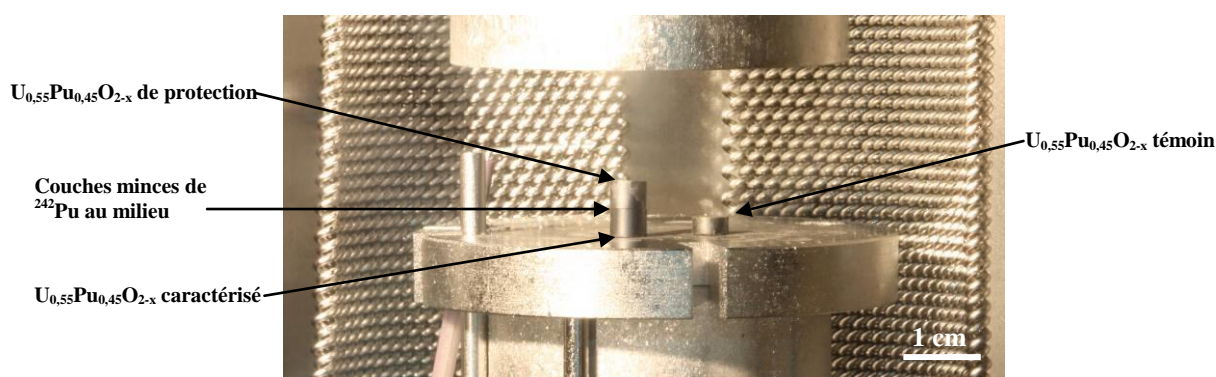
Quatre recuits de diffusion ont été réalisés entre  $1472^\circ C$  et  $1697^\circ C$  pour des durées variables sous balayage d'un mélange gazeux ( $Ar - 5\% H_2 - H_2O$ ). Pour cela, différents taux d'humidité ont été fixés afin d'obtenir le même potentiel d'oxygène à chaque température ( $-395 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ). Les rampes de montée et de descente en température sont égales à  $1200^\circ C/h$  de manière à éviter la diffusion de l'isotope traceur pendant l'établissement des conditions expérimentales (conditions regroupées dans le **Tableau 28**).

<sup>1</sup>  $n(^{238}Pu)/n(Pu)=0,25372 \pm 0,00017$  ;  $n(^{239}Pu)/n(Pu)=0,2655 \pm 0,0012$  ;  $n(^{240}Pu)/n(Pu)=0,56333 \pm 0,00026$  ;  $n(^{241}Pu)/n(Pu)=0,3350 \pm 0,0027$  ;  $n(^{242}Pu)/n(Pu)=98,5459 \pm 0,0052$  ;  $n(^{244}Pu)/n(Pu)=0,03775 \pm 0,00011$ .

Essai	Température de recuit (°C)	Quantité de H <sub>2</sub> O dans l'atmosphère Ar + 5% H <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O (ppm)	Potentiel d'oxygène (kJ.mol <sup>-1</sup> )	Temps du recuit (h)
1	1472 ± 1	1910 ± 56	-395 ± 1	150
2	1596 ± 1	1480 ± 42	-396 ± 1	117
3	1643 ± 1	1397 ± 78	-395 ± 2	86
4	1697 ± 1	1217 ± 40	-396 ± 1	50

**Tableau 28** : Conditions expérimentales des recuits de diffusion.

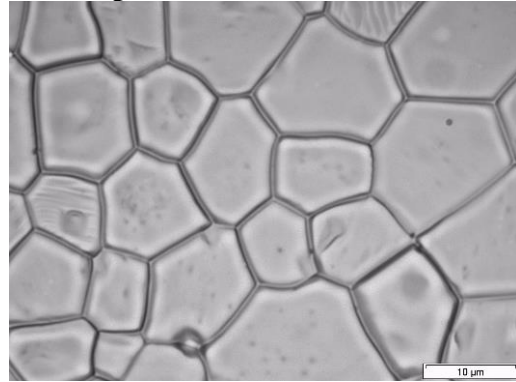
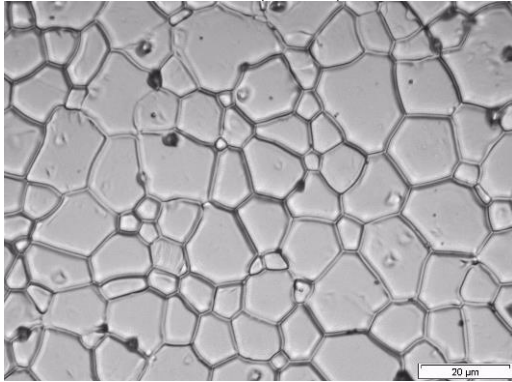
Afin de limiter autant que possible les phénomènes d'évaporation des éléments U et Pu, deux pastilles d'oxyde mixte recouvertes de la couche <sup>242</sup>Pu sont disposées de telle sorte que leur couche mince soit en contact (**Figure 71**). Une pastille témoin est également introduite afin de caractériser les éventuelles évolutions physico-chimiques associées au recuit thermique.



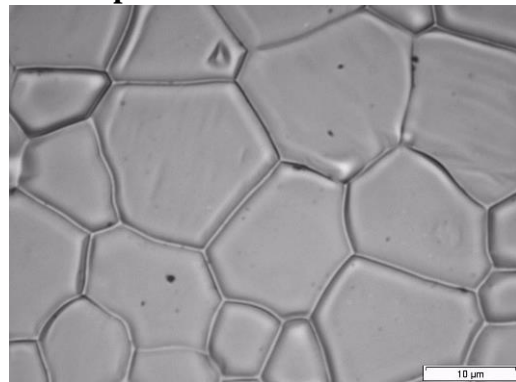
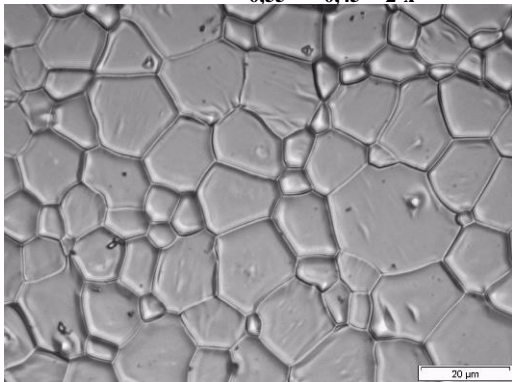
**Figure 71** : Disposition des pastilles de U<sub>0,55</sub>Pu<sub>0,45</sub>O<sub>2-x</sub> pour les recuits de diffusion.

Après les recuits de diffusion, on n'observe pas de collage entre les deux pastilles, ni de modification d'aspect ou de géométrie. Sur la **Figure 72** sont présentées les microstructures des surfaces des pastilles après recuit.

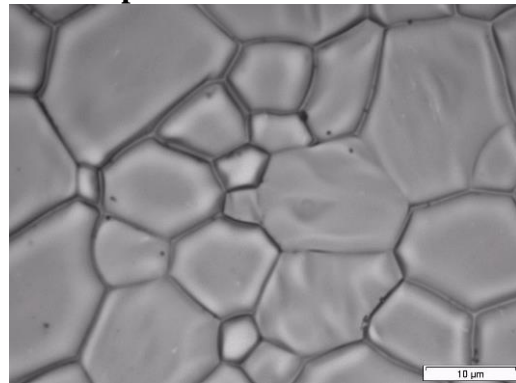
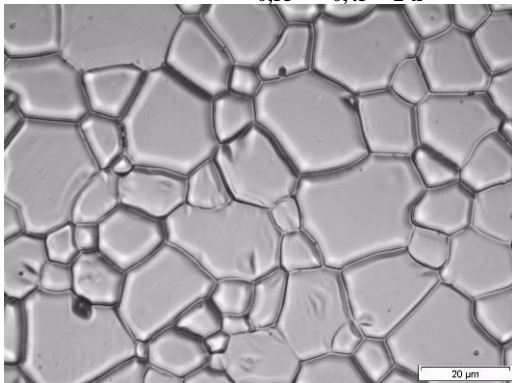
**$U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$  recuit à 1472°C pendant 150h**



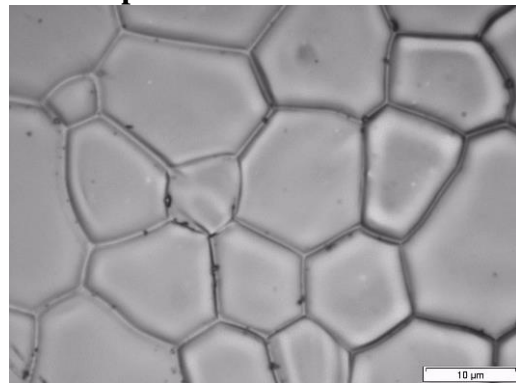
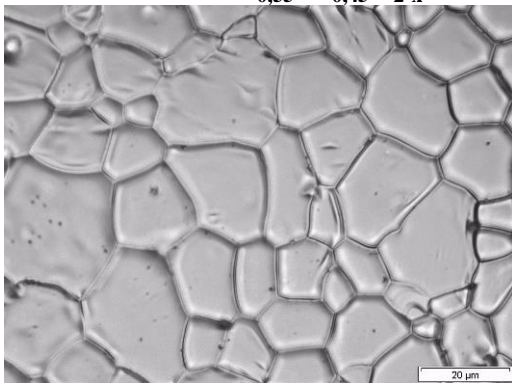
**$U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$  recuit à 1596°C pendant 117h**



**$U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$  recuit à 1643°C pendant 86h**



**$U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$  recuit à 1697°C pendant 50h**



**Figure 72** : Observations par microscopie optique de la surface des quatre échantillons revêtus et après les différents recuits de diffusion.

La comparaison des microstructures obtenues ne met pas en évidence une évolution significative de la taille des grains à l'issue des différents recuits de diffusion. En effet, la taille moyenne des grains reste comprise entre 10 et 12  $\mu\text{m}$  quelles que soient les conditions de traitement thermique (**Tableau 29**).

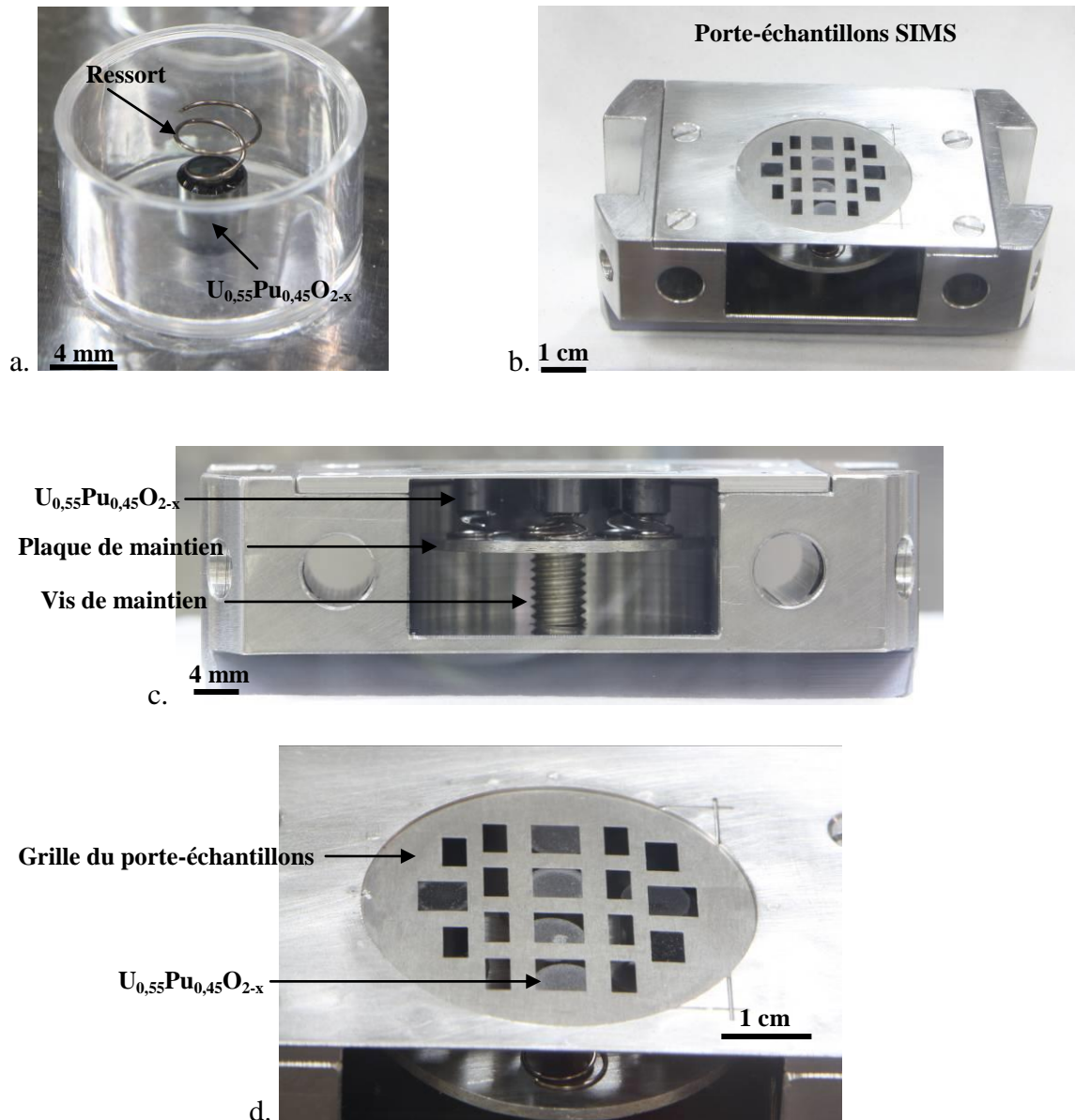
Température de recuit ( $^{\circ}\text{C}$ )	Témoins fritté	1472 $^{\circ}\text{C}$	1596 $^{\circ}\text{C}$	1643 $^{\circ}\text{C}$	1697 $^{\circ}\text{C}$
Taille de grain ( $\mu\text{m}$ )	10,4 $\pm$ 0,7	10,5 $\pm$ 0,5	10,5 $\pm$ 0,5	11,6 $\pm$ 1,0	10,3 $\pm$ 0,5

**Tableau 29** : Taille moyenne des grains des pastilles de  $\text{U}_{0,55}\text{Pu}_{0,45}\text{O}_{2-x}$  après recuit de diffusion.

## I.4. Mise en place des échantillons pour l'analyse SIMS

Afin de réaliser les profils en profondeur par SIMS, les pastilles sont disposées dans un porte-échantillons conçu spécifiquement pour nos échantillons de petite taille (**Figure 73b**). Cette opération est particulièrement délicate du fait de la taille des échantillons et de leur manipulation en boîte-à-gants. La surface des pastilles doit être plane par rapport à la grille du porte-échantillons et doit être maintenue contre celle-ci. Pour ce faire, des ressorts sont fixés au dos des pastilles à l'aide d'une résine époxy (**Figure 73a**). Les pastilles une fois introduites dans le porte-échantillons sont maintenues grâce à une plaque et une vis (**Figure 73c**).

Le porte-échantillons contient un échantillon de référence ayant subi les mêmes étapes de préparation sans dépôt de  $^{242}\text{Pu}$  (pour déterminer les conditions d'analyse SIMS), un échantillon ayant subi la même préparation jusqu'au recuit de diffusion (pour caractériser la couche mince déposée) et une seule pastille de chaque couple recuit (du fait de la géométrie particulière du porte-échantillons).

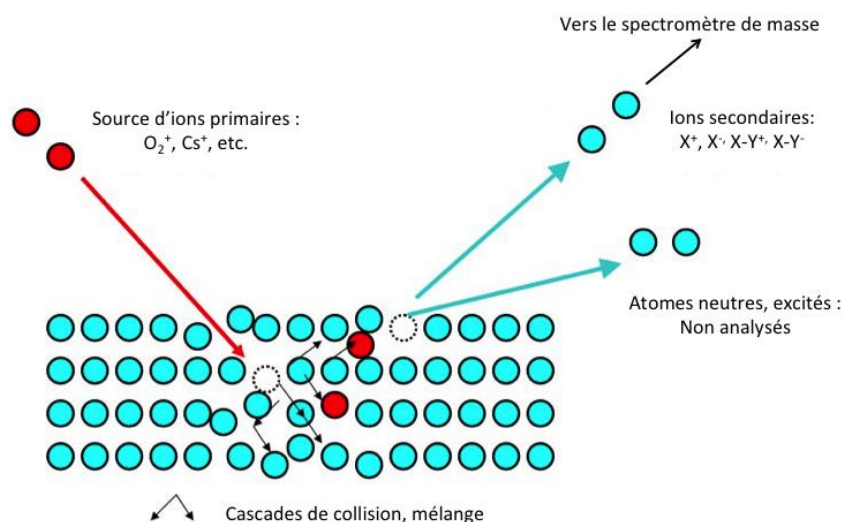


**Figure 73** : Porte-échantillons muni des pastilles de  $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$  pour la caractérisation par SIMS.

## II. Qualification de l'analyse SIMS sur un oxyde mixte $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$ de référence

### II.1. Généralités

Les profils en profondeur sont réalisés par un SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) CAMECA IMS 6f blindé. Il a été nucléarisé afin de pouvoir manipuler des échantillons radioactifs ainsi que des échantillons irradiés (Desgranges and Pasquet 2004). Cette technique d'analyse repose sur la détection par spectrométrie de masse d'ions mono ou poly-atomiques, appelés ions secondaires, générés par l'impact d'un faisceau énergétique d'ions, appelé faisceau d'ions primaires (**Figure 74**).



**Figure 74** : Représentation schématique du principe d'une analyse SIMS : arrachement des atomes à la surface d'un échantillon soumis à un faisceau d'ions primaires et détection des ions secondaires par un spectromètre de masse.

Plus précisément, sous l'effet de ce faisceau, des transitions électroniques peuvent se produire par effet tunnel des électrons de valence, par la production de core-holes et par la rupture de liaisons chimiques. Les ions secondaires sont ainsi créés par l'impulsion du faisceau d'ions primaires, soit par des cascades de collisions soit par le recul de la pulvérisation, et se forment au voisinage de la surface du substrat à la suite d'interactions électroniques entre les ions créés et le substrat (Yu 1991). Une fois formés, ces ions peuvent subir d'autres interactions avec le substrat avant d'être éjectés, conduisant à leur neutralisation ou à leur re-ionisation. Les interactions électroniques à l'origine de ces phénomènes varient selon le type d'ion et de substrat mis en jeu, ce qui implique que les intensités des signaux enregistrés par le spectromètre de masse soient très dépendantes de la matrice analysée (des variations de plusieurs ordres de grandeur sont possibles). On parle alors couramment d'*effet de matrice* ou d'*effet transitoire* selon que les variations de signaux se produisent dans le solide ou à l'extrême surface de celui-ci, *i.e.* au début de la pulvérisation (Yu 1991).

Les effets de matrice peuvent ainsi être mis à profit afin d'améliorer les limites de détection de nombreux éléments en modifiant leur chimie de surface. En effet, les variations de composition de la surface entraînent une variation des rendements d'ionisation et donc une variation des intensités des signaux. Ainsi, un faisceau d'ions primaires électro-négatifs permet d'accroître les rendements d'ionisation d'ions secondaires électro-positifs et un faisceau d'ions primaires électro-positifs permet d'accroître les rendements d'ionisation d'ions secondaires électro-négatifs. C'est pourquoi ce sont les sources d'ions primaires  $O_2^+$  et  $Cs^+$  qui sont les plus utilisées du fait de leur activité chimique.

La zone pulvérisée à la surface des échantillons donne lieu à un cratère d'aire égale à environ  $150 \times 150 \mu m^2$  et les ions secondaires sont collectés vers le spectromètre de masse dans une zone de  $60 \mu m$  de diamètre au centre de ce cratère afin de limiter les effets de bord de cratère. La détermination de la profondeur des cratères ainsi formés est obtenue par microscopie confocale à champ étendu dans une région circulaire de  $60 \mu m$  au centre des cratères.

La technique d'analyse SIMS a déjà été largement utilisée sur des matrices de  $\text{UO}_2$  et notamment pour déterminer les coefficients d'autodiffusion de l'oxygène et de l'uranium dans  $\text{UO}_2$  (Sabioni, Ferraz *et al.* 1998; Sabioni, Ferraz *et al.* 2000) ou les coefficients de diffusion de l'iode dans  $\text{UO}_2$  (Saidy, Hocking *et al.* 2008). Cependant, elle n'a jamais été utilisée sur des oxydes mixtes  $\text{U}_{0,55}\text{Pu}_{0,45}\text{O}_{2\pm x}$ . Ainsi, afin de déterminer des conditions d'analyses optimales, la qualification s'est faite sur un échantillon d'oxyde mixte  $\text{U}_{0,55}\text{Pu}_{0,45}\text{O}_{2\pm x}$  de référence ayant subi les mêmes étapes de préparation que les oxydes mixtes recuits mais sans dépôt mince de  $^{242}\text{Pu}$ .

## II.2. Détermination des conditions d'analyse SIMS

Les profils en profondeur ont été établis pour les masses atomiques suivantes : 235 ( $^{235}\text{U}$ ), 238 ( $^{238}\text{U}$  et  $^{238}\text{Pu}$ ), 239 ( $^{239}\text{Pu}$ ), 240 ( $^{240}\text{Pu}$ ), 241 ( $^{241}\text{Pu}$  et  $^{241}\text{Am}$ ), 242 ( $^{242}\text{Pu}$ ) et 16 ( $^{16}\text{O}$ ). Les ions secondaires formés pour chaque espèce cationique étant électropositifs, une source d'ions primaires oxygène ( $\text{O}_2^+$ ) est préconisée. Pour conforter ce choix, des essais ont également été réalisés avec une source d'ions primaires césium ( $\text{Cs}^+$ ).

Des interférences causées par des ions moléculaires peuvent affecter les signaux des isotopes analysés. En effet, l'hydrogène peut se combiner avec les isotopes de U et Pu et affecter l'analyse. Afin d'éliminer ces interférences, travailler avec une résolution en masse élevée est idéal. Cependant, la résolution en masse du spectromètre ( $\frac{m}{\Delta m} = 40000$  : données constructeur et 25000 en pratique) ne permet pas de séparer des espèces ayant des masses atomiques aussi proches. Par exemple, pour séparer la masse de l'isotope  $^{239}\text{Pu}$  de la masse de l'ion moléculaire  $^{238}\text{Pu}+^1\text{H}$ , il faut une résolution en masse de  $\frac{m_{^{239}\text{Pu}}}{(m_{^{238}\text{Pu}} + m_{^1\text{H}}) - m_{^{239}\text{Pu}}} = 44796$ .

Les résolutions en masse nécessaires pour séparer les isotopes des ions moléculaires interférant sont regroupées dans le **Tableau 30**.

Isotopes que l'on veut détecter	Interférence	Résolution nécessaire à leur séparation (m/Δm)
$^{239}\text{Pu}$	$^{238}\text{U}+^1\text{H}$	36414
	$^{238}\text{Pu}+^1\text{H}$	44796
$^{240}\text{Pu}$	$^{239}\text{Pu}+^1\text{H}$	38165
$^{241}\text{Pu}$	$^{240}\text{Pu}+^1\text{H}$	49175
$^{241}\text{Am}$	$^{240}\text{Pu}+^1\text{H}$	48952
$^{242}\text{Pu}$	$^{241}\text{Pu}+^1\text{H}$	40017
	$^{241}\text{Am}+^1\text{H}$	40166

**Tableau 30** : Résolutions en masse nécessaire pour séparer les différentes interférences.

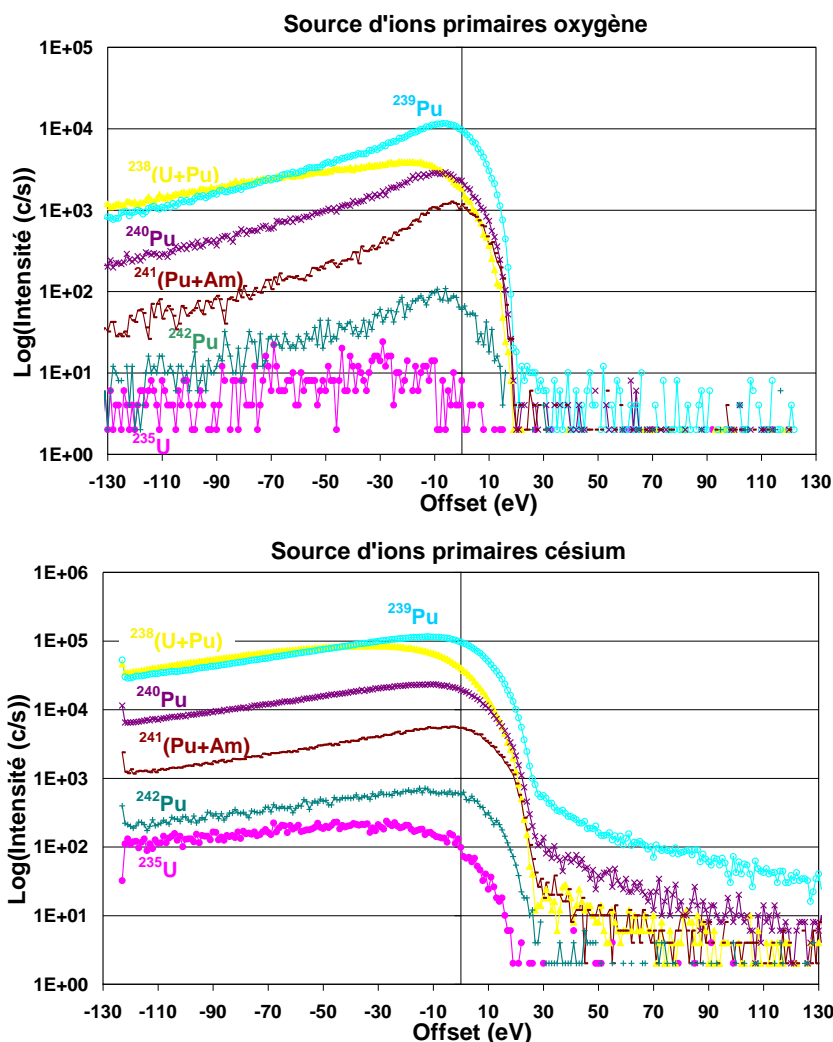
La tension appliquée à l'échantillon permettant d'extraire les ions secondaires est de 5kV. D'une manière générale, les ions moléculaires produits ont une énergie cinétique inférieure à celles des espèces ioniques monoatomiques et leur plage de distribution en énergie est plus réduite. Ainsi, une seconde possibilité pour limiter les interférences consiste à appliquer une compensation en énergie (offset) sur la différence de potentiel appliquée à



l'échantillon. Ceci permet seulement aux ions que l'on souhaite détecter de pouvoir être éjectés de la surface de l'échantillon (**Figure 75**). Il est donc raisonnable de supposer que seuls les ions monoatomiques contribuent au signal de la fin des courbes de distribution en énergie reportées sur la **Figure 75** et obtenues dans les conditions expérimentales reportées dans le **Tableau 31**. Dans cette étude, un offset de -100 eV a été appliqué pour éliminer la contribution des ions moléculaires.

Source d'ions primaires	Oxygène (O <sub>2</sub> <sup>+</sup> )	Césium (Cs <sup>+</sup> )
Tension du faisceau primaire (kV)	+15	10
Intensité du faisceau primaire (nA)	1,46 (Faisceau fixe)	20 (Faisceau fixe)
Tension appliquée à l'échantillon (kV)		+5
Fenêtre en énergie (eV)		10

**Tableau 31** : Conditions d'acquisition des profils en énergie.



**Figure 75** : Courbes de distribution en énergie des espèces ioniques correspondantes aux masses atomiques étudiées sur l'oxyde mixte de référence.

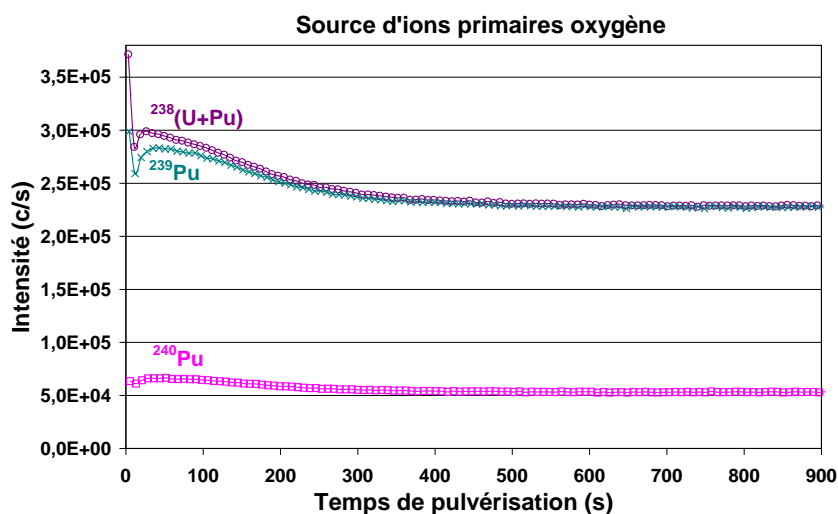
Les conditions expérimentales de pulvérisation pour les deux sources d'ions primaires oxygène et césium sont reportées dans le **Tableau 32**. Dans les deux cas les ions sont détectés

dans une zone circulaire de 60  $\mu\text{m}$  de diamètre située au centre du cratère pulvérisé afin d'éviter les effets de bord de cratère.

Source d'ion primaire	Oxygène ( $\text{O}_2^+$ )	Césium ( $\text{Cs}^+$ )
Masses détectées	$^{235}\text{U}$ , $^{238}(\text{U+Pu})$ , $^{239}\text{Pu}$ , $^{240}\text{Pu}$ , $^{241}(\text{Pu+Am})$ , $^{242}\text{Pu}$	
Tension du faisceau primaire (kV)	+15	+10
Intensité du faisceau primaire (nA)	entre 80 et 90	20
Diamètre du faisceau primaire ( $\mu\text{m}$ )	30	60
Angle de pulvérisation du faisceau primaire par rapport à la normale à l'échantillon ( $^\circ$ )	37.8	45
Tension appliquée à l'échantillon (kV)	+5	
Offset (eV)	-100	
Fenêtre en énergie (eV)	10	
Aire du cratère ( $\mu\text{m}^2$ )	150x150	

**Tableau 32** : Conditions expérimentales pour l'acquisition des profils en profondeur des isotopes

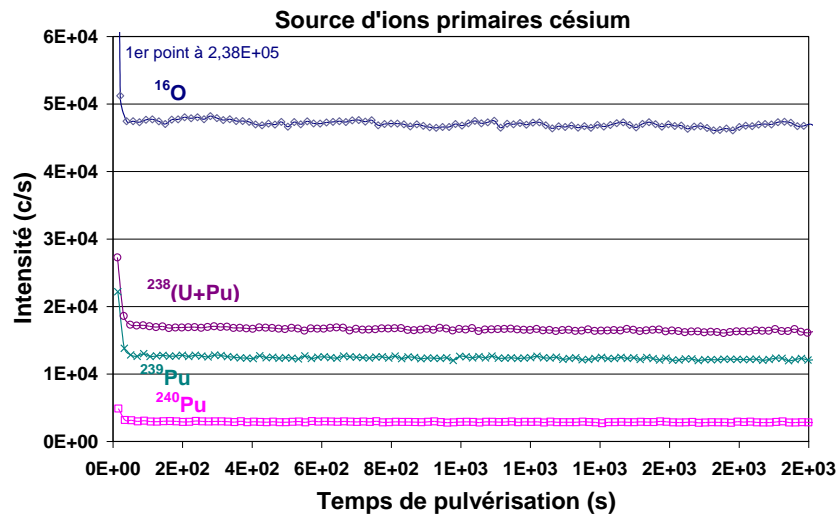
Un profil en profondeur a été établi avec la source d'ions primaires oxygène. Ce profil comprenant les signaux des principaux isotopes en fonction du temps de pulvérisation a été obtenu pour l'oxyde mixte de référence (**Figure 76**).



**Figure 76** : Profils d'intensité des isotopes majoritaires de l'oxyde mixte de référence en fonction du temps de pulvérisation (source  $\text{O}_2^+$ ).

On observe une chute brutale des signaux dans les 10 premières secondes de pulvérisation puis une augmentation pour atteindre un maximum au bout de 30 secondes et, enfin, leur décroissance progressive jusqu'à une valeur de référence. Ces variations peuvent être causées par deux facteurs : une variation de la concentration en U et Pu de la surface du matériau par rapport à son volume ou un effet de matrice. La source d'ions primaires césium a donc été utilisée afin de valider l'une ou l'autre de ces hypothèses. Les conditions d'acquisition des signaux sont reportées dans le **Tableau 32**. Sur la **Figure 77** les signaux des

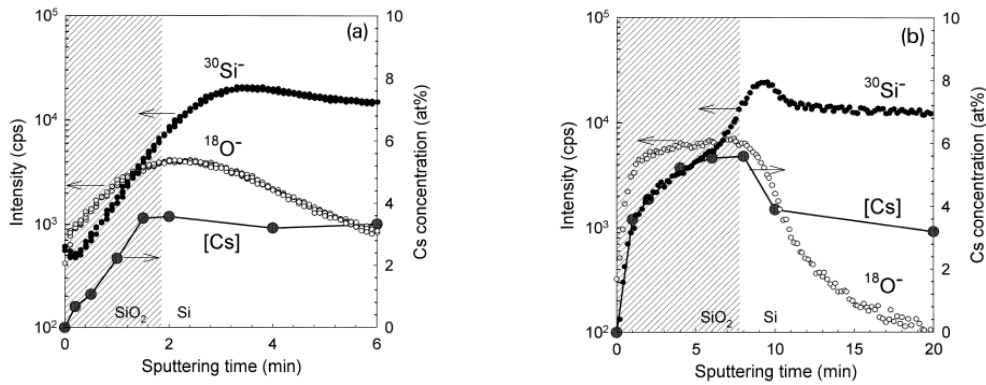
principaux isotopes ainsi que le signal de l'espèce  $^{16}\text{O}$ , acquis avec la source d'ions primaires césium, sont représentés en fonction du temps de pulvérisation.



**Figure 77** : Profils d'intensité des isotopes majoritaires de l'oxyde mixte de référence en fonction du temps de pulvérisation (source  $\text{Cs}^+$ ).

On peut relever une chute brutale des signaux dans les 40 premières secondes, liée à la présence d'une couche d'oxyde qui s'est formée à la surface du matériau. La surface étant oxydée par rapport au substrat, le rendement d'ionisation des ions électropositifs est considérablement augmenté lors de l'utilisation des deux sources d'ions primaires. On constate ensuite que les signaux sont stables contrairement aux acquisitions réalisées avec la source d'ions primaires oxygène. Ceci implique qu'il n'y a pas de variation de la composition en U et Pu entre la surface du substrat et son volume mais que les variations d'intensité observées lorsque la source d'ions primaires oxygène est utilisée sont liées à un effet de matrice.

Cet effet de matrice a été observé et étudié lors de l'utilisation de la source d'ions primaires césium sur des substrats de silicium et d'oxyde de silicium utilisés dans l'industrie des semi-conducteurs (van der Heide 2000; van der Heide 2004; van der Heide 2006). En effet, l'étude de la diffusion de dopants (tel que le bore) dans ces matrices est essentielle pour la fabrication de transistors toujours plus petits (de l'ordre de la centaine de nanomètre) nécessitant l'incorporation de dopants à des endroits spécifiques. Il ressort de ces études que l'effet transitoire observé est lié au processus de pulvérisation lui-même. En effet, la pulvérisation affecte la matrice de deux manières : d'une part, elle conduit à l'implantation d'une fraction du faisceau d'ions primaires qui varie en fonction du rendement de pulvérisation, c'est-à-dire en fonction du matériau, de l'énergie et de l'angle de la source d'ions primaires par rapport à la normale à la surface pulvérisée ; d'autre part, elle induit des modifications de la structure cristalline (*i.e.* amorphisation, re-cristallisation, ségrégation). La **Figure 78** montre l'évolution des intensités des isotopes  $^{30}\text{Si}^-$  et  $^{18}\text{O}^-$  ainsi que la concentration en césium implanté par le faisceau d'ions primaires en fonction du temps de pulvérisation.



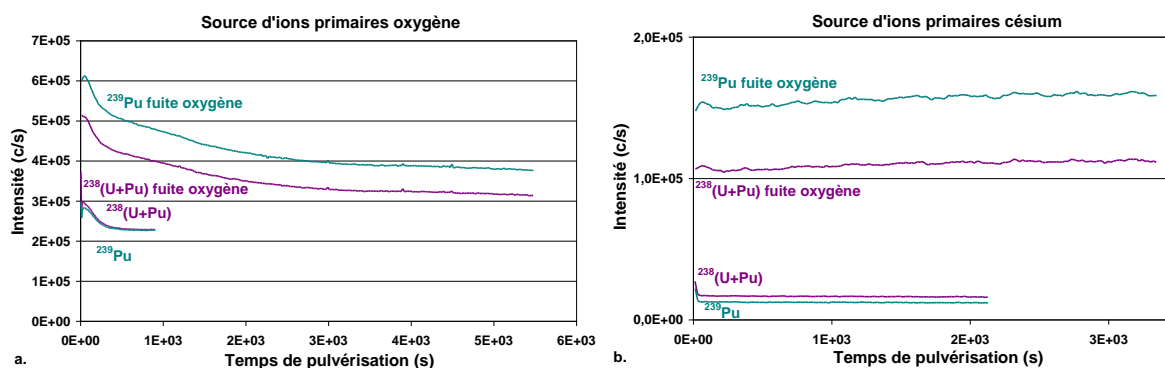
**Figure 78** : Concentration en césium accumulée (axe des ordonnées de droite) et intensités des ions secondaires  $\text{Si}^-$  et  $\text{O}^-$  (axe des ordonnées de gauche) en fonction du temps de pulvérisation pour : (a) une couche de 0,9 nm de  $\text{SiO}_2$  et (b) une couche de 6 nm de  $\text{SiO}_2$  sur des échantillons de Si. Un faisceau d'ions primaires  $\text{Cs}^+$  de 1 keV incident à  $60^\circ$  par rapport à la normale à l'échantillon a été utilisé (van der Heide 2000).

Dans un premier temps, on peut constater que la concentration en césium implantable dans  $\text{SiO}_2$  et Si est différente. Par ailleurs, le signal de  $^{30}\text{Si}^-$  dans le silicium (**Figure 78b**), augmente jusqu'à une valeur maximale. Cette augmentation coïncide avec l'évolution de la concentration en césium jusqu'à sa concentration d'équilibre. Une fois l'équilibre atteint, le signal de  $^{30}\text{Si}^-$  s'équilibre jusqu'à une valeur de référence. De la même manière, sur le substrat de référence  $\text{U}_{0,55}\text{Pu}_{0,45}\text{O}_{2-x}$ , l'évolution des signaux obtenus par le faisceau d'ions primaires oxygène peut s'expliquer par une variation de la concentration en ions  $\text{O}_2^+$  implantés qui implique une variation des rendements d'ionisation des cations.

Van der Heide *et al.* (van der Heide, Lim *et al.* 2003) indique qu'il est possible, dans le cadre de la pulvérisation de Si par une source d'ions primaires  $\text{Cs}^+$ , de réduire la durée et donc la distance sur laquelle l'effet transitoire se manifeste, en faisant varier l'énergie du faisceau d'ions primaires et l'angle d'impact par rapport à la normale à l'échantillon. En effet, ces deux paramètres vont avoir une influence sur la quantité d'ions  $\text{Cs}^+$  implantés et par conséquent sur les rendements d'ionisation.

Les travaux de Van der Heide (van der Heide 2000) montrent également la formation de  $\text{Cs}_2\text{O}$  dans  $\text{SiO}_2$  et de  $\text{Cs}_2\text{O}$  et  $\text{CsSi}$  dans Si démontrant la réactivité des ions primaires avec les espèces constitutives du substrat pulvérisé. Par analogie, il peut donc être envisagé que l'oxygène de la source d'ions primaires réagisse avec l'oxyde mixte sous-stœchiométrique mis en œuvre dans cette étude.

Dans le but d'agir sur la quantité d'ions  $\text{O}_2^+$  implantables, il est également possible d'introduire une fuite en oxygène qui vient balayer la surface de l'échantillon (Wittmaack 2003), ce qui a la propriété d'augmenter les rendements d'ionisation des ions électropositifs comme le montre la **Figure 79**.



**Figure 79** : Ajout d'une fuite en oxygène pour l'acquisition des signaux des isotopes majoritaires avec : (a) la source d'ions primaires oxygène et (b) la source d'ions primaires césium (pression totale de  $3,6 \cdot 10^{-6}$  Torr).

L'utilisation d'une fuite en oxygène n'a pas permis de réduire les variations des intensités des signaux des différents isotopes (**Figure 79a**). Cependant, on relève pour les deux sources primaires une amplification des signaux et plus particulièrement pour l'isotope  $^{239}\text{Pu}$ . On rappelle que le plutonium est présent sous plusieurs degrés d'oxydation ( $\text{Pu}^{+IV}/\text{Pu}^{+III}$ ) dans l'oxyde mixte sous-stœchiométrique  $\text{U}_{0,55}\text{Pu}_{0,45}\text{O}_{2-x}$ . Ainsi, la hausse plus importante du signal de l'isotope  $^{239}\text{Pu}$  pourrait s'expliquer par une ré-oxydation du  $\text{Pu}^{+III}$  en  $\text{Pu}^{+IV}$ .

Les variations des rendements d'ionisation n'impliquent pas forcément une modulation du rendement de pulvérisation (van der Heide 2000) (ce qui serait critique dans la détermination précise de la profondeur de pénétration de l'isotope  $^{242}\text{Pu}$ ). Ceci a été confirmé en réalisant plusieurs cratères pendant des durées de pulvérisation différentes dans le domaine où l'intensité des signaux évolue. En effet, la vitesse de pulvérisation calculée à partir de la profondeur des différents cratères est constante (**Tableau 33**). L'incertitude sur la profondeur provient essentiellement de la rugosité créée par des vitesses de pulvérisation différentes suivant l'orientation des grains de la céramique  $\text{U}_{0,55}\text{Pu}_{0,45}\text{O}_{2-x}$ , et est d'autant plus grande que les temps de pulvérisation sont courts. Ceci implique donc une incertitude élevée sur la vitesse de pulvérisation comme le montre la première ligne du **Tableau 33**.

Temps de pulvérisation (s)	Vitesse de pulvérisation $V_p$ (nm.s <sup>-1</sup> )
202	$0,39 \pm 0,30$
403	$0,46 \pm 0,18$
1016	$0,49 \pm 0,12$

**Tableau 33** : Vitesse de pulvérisation calculée sur l'échantillon de référence pour différentes durées de pulvérisation pendant et après les variations des rendements d'ionisation.

A la suite de cette analyse, il convient de noter que la source d'ions primaires césium permet d'avoir des rendements d'ionisation constants pour les isotopes collectés. Cependant, l'isotope  $^{242}\text{Pu}$  étant présent en faible quantité dans l'oxyde mixte étudié, la source d'ions primaires oxygène permet de gagner en intensité de plus d'un ordre de grandeur. De plus, des problèmes liés au dispositif optique de focalisation du faisceau d'ions primaires n'ont pas permis d'obtenir un faisceau d'ions primaires césium suffisamment bien résolu pour réaliser des cratères de contour bien définis, impliquant une baisse de la résolution en profondeur. La source d'ions primaires oxygène a donc été utilisée dans la suite de cette étude pour établir les profils en profondeurs des différents isotopes.

## II.3. Validation des conditions d'analyse SIMS

Pour valider les conditions d'analyse SIMS et ainsi établir des profils de concentration de chacun des isotopes, il convient dans un premier temps de séparer les signaux des isotopes  $^{238}\text{U}$  et  $^{238}\text{Pu}$  ainsi que  $^{241}\text{Pu}$  et  $^{241}\text{Am}$ . Cependant, comme dans le cas des interférences liées aux ions moléculaires, la résolution en masse du spectromètre ne permet pas de séparer des masses aussi proches (**Tableau 34**).

Isotopes que l'on détecte	Interférence	Résolution nécessaire à leur séparation (m/Δm)
$^{238}\text{U}$	$^{238}\text{Pu}$	193805
$^{238}\text{Pu}$	$^{238}\text{U}$	193804
$^{241}\text{Pu}$	$^{241}\text{Am}$	10761467
$^{241}\text{Am}$	$^{241}\text{Pu}$	10761466

**Tableau 34** : Résolutions en masse nécessaire pour séparer les différentes espèces chimiques de même masse atomique.

Par conséquent, le signal de  $^{238}\text{Pu}$  est d'abord calculé en utilisant la valeur théorique des rapports isotopiques entre le  $^{238}\text{Pu}$  et le  $^{239}\text{Pu}$  (Equation (III.1)). On peut ainsi calculer le signal expérimental de  $^{238}\text{U}$  (Equation (III.2)).

$$\frac{I(^{238}\text{Pu})}{I(^{239}\text{Pu})} = \frac{^{238}\text{Pu}_{th}}{^{239}\text{Pu}_{th}} \quad (\text{III.1})$$

$$I(^{238}\text{U}) = I(^{238}(\text{U} + \text{Pu})) - \frac{^{238}\text{Pu}_{th}}{^{239}\text{Pu}_{th}} \times I(^{239}\text{Pu}) \quad (\text{III.2})$$

La même méthode est employée afin de calculer les intensités des signaux des isotopes  $^{241}\text{Pu}$  (Equation (III.3)) et  $^{241}\text{Am}$  (Equation (III.4)).

$$\frac{I(^{241}\text{Pu})}{I(^{239}\text{Pu})} = \frac{^{241}\text{Pu}_{th}}{^{239}\text{Pu}_{th}} \quad (\text{III.3})$$

$$I(^{241}\text{Am}) = I(^{241}(\text{Am} + \text{Pu})) - \frac{^{241}\text{Pu}_{th}}{^{239}\text{Pu}_{th}} \times I(^{239}\text{Pu}) \quad (\text{III.4})$$

Dans un second temps, il est nécessaire de convertir l'intensité des profils de diffusion de chacun des isotopes en concentration atomique. Pour ce faire, on fait le rapport de l'intensité du signal de l'isotope dont on veut déterminer le profil de concentration sur les signaux de tous les isotopes présents dans l'oxyde mixte. Cependant, les éléments U, Pu et Am ont des rendements d'ionisation différents. Ainsi, les rendements d'ionisation relatifs de U et Am par rapport à Pu sont calculés à partir des rapports des intensités et des valeurs théoriques des isotopes  $^{238}\text{U}$  et  $^{239}\text{Pu}$ , et  $^{241}\text{Am}$  et  $^{239}\text{Pu}$ .

Le rendement d'ionisation relatif de l'uranium par rapport au plutonium est défini par l'équation (III.5) :

$$Y_{U/Pu} \times \frac{I(^{238}\text{U})}{I(^{239}\text{Pu})} = \frac{^{238}\text{U}_{th}}{^{239}\text{Pu}_{th}} \quad (\text{III.5})$$

qui devient en introduisant l'équation (III.2) :

$$Y_{U/Pu} = \frac{^{238}\text{U}_{th}}{^{239}\text{Pu}_{th}} \times \frac{I(^{239}\text{Pu})}{I(^{238}(\text{U} + \text{Pu})) - \frac{^{238}\text{Pu}_{th}}{^{239}\text{Pu}_{th}} \times I(^{239}\text{Pu})} \quad (\text{III.6})$$

Le rendement d'ionisation de Am par rapport à Pu est défini par l'équation (III.7) :

$$Y_{Am/Pu} \times \frac{I(^{241}\text{Am})}{I(^{239}\text{Pu})} = \frac{^{241}\text{Am}_{th}}{^{239}\text{Pu}_{th}} \quad (\text{III.7})$$

qui prend la forme suivante en introduisant l'équation (III.4) :

$$Y_{Am/Pu} = \frac{^{241}\text{Am}_{th}}{^{239}\text{Pu}_{th}} \times \frac{I(^{239}\text{Pu})}{I(^{241}(\text{Am} + \text{Pu})) - \frac{^{241}\text{Pu}_{th}}{^{239}\text{Pu}_{th}} \times I(^{239}\text{Pu})} \quad (\text{III.8})$$

La concentration atomique de l'isotope  $^i\text{X}$  (avec X=U, Pu ou Am) s'écrit finalement :

$$C(^i\text{X}) = \frac{I(^i\text{X})}{Y_{U/Pu} \cdot \sum_i I(^i\text{U}) + \sum_i I(^i\text{Pu}) + Y_{Am/Pu} \cdot I(^{241}\text{Am})} \quad (\text{III.9})$$

Les conditions d'acquisition des profils en profondeur ayant été définies (**Tableau 32**), les rapports des différents isotopes d'un même élément chimique ont été calculés à partir des signaux relevés sur différentes zones de l'oxyde mixte de référence et comparés aux valeurs théoriques du **Tableau 26**. Les résultats sont présentés dans le **Tableau 35**.

Rapport des isotopes (théoriques)	$C(^{235}\text{U})/C(^{238}\text{U})$	$C(^{239}\text{Pu})/C(^{240}\text{Pu})$	$C(^{239}\text{Pu})/C(^{242}\text{Pu})$
Concentration (%at.)	0,0026 ± 0,0002	4,2645 ± 0,0048	125,8754 ± 4,0608
Rapports des intensités	$I(^{235}\text{U})/I(^{238}\text{U})$	$I(^{239}\text{Pu})/I(^{240}\text{Pu})$	$I(^{239}\text{Pu})/I(^{242}\text{Pu})$
Concentration (%at.)	0,0033 ± 0,0002	4,2833 ± 0,0240	131,0370 ± 4,8730

**Tableau 35** : Rapports isotopiques des signaux acquis en fond de cratère.

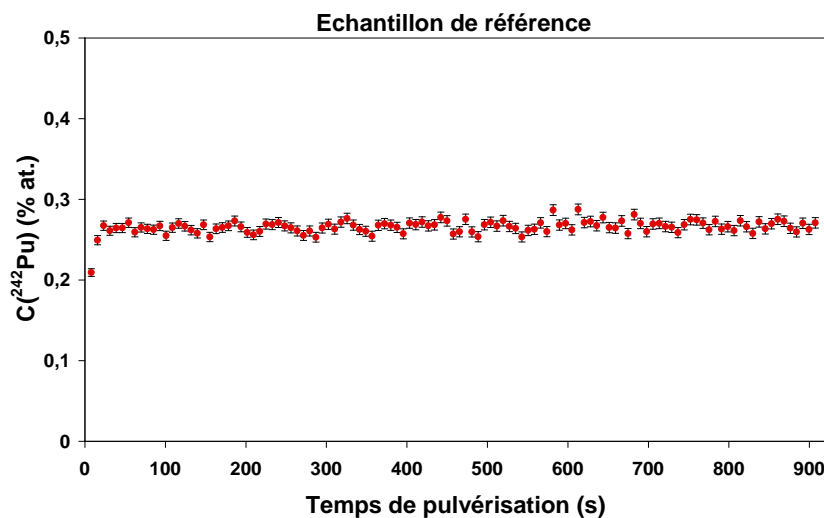
Ensuite, la concentration des différents isotopes a été déterminée à partir de l'équation (III.9). Les résultats obtenus sont rassemblés et comparés aux valeurs théoriques dans le **Tableau 36**.

	C(Pu) <sub>tot</sub>	C(U) <sub>tot</sub>	C( <sup>241</sup> Am)	C( <sup>235</sup> U)	C( <sup>238</sup> U)	C( <sup>238</sup> Pu)	C( <sup>239</sup> Pu)	C( <sup>240</sup> Pu)	C( <sup>241</sup> Pu)	C( <sup>242</sup> Pu)
Concentration Théorique (%at.)	44,62±0,01	54,66±0,01	0,72	0,14±0,01	54,52±0,01	0,059	35,37±0,01	8,29	0,61	0,28
Concentration de l'échantillon référence (%at.)	44,58±0,11	54,70±0,12	0,72±0,02	0,18±0,01	54,52±0,12	0,06	35,38±0,10	8,26±0,04	0,61±0,01	0,27±0,01

**Tableau 36** : Concentrations théoriques et expérimentales des différents isotopes calculées à partir de l'équation (III.9).

Les rapports des intensités acquises par SIMS des isotopes de référence coïncident avec les rapports théoriques. De plus, les valeurs des concentrations calculées à partir des intensités des signaux correspondent aux valeurs théoriques. Ces résultats valident à la fois les conditions expérimentales utilisées et la démarche proposée.

L'observation du profil de concentration atomique en profondeur du <sup>242</sup>Pu met en évidence une stabilisation de la concentration après 23 secondes de pulvérisation qui correspond à une profondeur de 11 nm (**Figure 80**). Ce résultat confirme que l'influence des variations des rendements d'ionisation reste négligeable aux faibles profondeurs de pulvérisation.



**Figure 80** : Profil de concentration en <sup>242</sup>Pu pour l'oxyde mixte de référence en fonction du temps de pulvérisation.

### III. Détermination des coefficients d'autodiffusion

#### III.1. Analyse des profils de diffusion

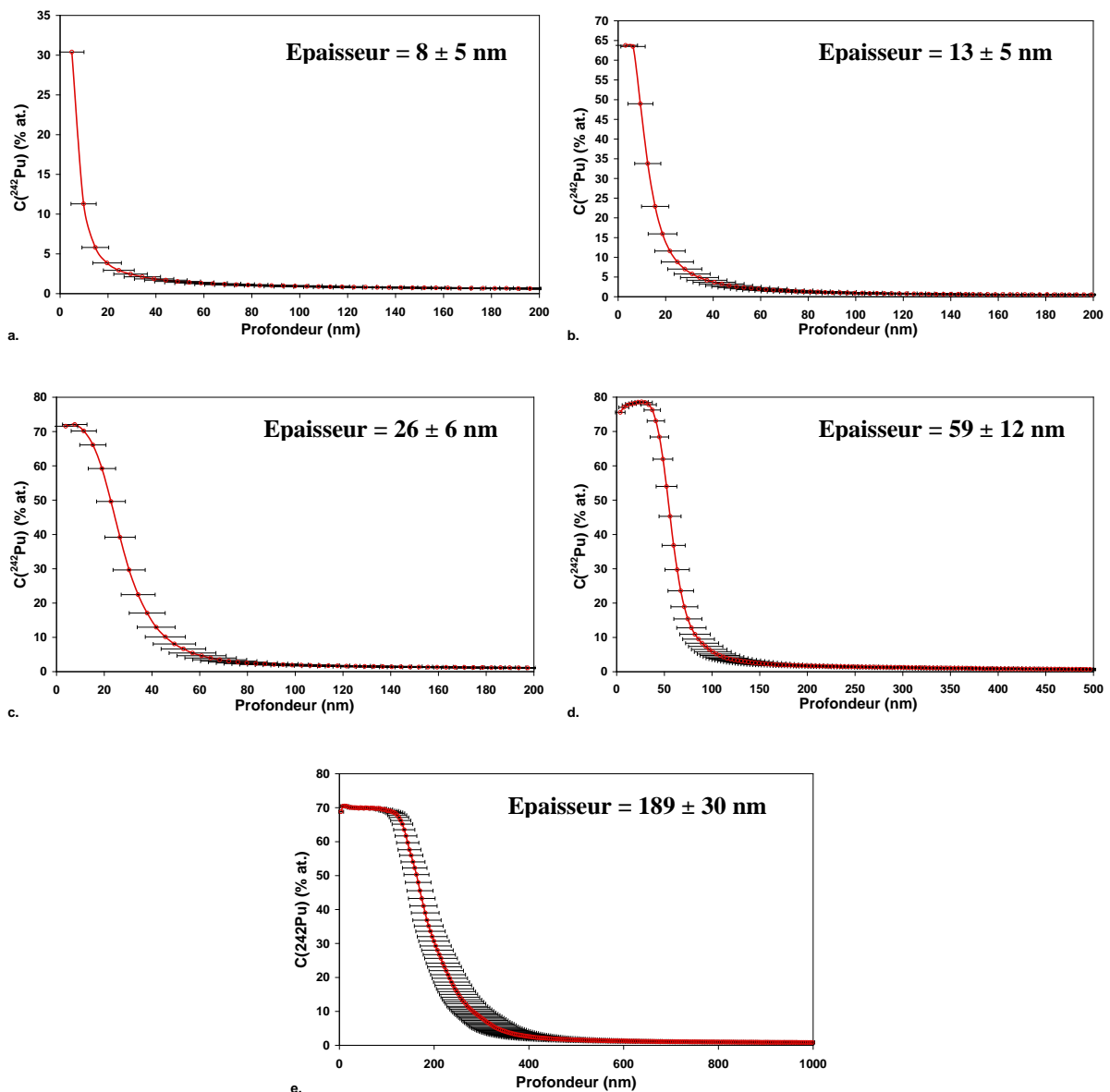
##### III.1.1. Caractéristiques de la couche mince de <sup>242</sup>Pu

L'analyse SIMS de l'échantillon constitué du dépôt de <sup>242</sup>Pu et n'ayant pas subi de recuit de diffusion a permis la caractérisation de la couche mince.

La **Figure 81** montre les profils de concentration en <sup>242</sup>Pu du centre vers le bord sur l'échantillon. On constate que la couche mince de <sup>242</sup>Pu n'a pas une épaisseur uniforme sur



toute la surface de la pastille. Son épaisseur est maximale sur les bords tandis qu'elle est minimale au centre. L'étude de ces profils de concentration montre également que la concentration en  $^{242}\text{Pu}$  n'atteint pas 100% et que les profils ne présentent pas l'allure de « créneaux ». Ce constat s'expliquerait d'une part, par le fait que la solution isotopique de nitrate de  $^{242}\text{Pu}$  n'est pas pure et, d'autre part, par la détection des autres isotopes présents dans l'oxyde mixte (conditions d'analyse non optimisées par rapport à l'épaisseur de la couche mince). Ainsi, les épaisseurs sont déterminées en mesurant la largeur à mi-hauteur des profils de concentration (**Figure 81**).

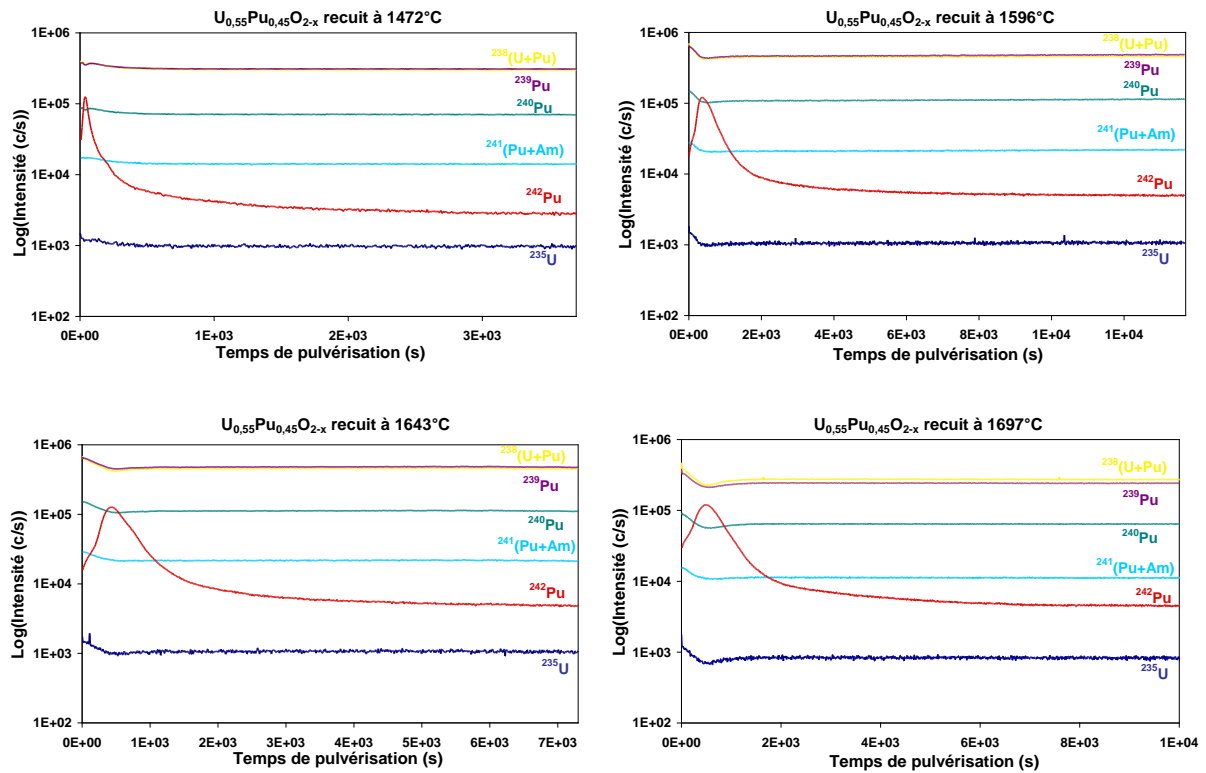


**Figure 81** : Evolution de l'épaisseur de la couche mince de  $^{242}\text{Pu}$  du centre (a) vers le bord (e).

L'analyse des variations d'épaisseur de la couche mince déposée nous a permis par la suite de déterminer les zones d'étude à privilégier pour chaque recuit de diffusion. La rugosité de la couche mince déterminée par microscopie confocale à champ étendu sur différentes zones où la couche mince est la plus épaisse est de  $61 \pm 8$  nm.

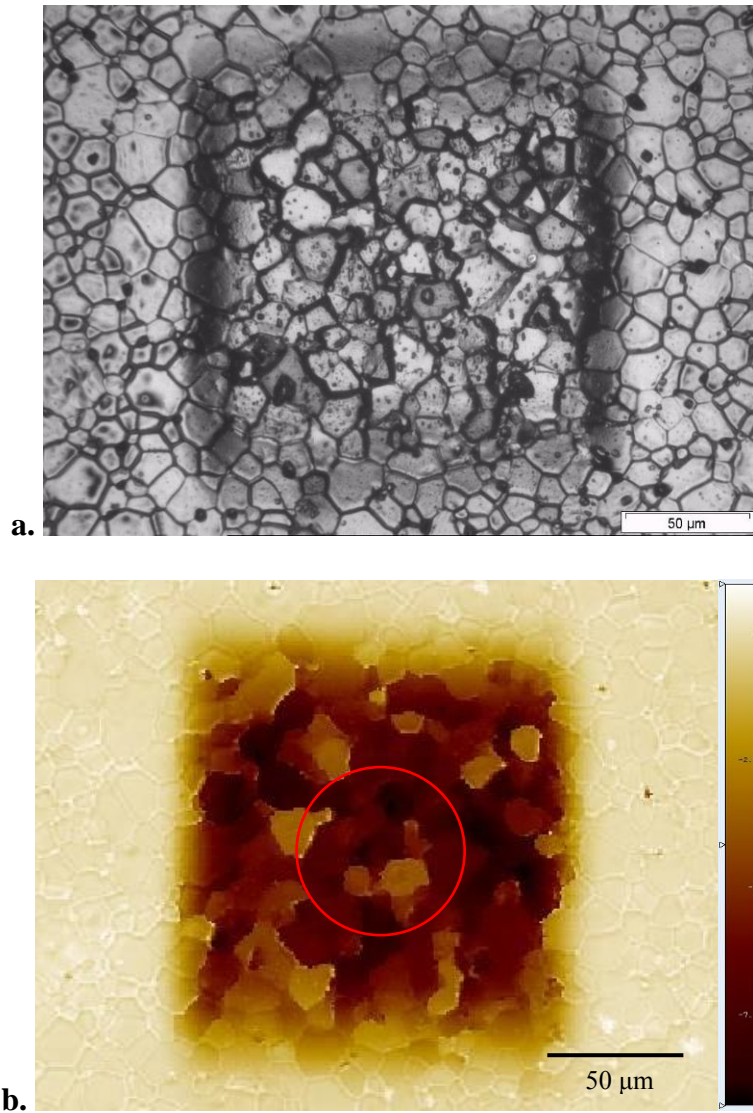
### III.1.2. Etude des profils de diffusion

Les profils en profondeur des isotopes présents dans  $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$  ont été établis en différents points sur chacun des échantillons recuits dans les conditions mentionnées au **Tableau 28**. La **Figure 82** rassemble les profils en profondeur types ainsi obtenus.



**Figure 82** : Profils d'intensité en profondeur des isotopes des oxydes mixtes  $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$  pour différentes températures de recuit de diffusion.

La profondeur a été déterminée au centre des cratères dans un cercle de  $60 \mu m$  de diamètre contenant en moyenne 30 grains pour chacun des échantillons dont la taille moyenne des grains est identique (**Tableau 29**). La **Figure 83** montre un exemple de cratère produit par l'analyse SIMS.



**Figure 83** : Vue d'un cratère de l'échantillon recuit à 1596°C (profondeur de 6,75 μm) : (a) micrographie optique, (b) micrographie acquise par microscopie confocale à champ étendu.

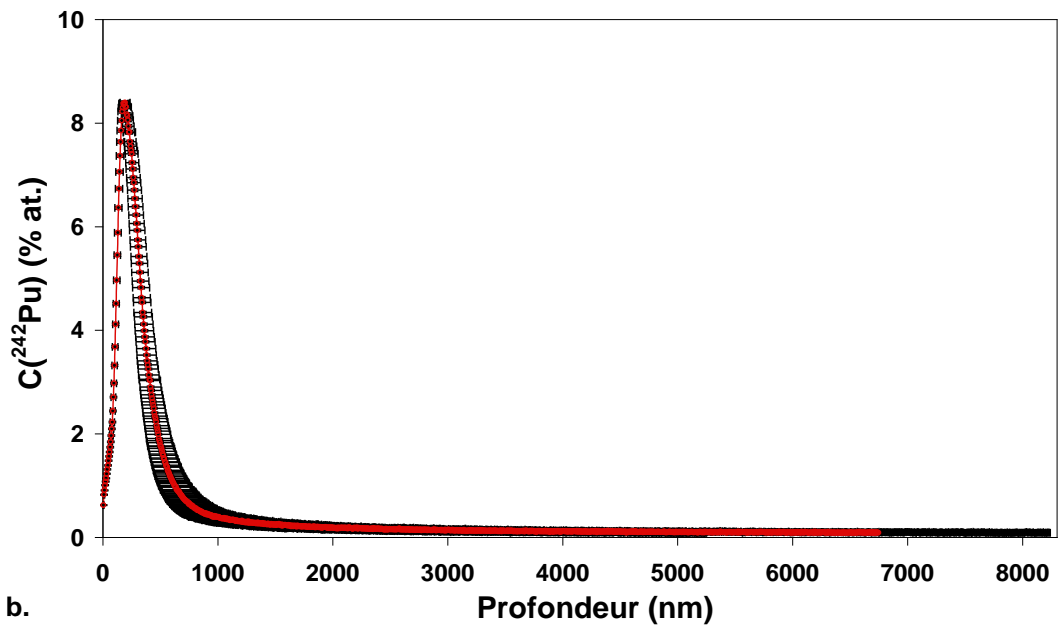
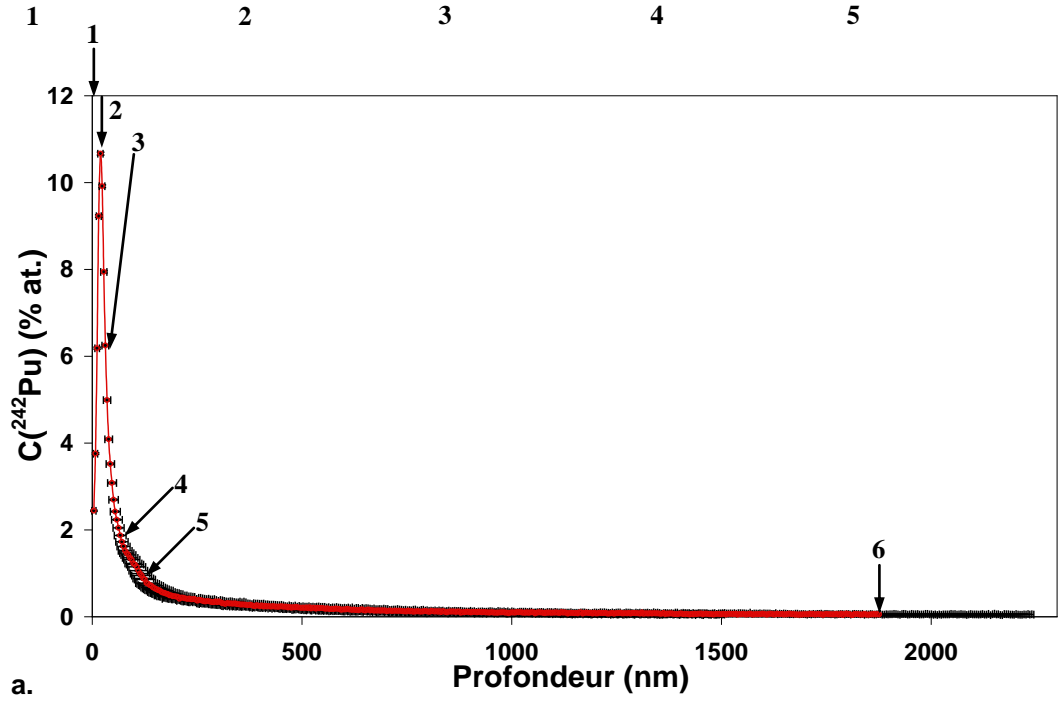
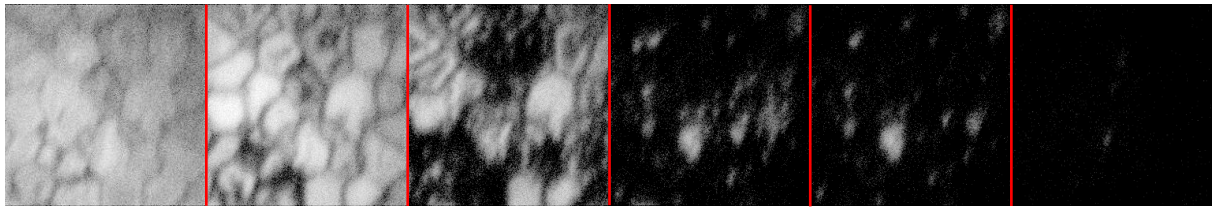
La vitesse de pulvérisation calculée dans la zone où a diffusé le  $^{242}\text{Pu}$  est sensiblement constante comme le montrent les résultats du **Tableau 37**.

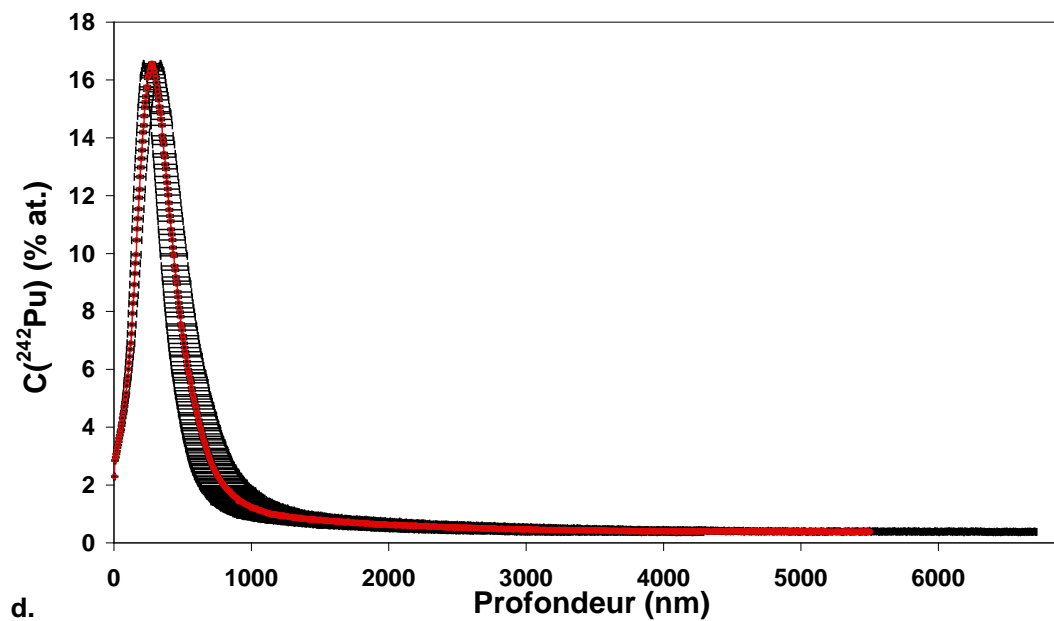
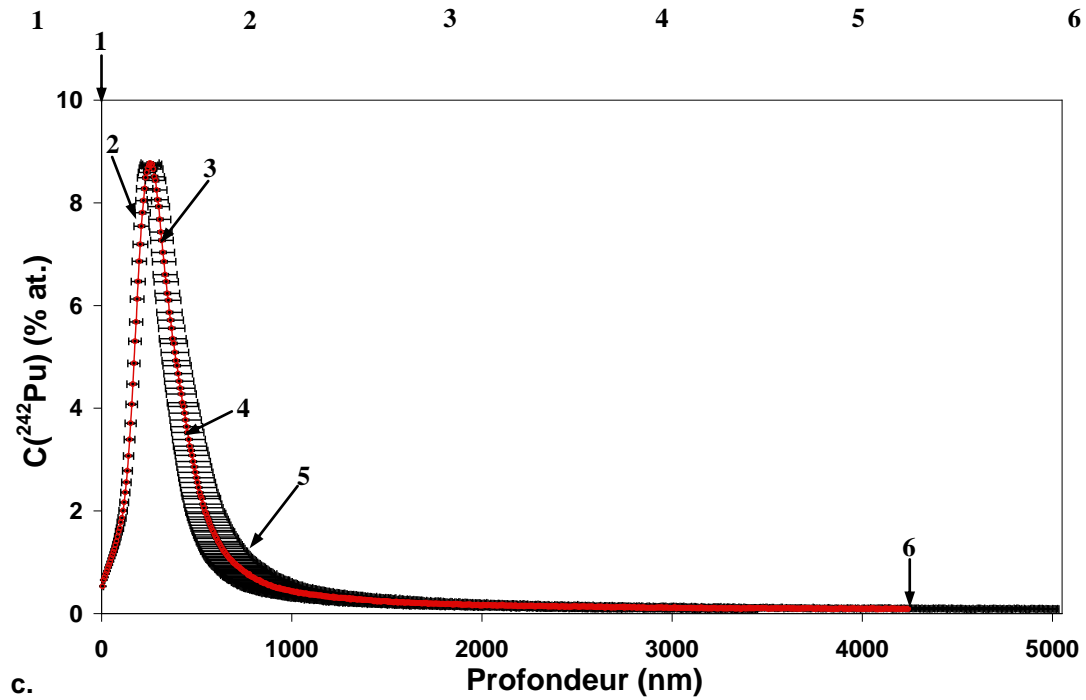
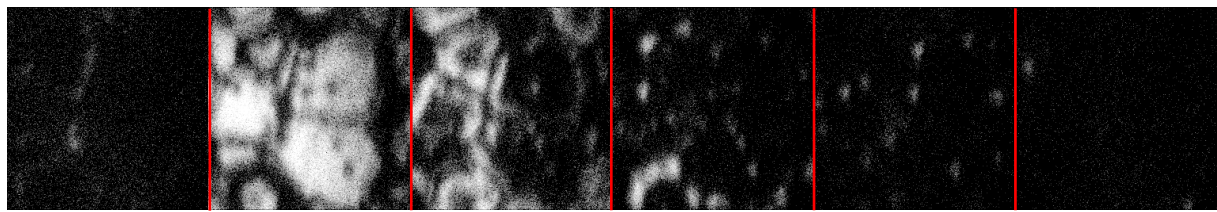
Temps de pulvérisation (s)	Vitesse de pulvérisation $V_p$ (nm.s $^{-1}$ )
589	0,49 ± 0,36
1024	0,54 ± 0,21
2218	0,46 ± 0,15
14616	0,47 ± 0,09

**Tableau 37** : Vitesse de pulvérisation calculée sur l'échantillon recuit à 1596°C pour des durées de pulvérisation variables.

Les profils de concentration en  $^{242}\text{Pu}$  en fonction de la profondeur de pénétration pour chacun des échantillons recuits sont représentés sur la **Figure 84**. Ils sont calculés à partir des profils en intensité en fonction du temps de pulvérisation de la **Figure 82**. La concentration en  $^{242}\text{Pu}$  présente initialement dans l'oxyde mixte (0,27%at.) a été soustraite. Des cartographies ioniques de l'isotope  $^{242}\text{Pu}$  ont été acquises par SIMS pour des zones d'aire de 50 x 50 μm $^2$  à

différentes profondeurs et pour les échantillons recuits à 1472°C et 1596°C. Les résultats obtenus ont permis de suivre la distribution de l'isotope  $^{242}\text{Pu}$  au sein de la microstructure au cours du processus de diffusion.





**Figure 84** : Profils de concentration en  $^{242}\text{Pu}$  en fonction de la profondeur de pénétration après recuis de diffusion à 1472°C (a), 1596°C (b), 1643°C (c), 1697°C (d) et distributions de l'isotope  $^{242}\text{Pu}$  dans la microstructure obtenues par SIMS.

Les cartographies ioniques de distribution en  $^{242}\text{Pu}$  montrent que les faibles profondeurs de diffusion peuvent être associées à la diffusion en volume de cet isotope. A l'inverse, la queue de la courbe de diffusion devrait être corrélée à de la diffusion aux joints de grains.

### III.2. Modélisation des profils d'autodiffusion

On distingue trois régimes de diffusion A, B et C dans les matériaux polycristallins (Philibert 1981).

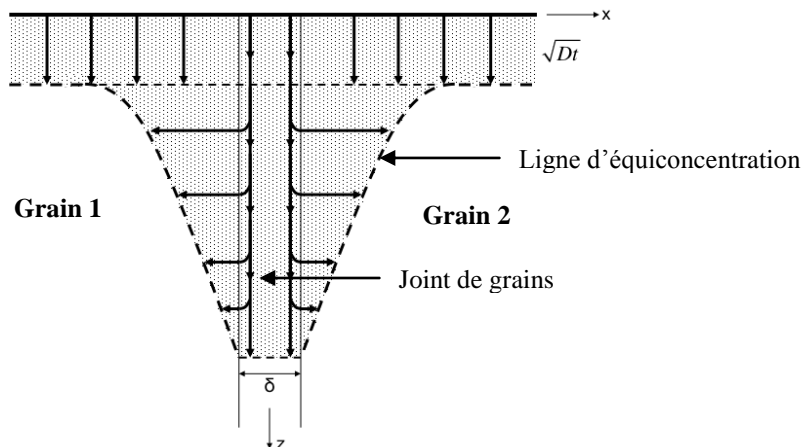
Le régime A concerne le cas où la pénétration volumique est bien supérieure à la taille du réseau des joints de grains. La distance de pénétration en volume  $\sqrt{2D_v t}$  est très supérieure à la taille moyenne des grains  $d$  :

$$\sqrt{2D_v t} \gg d$$

Le régime C concerne le cas où la pénétration volumique est négligeable devant la taille des joints de grains  $\delta$ . La distance de pénétration en volume  $\sqrt{2D_v t}$  est très inférieure à la taille moyenne des grains  $d$  :

$$\sqrt{2D_v t} \ll \delta$$

Le régime B correspond au cas intermédiaire couramment utilisé pour les études de diffusion dans les polycristaux. Il permet de dissocier les contributions de la diffusion en volume de celles aux joints de grains sur les profils de concentration en espèce diffusante. Dans ce cas, la diffusion s'effectue simultanément à partir de la surface du polycristal et des joints de grains vers le volume des grains (**Figure 85**).



**Figure 85** : Représentation schématique de la diffusion intergranulaire lors d'un régime de diffusion de type B dans un polycristal.

On se situe dans le cas où  $\delta \ll \sqrt{2D_v t} \ll d/2$ . L'expression de la concentration contient trois composantes :

- $C_I$ , la concentration due à la diffusion en volume à partir de la surface ;
- $C_{II}$ , la concentration due à la diffusion en volume à partir des courts-circuits ;
- $C_{III}$ , la concentration due à la diffusion dans les courts-circuits.

En général, la contribution de  $C_{III}$  est négligeable. A partir d'une certaine profondeur,  $C_I$  devient négligeable devant  $C_{II}$ . Le profil de diffusion peut donc être décomposé en deux parties :

- la première partie donne le coefficient de diffusion en volume  $D_v$  ;
- la seconde partie (appelée « queue de courbe ») donne le produit  $D_{jdg} s \delta$ , où  $\delta$  correspond à la largeur d'un joint de grains,  $D_{jdg}$  correspond au coefficient de diffusion aux joints de grains et  $s$  est le coefficient de ségrégation de l'espèce diffusante (sans unité).

On sépare ces deux parties en utilisant des représentations graphiques différentes fondées sur les solutions analytiques du problème.

Dans ce travail, on a mis en évidence que les profils de concentration en profondeur de l'espèce diffusante se divisent en deux parties. Les faibles profondeurs de diffusion peuvent être associées à de la diffusion en volume et la queue de la courbe de diffusion peut être corrélée à de la diffusion aux joints de grains.

L'allure gaussienne de la première partie des profils de diffusion indique qu'une force de transport contribue à l'autodiffusion du plutonium dans l'oxyde mixte  $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$  (Philibert 1981), ce qui n'a jamais été mis en évidence dans les études antérieures.

La détermination du coefficient d'autodiffusion en volume se fait donc en utilisant la solution de l'équation de la diffusion dans le cas du dépôt d'un film mince (Philibert 1981) avec contribution d'une force de transport (Equation (III.10)) :

$$C(x,t) = \frac{Q}{2\sqrt{\pi D_v t}} \exp\left(-\frac{(x - \langle v \rangle t)^2}{4D_v t}\right) \quad (III.10)$$

où  $C(x,t)$  est la concentration de l'espèce diffusante à la profondeur  $x$  (cm) et au temps  $t$  (s),  $Q$  est la quantité d'atomes déposée par unité d'aire,  $D_v$  le coefficient d'autodiffusion en volume exprimé en  $cm^2 \cdot s^{-1}$  et  $\langle v \rangle$  la vitesse de déplacement moyenne des atomes en  $cm \cdot s^{-1}$ . On retrouve ainsi les deux termes de l'équation de Fick : le premier traduit la diffusion proprement dite qui produit l'élargissement de la distribution des atomes, alors que le transport exprime la translation globale de celle-ci. De fait, la largeur de la gaussienne vaut  $\sqrt{2D_v t}$  et correspond à la profondeur de pénétration. Le coefficient d'autodiffusion  $D_v$  est déterminé graphiquement en traçant  $Ln(C(x,t)) = f((x - \langle v \rangle t)^2)$ .

Pour ce qui concerne la deuxième partie des profils de diffusion, sur la base des solutions analytiques de Whipple (Whipple 1954) et Suzuoka (Suzuoka 1964), Le Claire (Le Claire 1963) a établi une solution simplifiée pour déterminer le coefficient de diffusion aux joints de grains. Cette solution s'exprime sous la forme suivante :

$$\delta s D_{jdg} = 0,66 \cdot \left(\frac{4D_v}{t}\right)^{1/2} \cdot \left(-\frac{\partial Ln(C(x,t))}{\partial x^{6/5}}\right)^{-5/3} \quad (III.11)$$



où  $\delta$  correspond à la largeur d'un joint de grain exprimé en cm,  $D_{jdg}$  correspond au coefficient de diffusion aux joints de grains en  $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $D_v$  le coefficient d'autodiffusion en  $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et  $C(x,t)$  est la concentration de l'espèce diffusante à la profondeur  $x$  (cm) et au temps  $t$  (s). Dans le cadre de l'autodiffusion, le facteur de ségrégation est égal à 1. Le terme  $\delta D_{jdg}$  est déterminé graphiquement en traçant  $\text{Ln}(C(x,t)) = f(x^{6/5})$ .

Cette solution n'est valable que pour le régime B c'est-à-dire si les conditions suivantes sont respectées :

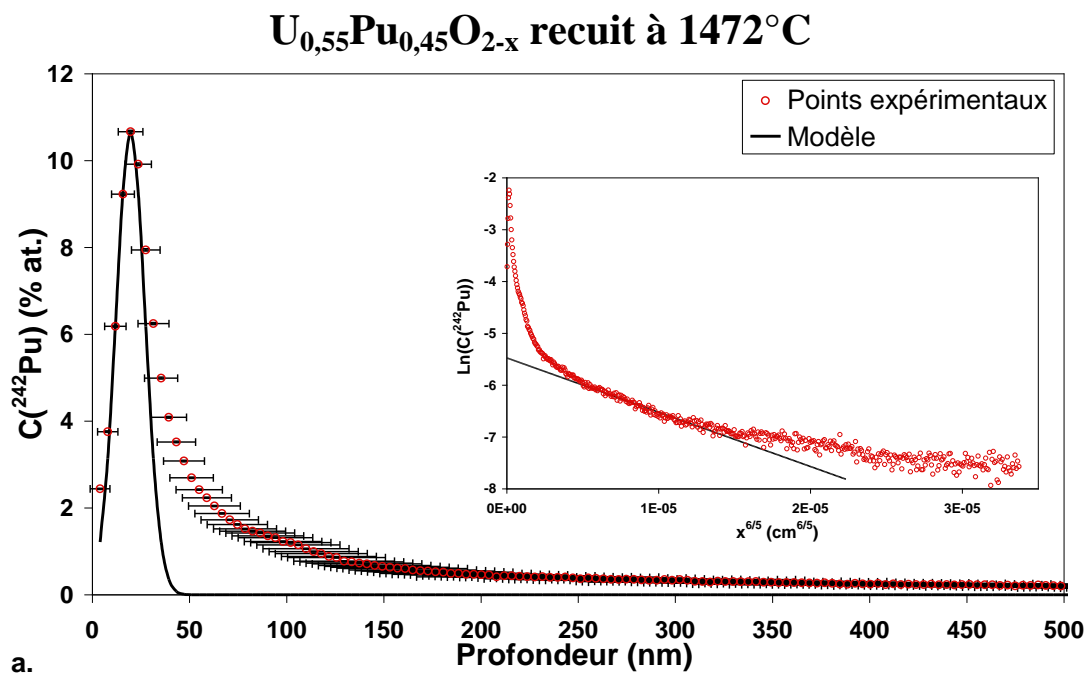
$$\delta \ll \sqrt{2D_v t} < d/2 \quad (\text{III.12})$$

$$\beta > 10 \text{ avec } \beta = \frac{D_{jdg} \delta}{2D_v \sqrt{D_v t}} \quad (\text{III.13})$$

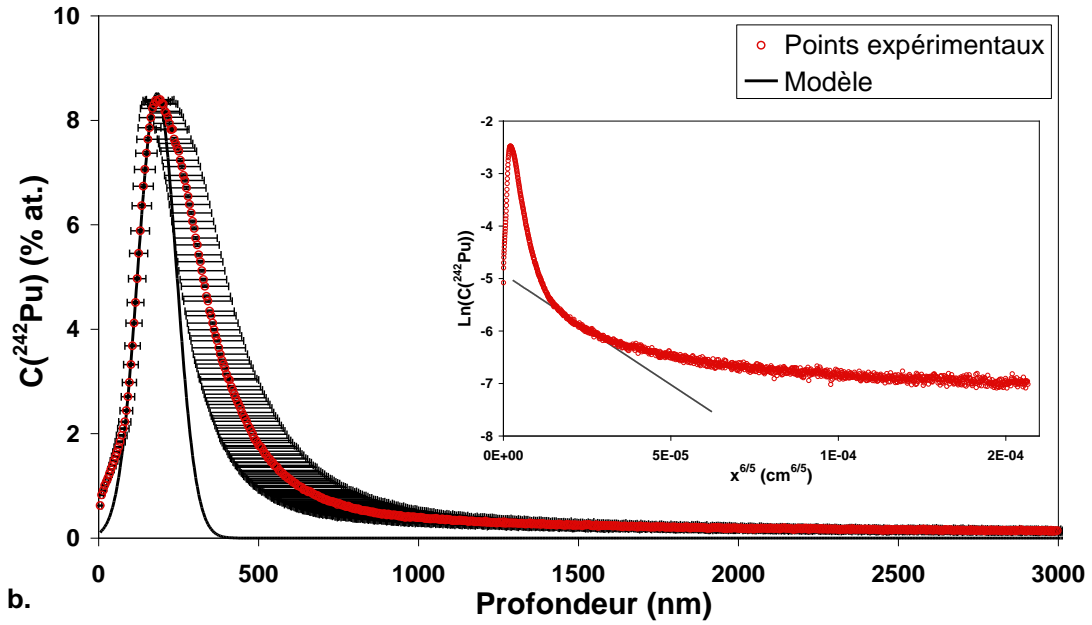
avec  $d$  la taille moyenne d'un grain en cm.

Cette hypothèse est validée avec les coefficients de diffusion déterminés par la suite. Bien qu'à partir de ce régime il ne soit pas possible de déterminer directement le coefficient de diffusion aux joints de grains, le produit  $\delta D_{jdg}$ , égal au flux de matière, est très utile car il intervient dans de nombreuses équations décrivant les processus de transport de matière dans les solides tel que le frittage, le fluage, etc.

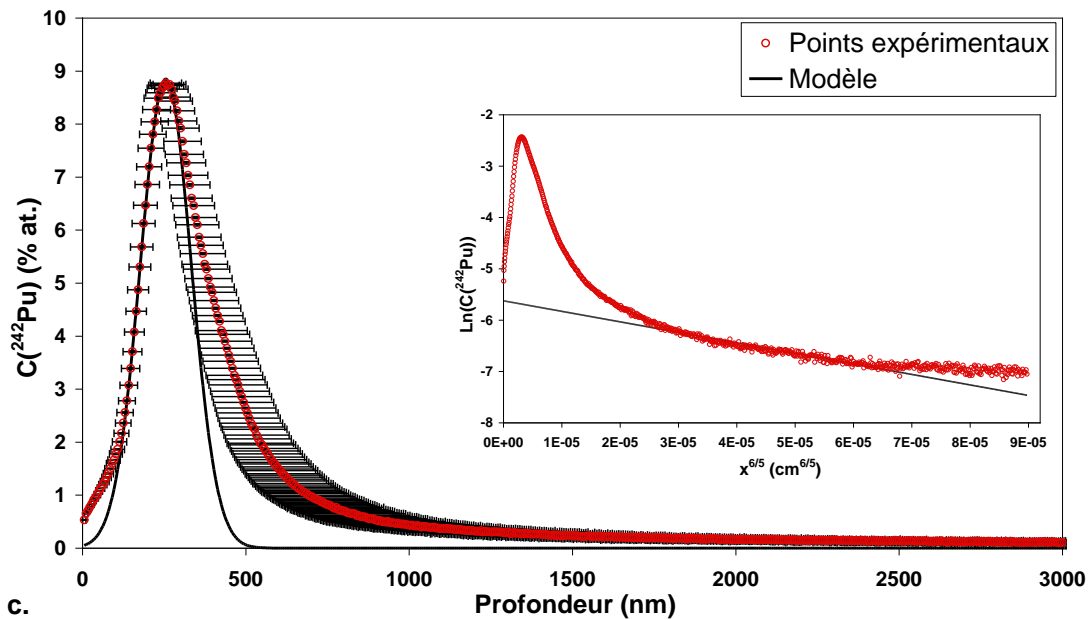
La **Figure 86** montre, pour chacun des profils de concentration présentés sur la **Figure 84**, les profils modélisés à partir des équations (III.10) et (III.11). La détermination des coefficients d'autodiffusion aux joints de grains a été réalisée en considérant le meilleur coefficient de corrélation déterminé par la droite de régression linéaire des points situés dans la région de diffusion aux joints de grains (figures insérées sur la **Figure 86**).



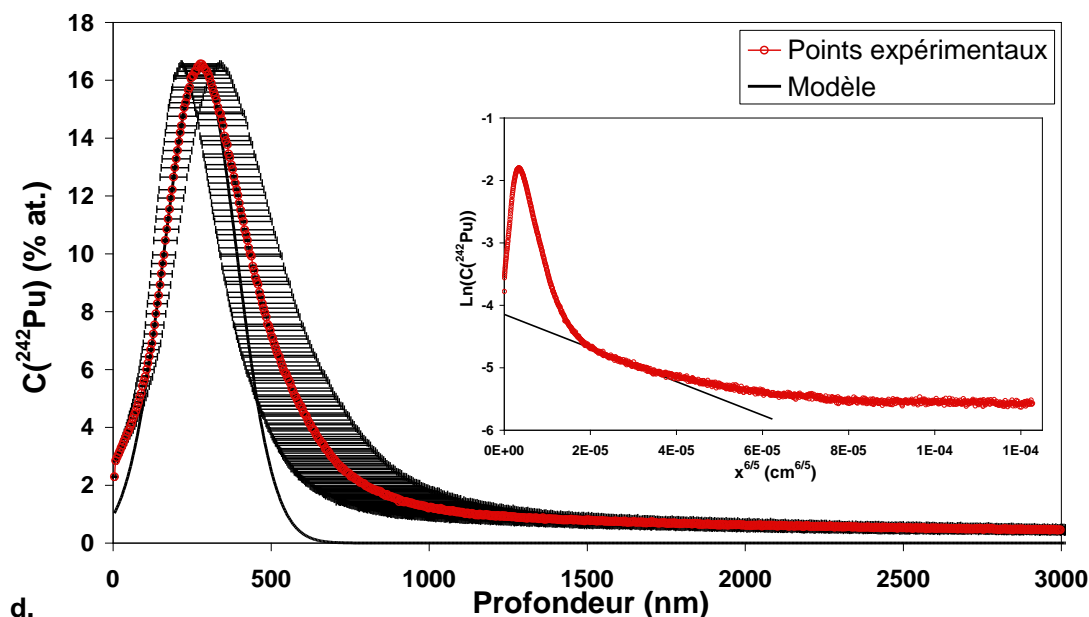
**$U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$  recuit à 1596°C**



**$U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$  recuit à 1643°C**



## $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$ recuit à 1697°C



**Figure 86** : Profils de concentration en  $^{242}Pu$  modélisés avec les équations (III.10) et (III.11) après recuit de diffusion à 1472°C (a), 1596°C (b), 1643°C (c), 1697°C (d). Les figures insérées correspondent à la détermination du coefficient de diffusion aux joints de grains.

Sur chacun des profils, le modèle issu de l'équation (III.10) coïncide avec les points expérimentaux. Cependant, on constate un écart au modèle sur la partie droite des gaussiennes pour les différents recuits de diffusion qui se traduit par une zone intermédiaire entre l'autodiffusion en volume et l'autodiffusion aux joints de grains. Un temps de recuit moins long aurait permis de réduire cette zone intermédiaire.

### III.3. Analyse des résultats

#### III.3.1. Coefficients d'autodiffusion du Pu dans l'oxyde mixte $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$

Les valeurs des coefficients d'autodiffusion en volume et intergranulaire sont reportées dans le **Tableau 38**. Il s'agit de valeurs moyennes, issues de plusieurs profils de diffusion déterminés à différents endroits d'un même échantillon.

Température (°C)	Temps de recuit (h)	$D_v$ ( $cm^2 \cdot s^{-1}$ )	$\sqrt{2D_v t}$ (nm)	$D_{jdg}^*$ ( $cm^2 \cdot s^{-1}$ )	$\beta$
1472	150	$(2,09^{+0,36}_{-0,27}) \cdot 10^{-18}$	$15 \pm 1$	$(3,72^{+1,62}_{-1,01}) \cdot 10^{-13}$	8363
1596	117	$(3,58^{+1,07}_{-0,82}) \cdot 10^{-17}$	$55^{+8}_{-7}$	$(2,16^{+1,27}_{-0,68}) \cdot 10^{-12}$	776
1643	86	$(1,00^{+0,17}_{-0,14}) \cdot 10^{-16}$	$79 \pm 6$	$(6,80^{+2,50}_{-1,55}) \cdot 10^{-12}$	609
1697	50	$(2,85^{+0,66}_{-0,53}) \cdot 10^{-16}$	$101^{+11}_{-10}$	$(2,18^{+1,09}_{-0,81}) \cdot 10^{-11}$	535

<sup>\*</sup> $\delta=1nm$

**Tableau 38** : Coefficients d'autodiffusion du  $^{242}Pu$  dans  $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$  pour un potentiel d'oxygène de  $-395 kJ \cdot mol^{-1}$ .

Les deux conditions (Equations (III.12) et (III.13)) justifiant l'utilisation de l'équation de Le Claire pour déterminer le coefficient de diffusion aux joints de grains sont satisfaites.

Le profil en profondeur établi avec la source d'ions primaires césium sur l'échantillon recuit à 1643°C a également été exploité. La valeur du coefficient d'autodiffusion déterminée ( $D_v = (5,47_{-2,42}^{+3,18}) \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) est proche de celle obtenue avec la source d'ions primaires oxygène ( $D_v = (1,00_{-0,14}^{+0,17}) \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ). On remarque cependant que l'incertitude sur ce coefficient est élevée, justifiant le choix de la source d'ions primaires oxygène au détriment de la source d'ions primaires césium.

### III.3.2. Energie d'activation et facteur préexponentiel

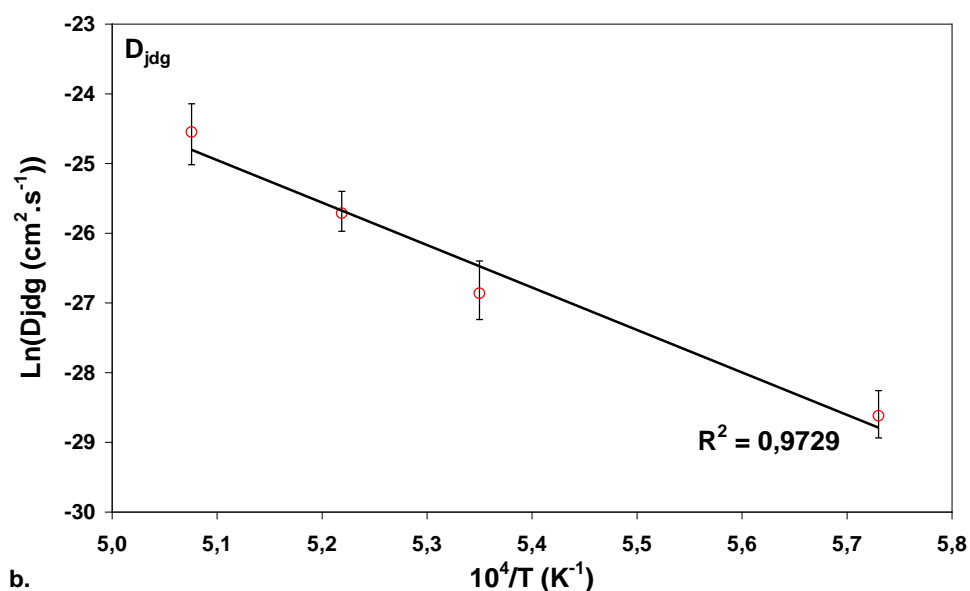
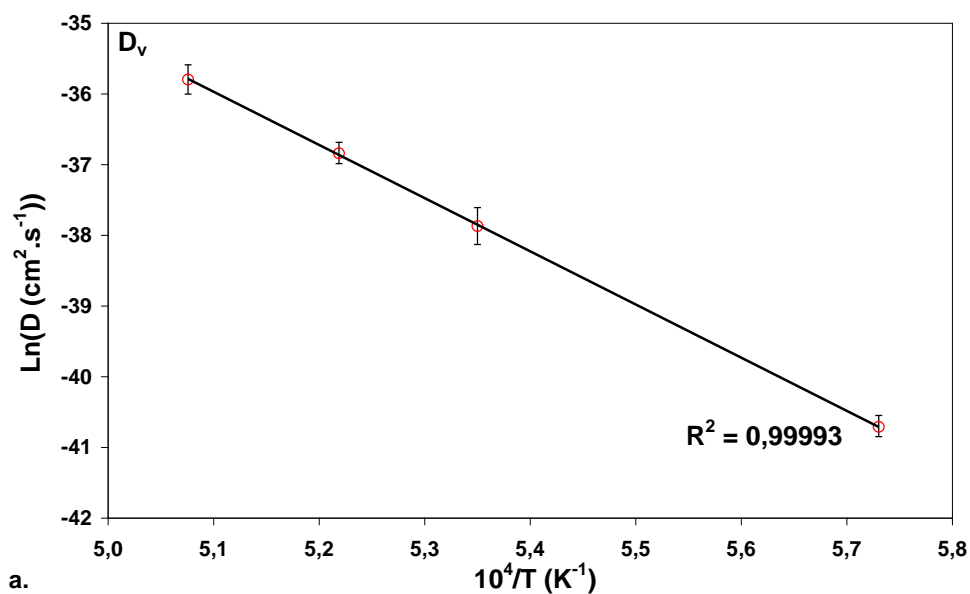
L'autodiffusion étant un phénomène thermiquement activé, les coefficients de diffusion peuvent s'exprimer en fonction de la température selon la loi d'Arrhenius :

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

avec  $D_0$  le facteur préexponentiel en  $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $E_a$  l'énergie d'activation de la diffusion en  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $R$  la constante des gaz parfaits ( $8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ), et  $T$  la température en Kelvin.

La **Figure 87** montre les tracés de  $\ln(D)$  en fonction de  $1/T$  permettant de déterminer les facteurs préexponentiels et l'énergie d'activation de l'autodiffusion en volume et aux joints de grains de l'isotope  $^{242}\text{Pu}$  dans une solution solide du type  $\text{U}_{0,55}\text{Pu}_{0,45}\text{O}_{2-x}$ . Les valeurs sont reportées dans le **Tableau 39**. On relève que les facteurs de régression linéaire sont très proches de l'unité, en particulier celui pour l'autodiffusion en volume. Cela indique que l'élévation de la température a plus d'influence sur l'autodiffusion que l'écart à la stoechiométrie qu'elle induit pour un potentiel d'oxygène donné.

Le rapport des énergies d'activation des coefficients d'autodiffusion et de diffusion aux joints de grains est égal à 0,81 ce qui est proche des données reportées dans la littérature pour la diffusion dans les métaux et dans la majorité des céramiques (Peterson 1983; Monty and Atkinson 1989). A ce titre, Oishi *et al.* (Oishi and Ichimura 1979; Oishi, Sakka *et al.* 1981) rapportent des valeurs variant de 0,67 à 1. Lorsque le mécanisme de diffusion le long des joints de grains est le même que celui dans le volume, l'énergie d'activation de la diffusion aux joints de grains est généralement proche de celle de l'autodiffusion. Cependant, elle est généralement plus basse du fait de la diminution de l'énergie d'activation de migration et/ou de formation de défauts dans les joints de grains due à une forte concentration en défauts comparée au volume (Peterson 1983; Monty and Atkinson 1989). Ainsi, la comparaison des énergies d'activation de l'autodiffusion aux joints de grains et en volume tend à indiquer que les mécanismes de diffusion du Pu dans le volume et aux joints de grains de  $\text{U}_{0,55}\text{Pu}_{0,45}\text{O}_{2-x}$  sont identiques, dans les conditions expérimentales appliquées.



**Figure 87** : Graphes d'Arrhenius permettant de déterminer le facteur préexponentiel et l'énergie d'activation de (a) l'autodiffusion en volume et (b) l'autodiffusion aux joints de grains.

Autodiffusion	$D_0$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$E_a$		$E_{a, \text{jdg}}/E_{a, \text{v}}$
		( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	(eV)	
En volume	$11,02^{+6,41}_{-4,93}$	$625^{+4}_{-6}$	$6,48^{+0,04}_{-0,07}$	0,81
Aux joints de grains	$(4,51^{+2,90}_{-2,99}) \cdot 10^2$	$506^{+2}_{-11}$	$5,25^{+0,02}_{-0,12}$	

**Tableau 39** : Facteurs préexponentiels et énergies d'activation de l'autodiffusion de l'isotope  $^{242}\text{Pu}$  dans  $\text{U}_{0,55}\text{Pu}_{0,45}\text{O}_{2-x}$  pour un potentiel d'oxygène de  $-395 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

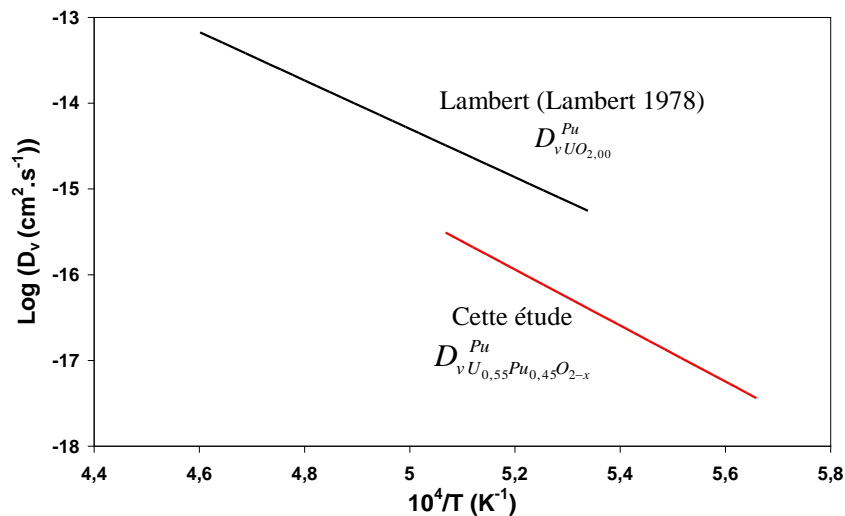
### III.3.3. Comparaison à la littérature

On rappelle que la loi d'Arrhenius a été explicitée dans la littérature à propos de l'autodiffusion en volume du Pu dans  $\text{UO}_2$  stœchiométrique (cf. chapitre I). Ainsi, il est souvent préconisé d'utiliser la loi suivante (Harding, Martin *et al.* 1989) :

$$D_{v\text{UO}_{2,00}}^{\text{Pu}} = 0,65 \exp\left(\frac{-5,6 \text{ (eV)}}{k_B T}\right) (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}) \quad (\text{Lambert 1978; Matzke 1987}) \quad (\text{III.14})$$

Cependant, à notre connaissance, la littérature ne donne accès à aucune loi d'Arrhenius concernant l'autodiffusion en volume du Pu dans un oxyde mixte sous-stœchiométrique  $\text{U}_{1-y}\text{Pu}_y\text{O}_{2-x}$ .

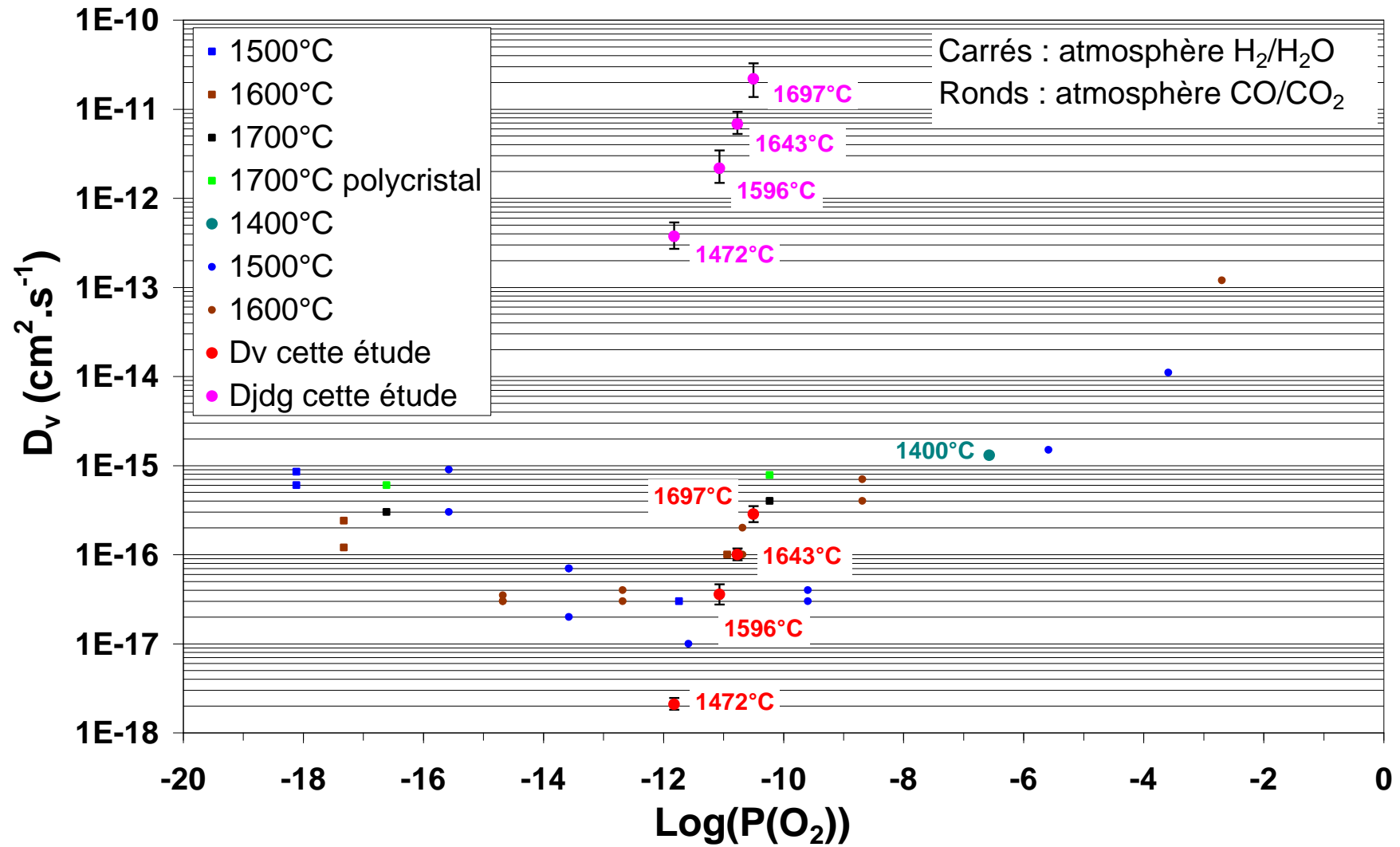
La comparaison de la loi d'Arrhenius (Equation (III.14)) avec celle déterminée lors de la présente étude indique que le plutonium diffuserait moins vite dans l'oxyde mixte  $\text{U}_{0,55}\text{Pu}_{0,45}\text{O}_{2-x}$  dans les conditions expérimentales appliquées (**Figure 88**). Ceci pourrait s'expliquer par la présence de défauts de nature différente dans  $\text{UO}_{2,00}$  et  $\text{U}_{0,55}\text{Pu}_{0,45}\text{O}_{2-x}$  et donc à des mécanismes de diffusion différents. Pour les oxydes mixtes  $\text{U}_{0,55}\text{Pu}_{0,45}\text{O}_{2-x}$  le mécanisme de diffusion se ferait *via* des interstitiels métalliques et/ou par un mécanisme de clusters.



**Figure 88** : Comparaison des lois d'Arrhenius pour la diffusion du plutonium dans  $\text{UO}_2$  et  $\text{U}_{0,55}\text{Pu}_{0,45}\text{O}_{2-x}$ .

De plus, la comparaison de nos résultats avec ceux de Matzke (Matzke 1983) concernant l'autodiffusion en volume du Pu dans  $\text{U}_{0,82}\text{Pu}_{0,18}\text{O}_{2\pm x}$ , montre que pour une température et une pression partielle d'oxygène données, les coefficients d'autodiffusion déterminés dans notre étude sont plus faibles (**Figure 89**). Pour interpréter ces résultats, il faut prendre en compte la nature et la densité de défauts dans la solution solide  $\text{U}_{1-y}\text{Pu}_y\text{O}_{2\pm x}$ . Ainsi, si l'on considère la structure de défaut de l'oxyde mixte, pour une température et un potentiel d'oxygène fixés, plus la concentration en Pu augmente et plus il y a de défauts (cf. chapitre I). Si l'on suppose, comme c'est le cas dans  $\text{UO}_2$ , que le coefficient de diffusion en volume augmente avec la concentration de défauts structuraux (cf. chapitre I), alors l'autodiffusion du Pu dans  $\text{U}_{0,55}\text{Pu}_{0,45}\text{O}_{2-x}$  devrait être plus rapide que l'autodiffusion du Pu dans  $\text{U}_{0,82}\text{Pu}_{0,18}\text{O}_{2\pm x}$  (à conditions expérimentales équivalentes). Ainsi, les valeurs plus élevées du coefficient

d'autodiffusion du Pu dans  $U_{0,82}Pu_{0,18}O_{2\pm x}$  pourraient être liés aux méthodes de mesure employées. En particulier, Matzke (Matzke 1983) a utilisé une mesure par perte d'énergie alpha. Cette méthode ne permet pas de mesurer des coefficients de diffusion en dessous d'une valeur inférieure à  $1.10^{-17} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Si dans le cas de l'autodiffusion du Pu dans  $U_{0,82}Pu_{0,18}O_{2\pm x}$  une force de transport contribuait à la diffusion du Pu (comme c'est le cas dans notre étude), la méthode par perte d'énergie alpha ne permettrait pas de prendre en compte ce mécanisme et la distribution d'énergie alpha en serait donc erronée. Enfin, on ne connaît pas la densité de dislocations dans les monocristaux et la mesure de la perte de l'énergie alpha ne permet pas d'identifier leur contribution lors de la diffusion du Pu dans  $U_{0,82}Pu_{0,18}O_{2\pm x}$ .



**Figure 89** : Valeurs des coefficients d'autodiffusion du Pu dans  $\text{U}_{0,82}\text{Pu}_{0,18}\text{O}_{2\pm x}$  (Matzke 1983) et comparaison avec les valeurs des coefficients d'autodiffusion en volume et aux joints de grains du Pu dans  $\text{U}_{0,55}\text{Pu}_{0,45}\text{O}_{2-x}$  déterminées dans cette étude.



### III.4. Conclusions et perspectives

En dépit d'écarts de stœchiométrie variables pour les oxydes mixtes recuits aux quatre températures, leurs caractéristiques cristallographiques apparaissent dans leur ensemble très voisines. En conséquence, les lois d'Arrhenius pour les phénomènes d'autodiffusion en volume et aux joints de grains du plutonium ont pu être établies.

Les lois de variation des coefficients d'autodiffusion en volume et aux joints de grains du Pu dans  $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$  en fonction de la température, pour un potentiel d'oxygène fixé à  $-395 \text{ kJ.mol}^{-1}$  peuvent se présenter sous la forme suivante :

$$\boxed{\begin{aligned} D_{v U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}}^{Pu} &= \left(11,02^{+6,41}_{-4,93}\right) \cdot \exp\left(-\frac{6,48^{+0,04}_{-0,07}}{k_B T}\right) \\ D_{jdg U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}}^{Pu} &= \left(451^{+290}_{-299}\right) \cdot \exp\left(-\frac{5,25^{+0,02}_{-0,12}}{k_B T}\right) \end{aligned}} \quad (cm^2.s^{-1})$$

Une étude de la diffusion du plutonium dans  $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$  en fonction du potentiel d'oxygène permettrait d'accéder à des lois décrivant la structure de défauts de cet oxyde mixte. De plus, une étude en fonction de la concentration en plutonium dans l'oxyde conduirait à évaluer son influence sur les énergies d'activation de la diffusion du plutonium.



## **CHAPITRE IV**

### **ETUDE DE L'INTERDIFFUSION U-Pu DANS LE SYSTEME $\text{UO}_2 - \text{U}_{0,55}\text{Pu}_{0,45}\text{O}_{2-x}$**



Dans ce chapitre, l'interdiffusion U-Pu est étudiée à partir de couples mettant en jeu des céramiques de composition  $\text{UO}_2$  et  $\text{U}_{0,55}\text{Pu}_{0,45}\text{O}_{1,951}$ . Ces dernières ont été fabriquées suivant le procédé d'élaboration décrit dans le chapitre II. Elles sont issues du même lot de fabrication que les céramiques utilisées pour l'étude de l'autodiffusion du plutonium. Après avoir décrit le procédé d'élaboration des couples d'interdiffusion, les conditions expérimentales des recuits d'interdiffusion seront détaillées. Dans le cadre de cette étude qui met en œuvre des matériaux polycristallins, les profils d'interdiffusion expérimentaux établis par analyse à la microsonde électronique seront modélisés afin de s'affranchir des variations locales liées à la présence de joints de grains ou de porosités. Sur la base des profils modélisés, trois méthodes de calcul différentes (Boltzmann-Matano, den Broeder et Hall) permettront d'obtenir les coefficients d'interdiffusion en volume à trois températures (1500°C, 1600°C et 1700°C) et pour un seul potentiel d'oxygène visé ( $-395 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), en fonction de la fraction atomique en Pu, sur une large gamme de concentrations (0,5% - 44,5% at. Pu). Les énergies d'activation ainsi que les facteurs préexponentiels seront déterminés en fonction de la concentration atomique en Pu. Une confrontation des résultats avec ceux de la littérature et avec les données obtenues dans l'étude de l'autodiffusion du Pu dans les céramiques  $\text{U}_{0,55}\text{Pu}_{0,45}\text{O}_{2-x}$  sera réalisée.

## I. Essais d'interdiffusion

### I.1. Préparation des couples d'interdiffusion

#### I.1.1. Elaboration des substrats de $\text{UO}_2$

Les pastilles de  $\text{UO}_2$  sont issues du lot de poudre CNV2005 (Annexe 2). Après ajout à hauteur de 0,15% massique de stéarate de zinc les poudres ont été mises en forme au moyen d'une presse uniaxiale simple effet à matrice flottante (de marque INSTRON®). La pression de compactage appliquée est de 600 MPa. Les crus ont ensuite été frittés à 1720°C pendant 4 heures sous hydrogène sec dans un four métallique. Les hauteurs et diamètres moyens des crus et frittés sont donnés dans le **Tableau 40**.

Crus			Frittés			
Diamètre (mm)	Hauteur (mm)	Densité géométrique (% $D_{th}$ )	Diamètre (mm)	Hauteur (mm)	Densité relative apparente (% $D_{th}$ )	Taille moyenne de grains ( $\mu\text{m}$ )
6,28	4,807 $\pm 0,084$	55,86 $\pm$ 0,57	5,202 $\pm 0,010$	3,987 $\pm 0,067$	97,04 $\pm$ 0,50	11,57 $\pm$ 0,59

**Tableau 40** : Caractéristiques des pastilles d' $\text{UO}_2$  (Lot CNV 2005).

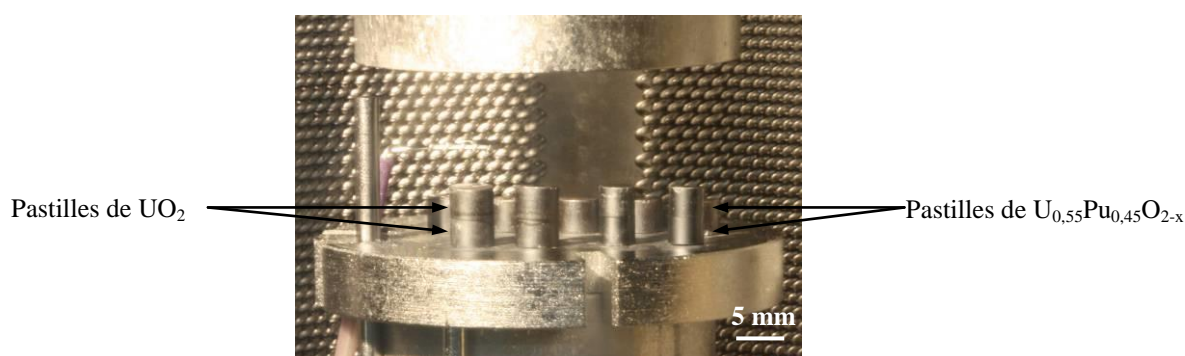
#### I.1.2. Elaboration des substrats de $\text{U}_{0,55}\text{Pu}_{0,45}\text{O}_{2-x}$

Les pastilles d'oxyde mixte utilisées ont été élaborées suivant le procédé d'élaboration permettant d'obtenir des pastilles denses de la solution solide à partir d'un mélange  $\text{UO}_2 - 45\% \text{ PuO}_2$  (cf. chapitre 2). Les densités apparentes des pastilles utilisées pour chacun des essais sont regroupées dans le **Tableau 41**.

### I.1.3. Préparation des surfaces

Un soin particulier a été apporté au polissage miroir des pastilles selon le mode opératoire présenté au chapitre III. On rappelle que la rugosité est homogène sur toute la surface et est égale à  $22 \pm 5$  nm.

Afin de recuire les défauts de surface créés par le polissage, et qui peuvent affecter la diffusion, les pastilles ont été pré-recuites à  $1486^\circ\text{C}$  pendant 20 heures sous balayage d'Ar – 5%  $\text{H}_2$  humidifié avec  $1888 \pm 52$  ppm de  $\text{H}_2\text{O}$  (Soit un potentiel d'oxygène de  $-394 \pm 1$   $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Ce pré-recuit a aussi pour but de s'approcher des conditions de température et de pression partielle d'oxygène des recuits de diffusion. Afin d'éviter les phénomènes d'évaporation ou de sublimation non congruente des actinides en surface, pouvant créer des gradients de concentration surfacique, les pastilles du même matériau ont été disposées face polie contre face polie (**Figure 90**).

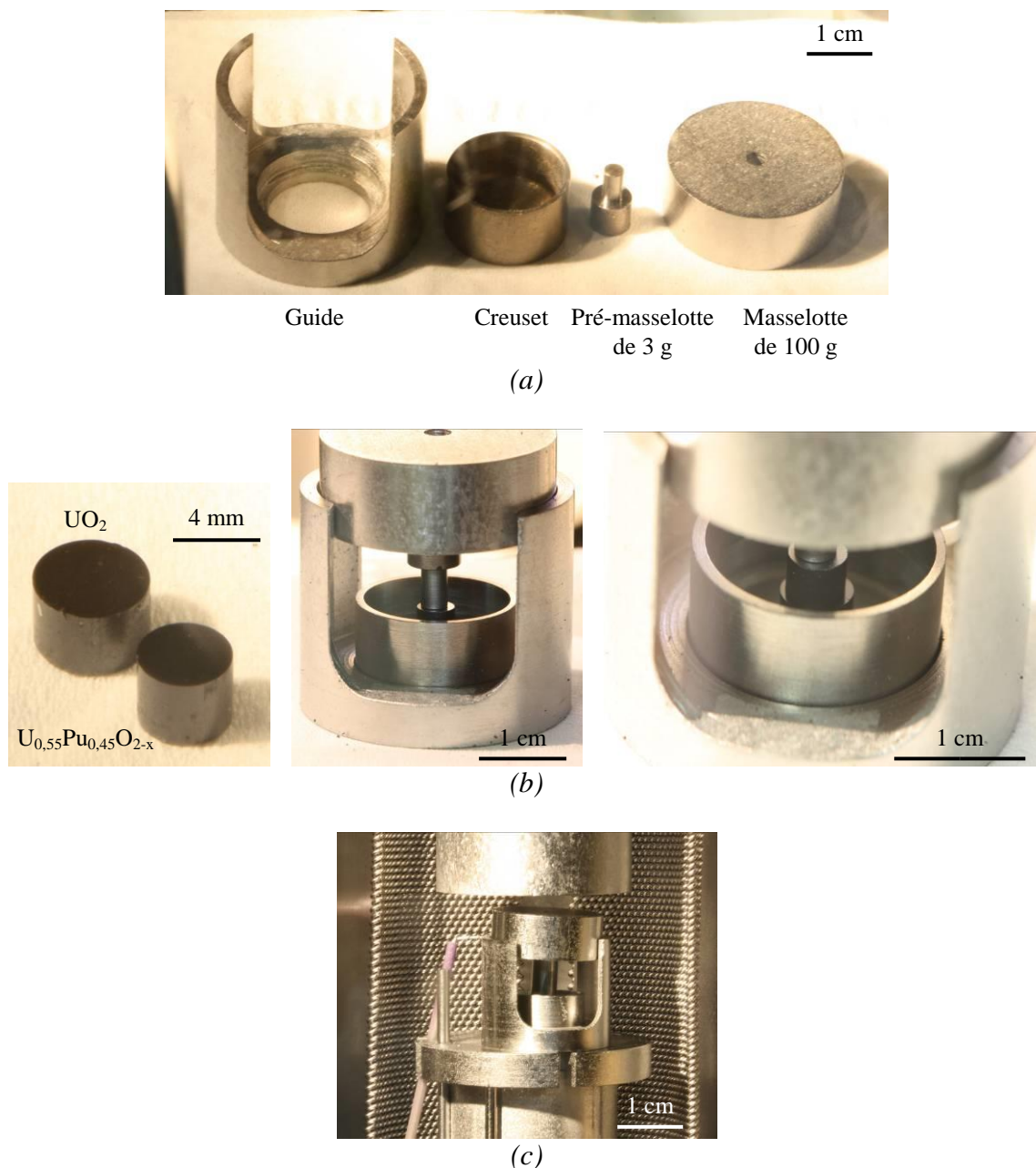


**Figure 90** : Vue de la disposition des pastilles d'oxyde mixte  $\text{U}_{0,55}\text{Pu}_{0,45}\text{O}_{2-x}$  et de  $\text{UO}_2$  dans le four pour le pré-recuit.

On rappelle que la rugosité mesurée après le pré-recuit est homogène sur toute la surface de l'échantillon. La valeur déterminée ici est de  $47 \pm 10$  nm.

## I.2. Recuits d'interdiffusion

Pour les recuits d'interdiffusion, les couples constitués d'une pastille de  $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$  et d'une pastille de  $UO_2$  ont été disposés dans un dispositif en tungstène présenté sur la **Figure 91**.



**Figure 91** : (a) Dispositif en tungstène pour les études d'interdiffusion.  
(b) Pastilles de  $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$  et de  $UO_2$  hors et dans le dispositif en tungstène.  
(c) Dispositif en tungstène avec le couple d'interdiffusion dans le four.

Quatre essais d'interdiffusion ont été réalisés pour un même potentiel d'oxygène visé de  $-395 \text{ kJ.mol}^{-1}$  (**Tableau 41**). Deux essais à  $1700^\circ\text{C}$  ont été menés avec des temps de recuit de 50 h et de 143 h afin d'éprouver la reproductibilité des essais et de garantir une zone d'interdiffusion plus étendue.

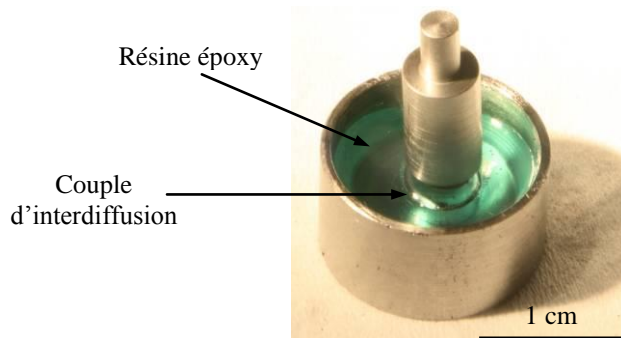
Couple	1		2		3		4	
Pastille	$U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$	$UO_2$	$U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$	$UO_2$	$U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$	$UO_2$	$U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$	$UO_2$
Densité apparente $\pm 0,23$ (% $D_{th}$ )	98,18	98,59	98,15	98,37	98,20	98,22	98,13	98,36
Température (°C)	1494 $\pm$ 1		1590 $\pm$ 1		1700 $\pm$ 3		1697 $\pm$ 1,5	
Temps (h)	150		213		50		143	
Humidité (ppm $H_2O$ )	1714 $\pm$ 51		1468 $\pm$ 55		1155 $\pm$ 28		1190 $\pm$ 55	
Potentiel d'oxygène ( $kJ.mol^{-1}$ )	-397 $\pm$ 1		-396 $\pm$ 1		-398 $\pm$ 1		-397 $\pm$ 1	

**Tableau 41** : Récapitulatif des essais d'interdiffusion menés sous une atmosphère Ar – 5%  $H_2$ .

## I.3. Caractérisation des couples d'interdiffusion

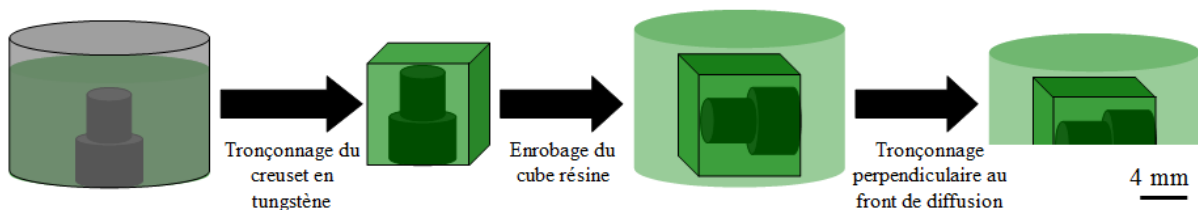
### I.3.1. Préparation

Après les recuits d'interdiffusion, de la résine époxy a été introduite dans le creuset afin d'enrober le couple d'interdiffusion et ne pas risquer de séparer les deux pastilles (**Figure 92**). Pour la même raison, cette opération a été effectuée sans sortir le système d'interdiffusion du four, ce qui a été particulièrement délicat en boîte-à-gants.



**Figure 92** : Couple d'interdiffusion enrobé dans le creuset en tungstène.

Le bloc de résine ne pouvant pas être extrait du creuset en tungstène, il a fallu dans un premier temps le tronçonner afin d'obtenir un bloc de résine de forme cubique contenant le couple. Ce bloc de résine a ensuite été enrobé de manière à pouvoir tronçonner le couple perpendiculairement au front de diffusion. Les différentes étapes sont schématisées sur la **Figure 93**. Les couples ont ensuite été polis jusqu'à un grade de 1  $\mu m$ .

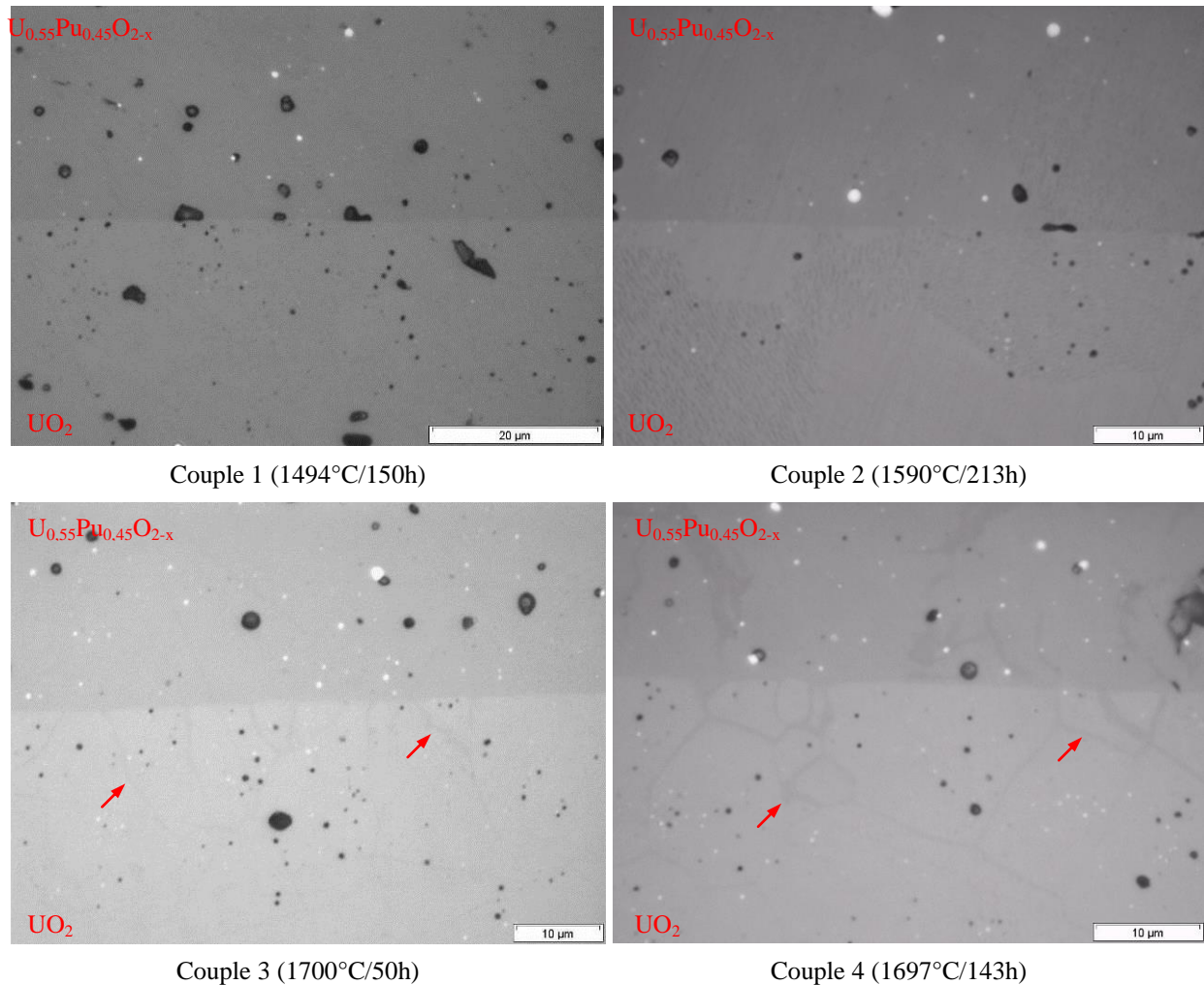


**Figure 93** : Schéma des étapes précédant le polissage miroir.



### I.3.2. Caractérisation par microscopie optique

La **Figure 94** présente des clichés optiques de l'interface des quatre couples d'interdiffusion avant révélation des joints de grains.



**Figure 94** : Micrographies optiques de l'interface des quatre couples d'interdiffusion  $UO_2 - U_{0.55}Pu_{0.45}O_{2-x}$ .

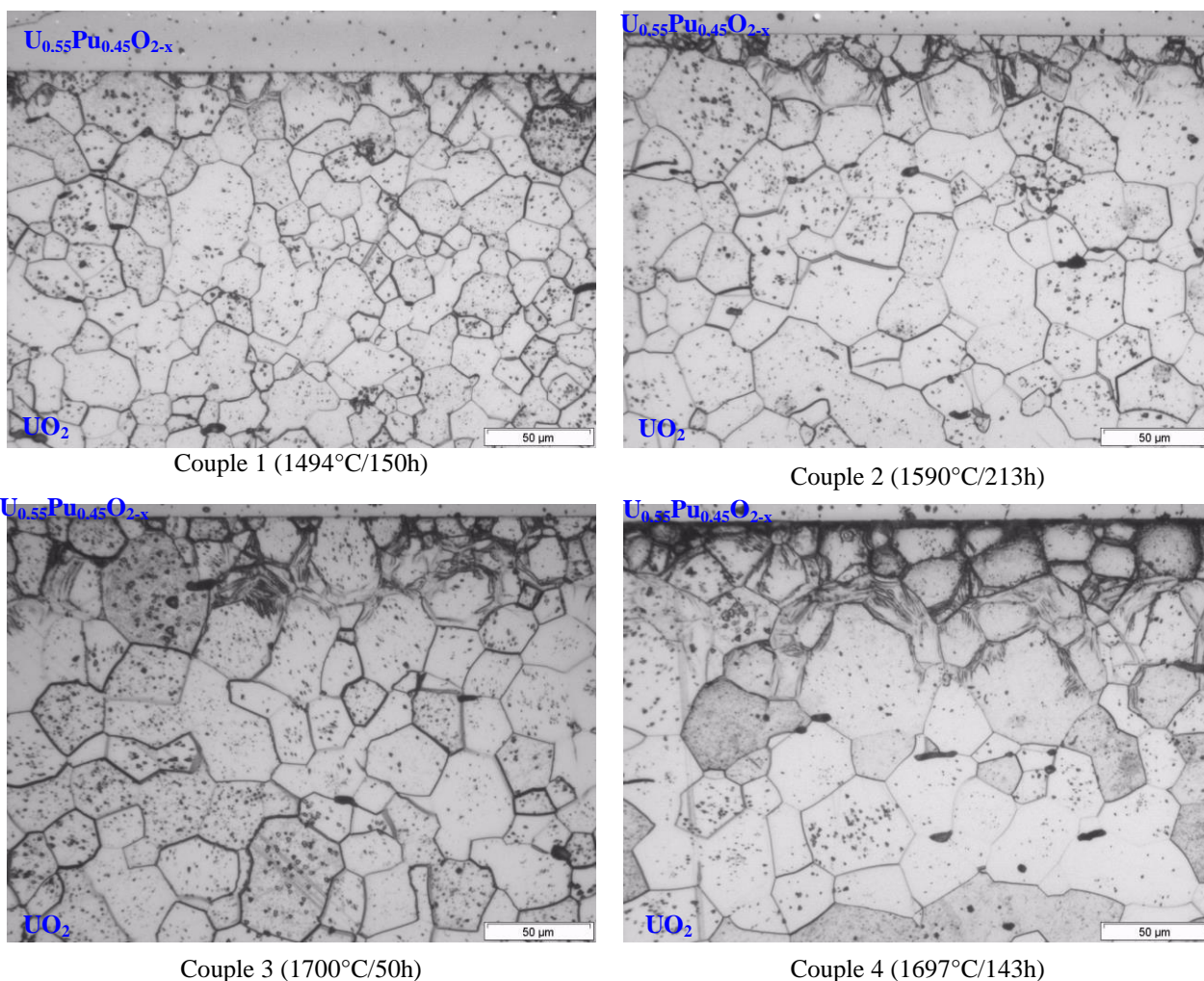
On peut voir très nettement sur les couples 3 et 4 la diffusion préférentielle du plutonium au sein des joints de grains des échantillons de  $UO_2$  (cette diffusion est relevée par les flèches rouges sur la **Figure 94**).

Dans le **Tableau 42** la taille moyenne des grains des céramiques  $U_{0.55}Pu_{0.45}O_{2-x}$  et  $UO_2$  après les différents recuits d'interdiffusion est reportée.

Couple	1	2	3	4
Taille moyenne des grains des céramiques $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$ ( $\mu m$ )	$10,4 \pm 0,7$	$10,5 \pm 0,5$	$10,3 \pm 0,5$	$10,3 \pm 0,5$
Taille moyenne des grains des céramiques $UO_2$ ( $\mu m$ )	$11,6 \pm 0,6$	$16,4 \pm 0,7$	$18,5 \pm 1,2$	$24,9 \pm 1,7$

**Tableau 42** : Taille moyenne des grains des céramiques  $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$  et  $UO_2$  après les différents recuits d'interdiffusion.

Alors que la taille moyenne des grains des céramiques  $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$  n'évolue pas, on note un grossissement significatif de la taille moyenne des grains au cœur des substrats de  $UO_2$ . Néanmoins, les micrographies de l'interface des quatre couples d'interdiffusion, après révélation des joints de grains des céramiques de  $UO_2$  (**Figure 95**), montrent que la taille des grains n'a pas évolué au plus près de l'interface de diffusion. On remarque donc que la diffusion du plutonium dans  $UO_2$  ralentit le grossissement des grains.



**Figure 95** : Micrographies optiques de l'interface des quatre couples d'interdiffusion  $UO_2 - U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$  après révélation des joints de grains des céramiques de  $UO_2$ .

### I.3.3. Caractérisation par spectroscopie d'absorption des rayons X

A partir d'échantillons témoins de  $\text{UO}_2$  et de  $\text{U}_{0,55}\text{Pu}_{0,45}\text{O}_{2-x}$ , l'évolution de la composition chimique des matériaux (*e.g.* écart à la stœchiométrie, nature des défauts) a été étudiée après les différents traitements thermiques de frittage, de pré-recuit et d'interdiffusion (pour deux températures :  $1494^\circ\text{C}$  et  $1700^\circ\text{C}$ ) par la technique de caractérisation XAFS.

#### I.3.3.1. Matériaux $\text{UO}_2$

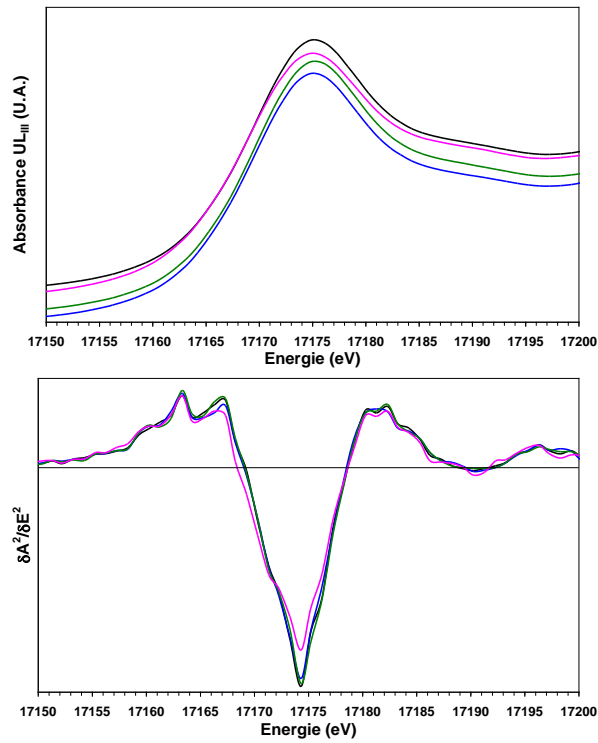
Le **Tableau 43** résume les différents échantillons analysés. Seul le spectre XANES de l'échantillon recuit à  $1700^\circ\text{C}$  (échantillon D) est exploitable du fait d'un endommagement de l'échantillon à analyser.

Echantillon	Condition de frittage	Composition	Condition de pré-recuit	Condition de recuit d'interdiffusion
<b>A</b> Témoin frittage			-	-
<b>B</b> Témoin pré-recuit				-
<b>C</b> Témoin interdiffusion $1500^\circ\text{C}$	$1720^\circ\text{C}/4\text{h}/\text{H}_2$	$\text{UO}_2$	$1486^\circ\text{C}/20\text{h}$ $-395 \pm 1 \text{ kJ.mol}^{-1}$	$1494^\circ\text{C}/150\text{h}$ $-397 \pm 1 \text{ kJ.mol}^{-1}$
<b>D</b> Témoin interdiffusion $1700^\circ\text{C}$				$1700^\circ\text{C}/50\text{h}$ $-398 \pm 1 \text{ kJ.mol}^{-1}$

**Tableau 43** : Récapitulatif des échantillons  $\text{UO}_2$  analysés.

##### I.3.3.1.1. Détermination du degré d'oxydation et des fractions molaires

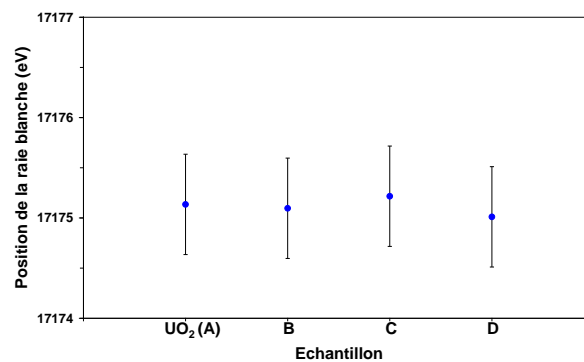
Les spectres XANES des échantillons de  $\text{UO}_2$ , collectés au seuil  $\text{U L}_{\text{III}}$  ainsi que les dérivées secondes correspondantes sont reportés à la **Figure 96**. Les positions des points d'inflexion et de la raie blanche sont données dans le **Tableau 44** ainsi que celles du composé de référence  $\text{UO}_{2,00}$  pour  $\text{U}^{+\text{IV}}$ , qui correspond à l'échantillon fritté. On rappelle que les conditions thermodynamiques du frittage des substrats de  $\text{UO}_2$  conduisent à des composés stœchiométriques. Comme le montre la **Figure 97**, aucun décalage de la raie blanche et du point d'inflexion n'est observé au seuil  $\text{U L}_{\text{III}}$ . Le degré d'oxydation de l'U est donc le même pour tous les échantillons et est égal à (+IV) pour les potentiels d'oxygène considérés. Ce résultat est en contradiction avec les calculs thermodynamiques (modèle de la FUELBASE) qui prévoient, dans les conditions de pré-recuit et de recuits d'interdiffusion, un écart à la stœchiométrie de +0,001. Cette valeur correspond à l'incertitude de la mesure, on peut donc considérer qu'il n'y a pas d'évolution de l'écart à la stœchiométrie des substrats de  $\text{UO}_2$  après les différents traitements thermiques de frittage, de pré-recuit et d'interdiffusion.



**Figure 96** : Spectres XANES et leurs dérivées secondes au seuil U L<sub>III</sub> des céramiques UO<sub>2</sub>.  
 (— : échantillon A ; — : échantillon B ; — : échantillon C ; — : échantillon D)

Seuil U L <sub>III</sub>			
Echantillon	Composition	Point d'inflexion (eV)	Raie blanche (eV)
<b>A (composé de référence)</b>		17169,6 (5)	17175,1 (5)
<b>B</b>	UO <sub>2</sub>	17169,5 (5)	17175,1 (5)
<b>C</b>		17169,6 (5)	17175,2 (5)
<b>D</b>		17169,0 (5)	17175,0 (5)

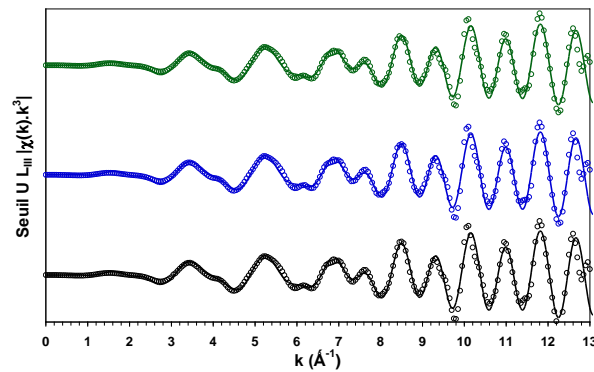
**Tableau 44** : Positions de la raie blanche et du point d'inflexion des spectres XANES présentés à la **Figure 96**.



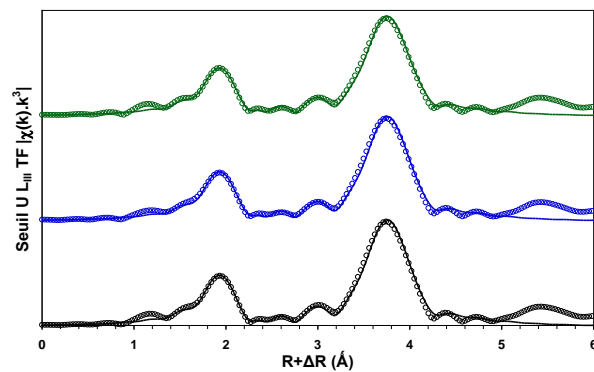
**Figure 97** : Position de la raie blanche du composé de référence et des céramiques UO<sub>2</sub> au seuil U L<sub>III</sub>.

### 1.3.3.1.2. Exploitation des spectres EXAFS

Les spectres EXAFS des deux échantillons de  $\text{UO}_2$  aux seuils U  $L_{III}$  et leur transformée de Fourier sont présentés aux **Figure 98** et **Figure 99**. Les deux pics intenses sur la **Figure 99** confirment la structure cristalline de symétrie cubique à faces centrées de  $\text{UO}_2$ . Les spectres ont donc été ajustés et les caractéristiques cristallographiques calculées en supposant que les échantillons sont des solutions solides de structure fluorine. Aucune distance supplémentaire de type métal-métal ou métal-oxygène n'a été ajoutée pour améliorer l'ajustement des données expérimentales. Les facteurs R (facteurs de corrélation) reportés dans le **Tableau 45** montrent qu'il y a un très bon accord entre les données expérimentales et ajustées. De plus, les valeurs de  $\text{DeLE0}$  très inférieures à 10 eV indiquent que le modèle structural utilisé en fichier d'entrée dans le programme de simulation FEFF est valide.



**Figure 98** : Spectres EXAFS aux seuils U  $L_{III}$  des céramiques  $\text{UO}_2$ .  
( $\circ$  : données expérimentales ; — : données ajustées ; — : échantillon A ; — : échantillon B ; — : échantillon C)



**Figure 99** : Transformées de Fourier des spectres EXAFS aux seuils U  $L_{III}$  des céramiques  $\text{UO}_2$ .  
( $\circ$  : données expérimentales ; — : données ajustées ; — : échantillon A ; — : échantillon B ; — : échantillon C)

Echantillon	Seuil	Couche	R (Å)	N	$\sigma^2$ (Å <sup>2</sup> )	Facteur R	DelE0 (eV)	R (Å) calculé par DRX
A	U	O	2,36 (1)	8,1 (5)	0,004 (1)	0,007	3,0 (1)	2,369 (1)
		U	3,867 (5)	11,8 (5)	0,002 (1)			3,869 (1)
		O	4,52 (2)	24 (2)	0,007 (1)			4,536 (1)
B	U	O	2,36 (1)	8,1 (5)	0,004 (1)	0,007	3,1 (1)	2,369 (1)
		U	3,867 (5)	11,8 (5)	0,002 (1)			3,868 (1)
		O	4,51 (2)	24 (2)	0,007 (1)			4,535 (1)
C	U	O	2,36 (1)	8,0 (5)	0,005 (1)	0,007	3,0 (1)	2,369 (1)
		U	3,867 (5)	11,7 (5)	0,002 (1)			3,869 (1)
		O	4,51 (2)	24 (2)	0,007 (1)			4,536 (1)

**Tableau 45** : Paramètres cristallographiques déterminés par l'ajustement des spectres d'EXAFS collectés aux seuils U L<sub>III</sub> ( $\sigma^2$  : facteur de Debye-Waller, DelE0 : décalage en énergie entre les spectres expérimentaux et les données ajustées).

On note que les paramètres cristallographiques déterminés à partir des spectres EXAFS de tous les échantillons sont identiques. Les distances U-O de la première sphère de coordination sont légèrement inférieures à celles calculées par DRX à l'incertitude près.

Les coordinences calculées pour la première sphère de coordination ainsi que les distances U-U qui sont identiques à celles calculées par DRX permettent de conclure que la composition chimique des substrats de UO<sub>2</sub> est identique et n'a pas évolué au cours des expériences d'interdiffusion.

### I.3.3.2. Matériaux U<sub>0,55</sub>Pu<sub>0,45</sub>O<sub>2-x</sub>

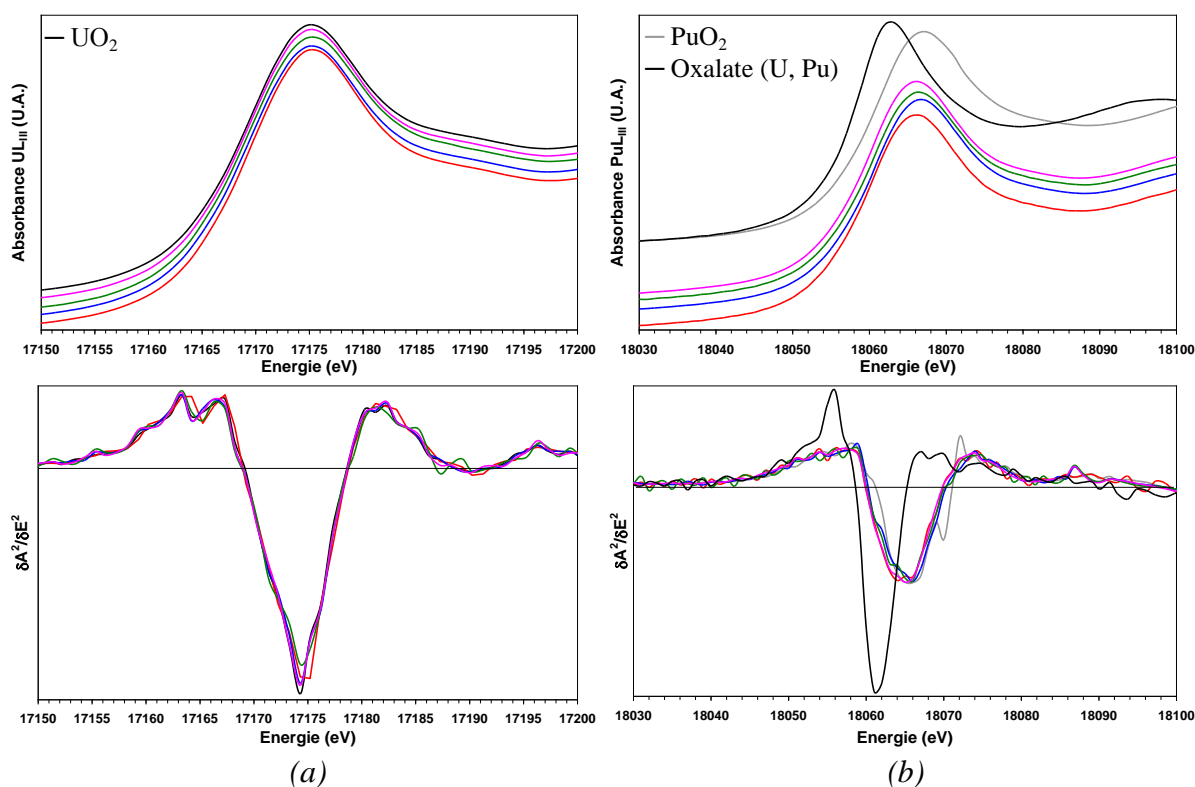
Le **Tableau 46** résume les différents échantillons analysés.

Echantillon	Condition de frittage	Composition	Condition de pré-recuit	Condition de recuit de diffusion
<b>A</b> Témoïn frittage			-	-
<b>B</b> Témoïn pré-recuit				-
<b>C</b> Témoïn interdiffusion 1500°C	1693°C/24h -423 ± 1 kJ.mol <sup>-1</sup>	U <sub>0,55</sub> Pu <sub>0,45</sub> O <sub>2-x</sub>	1490°C/20h -394 ± 1 kJ.mol <sup>-1</sup>	1494°C/150h -397 ± 1 kJ.mol <sup>-1</sup>
<b>D</b> Témoïn interdiffusion 1700°C				1700°C/50h -398 ± 1 kJ.mol <sup>-1</sup>

**Tableau 46** : Récapitulatif des échantillons U<sub>0,55</sub>Pu<sub>0,45</sub>O<sub>2-x</sub> analysés.

### 1.3.3.2.1. Détermination du degré d'oxydation et des fractions molaires

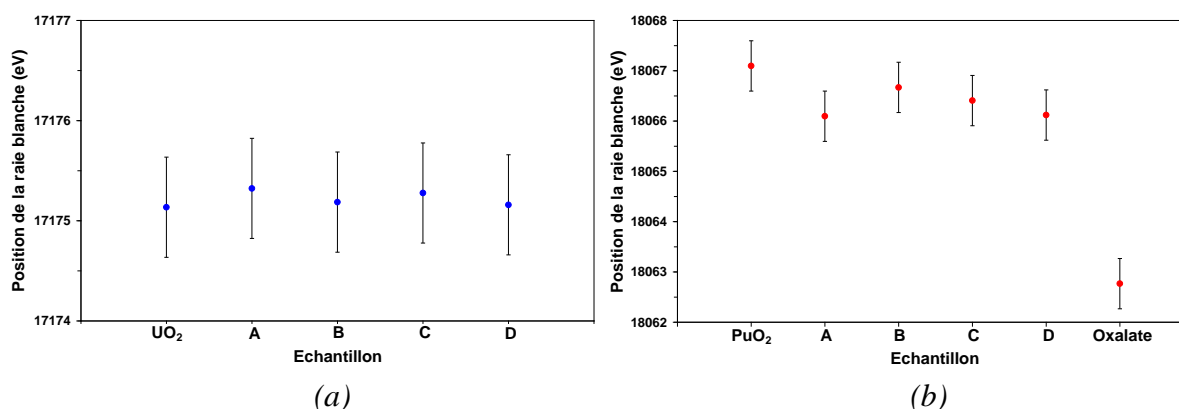
Les spectres XANES des échantillons de  $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$ , collectés au seuil U  $L_{III}$  et Pu  $L_{III}$  ainsi que les dérivées secondes correspondantes sont reportés à la **Figure 100**. Les positions des points d'inflexion et de la raie blanche sont données dans le **Tableau 47** ainsi que celles des composés de référence  $UO_2$  pour l' $U^{+IV}$ ,  $PuO_2$  pour le  $Pu^{+IV}$  et un oxalate mixte  $((U_{0,90}^{+IV}Pu_{0,10}^{+III})_2(C_2O_4)_5,6H_2O)$  pour le  $Pu^{+III}$ . Comme le montre la **Figure 101**, aucun décalage de la raie blanche et du point d'inflexion n'est observé au seuil U  $L_{III}$  par rapport à l' $UO_2$ . Le degré d'oxydation de l' $U$  est donc le même pour tous les échantillons et est égal à (+IV) pour les potentiels d'oxygène considérés. Néanmoins, un décalage de la raie blanche et du point d'inflexion vers les énergies moins élevées est mis en évidence au seuil Pu  $L_{III}$ . Cela signifie que les degrés d'oxydation du Pu sont compris entre ceux de  $PuO_2$  et de l'oxalate et donc que le Pu a une valence mixte  $Pu^{+IV}/Pu^{+III}$  pour tous les échantillons étudiés.



**Figure 100** : Spectres XANES et leur dérivée seconde au seuil (a) U  $L_{III}$  et (b) Pu  $L_{III}$  des céramiques  $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$ .  
 (— : échantillon A ; — : échantillon B ; — : échantillon C ; — : échantillon D)

Echantillon	Composition	Seuil U L <sub>III</sub>		Seuil Pu L <sub>III</sub>	
		Point d'inflexion (eV)	Raie blanche (eV)	Point d'inflexion (eV)	Raie blanche (eV)
A	U <sub>0,55</sub> Pu <sub>0,45</sub> O <sub>2-x</sub>	17169,4 (5)	17175,3 (5)	18060,6 (5)	18066,1 (5)
B		17169,3 (5)	17175,2 (5)	18060,9(5)	18066,7(5)
C		17169,2 (5)	17175,3(5)	18060,7(5)	18066,4(5)
D		17169,4 (5)	17175,2(5)	18060,6(5)	18066,1(5)
Composé de référence	UO <sub>2</sub>	17169,6 (5)	17175,1 (5)	-	-
Composé de référence	PuO <sub>2</sub>	-	-	18061,4 (5)	18067,1 (5)
Composé de référence	(U <sup>+IV</sup> <sub>0,90</sub> Pu <sup>+III</sup> <sub>0,10</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>5</sub> .6H <sub>2</sub> O	-	-	18059,1 (5)	18062,8 (5)

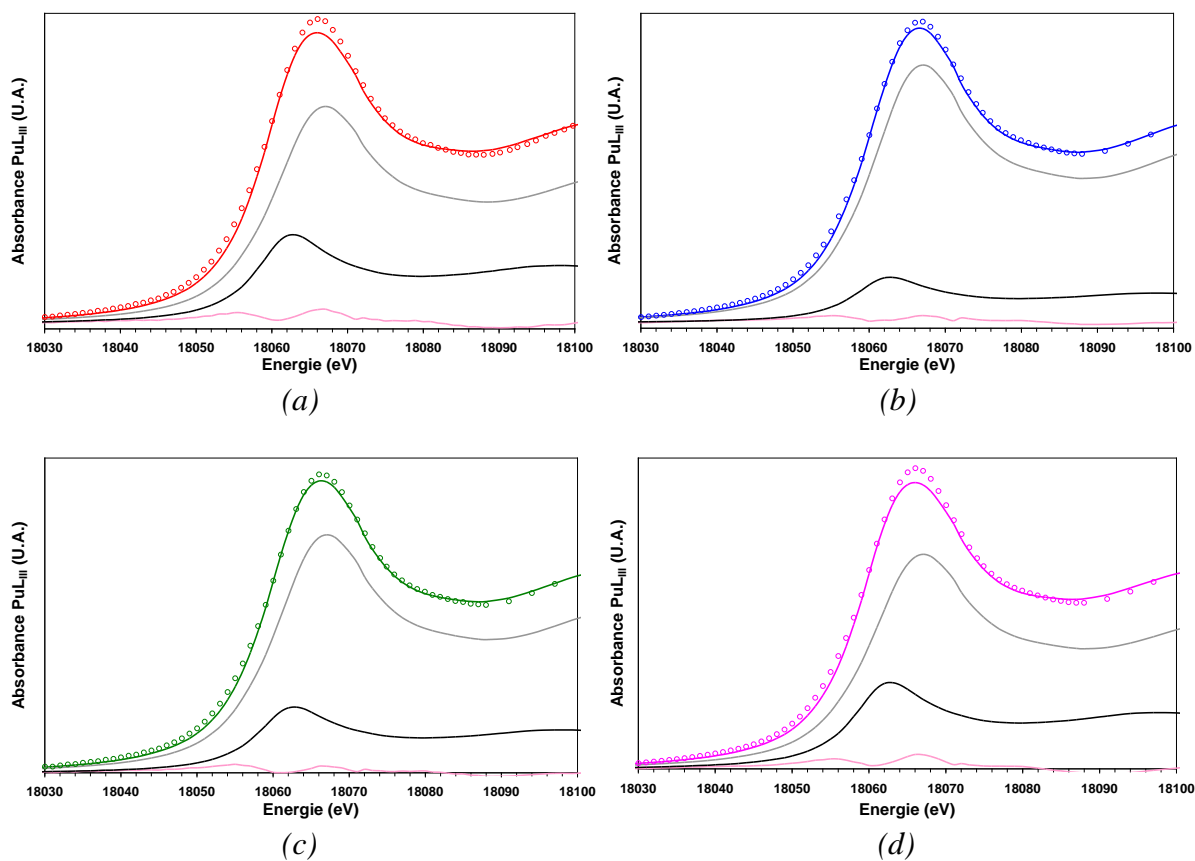
**Tableau 47** : Positions de la raie blanche et du point d'inflexion des spectres XANES présentés à la **Figure 100**.



**Figure 101** : Position de la raie blanche des composés de référence et des céramiques U<sub>0,55</sub>Pu<sub>0,45</sub>O<sub>2-x</sub> au seuil (a) U L<sub>III</sub> et (b) Pu L<sub>III</sub>.

Les fractions molaires des différentes espèces cationiques ont été déterminées par combinaison linéaire des courbes d'absorption des composés de référence (PuO<sub>2</sub> et oxalate de plutonium) au seuil Pu L<sub>III</sub> (**Figure 102**). Le bon ajustement des données expérimentales, caractérisé par un très faible facteur R et  $\chi^2$  (**Tableau 48**), confirme la validité des fractions molaires déterminées (**Tableau 49**). Les valeurs des rapports O/M ont été calculées à partir de ces fractions molaires et sont présentées également dans le **Tableau 49**.





**Figure 102** : Combinaison linéaire des composés de référence  $\text{PuO}_2$  et oxalate du spectre XANES des céramiques frittées  $\text{U}_{0,55}\text{Pu}_{0,45}\text{O}_{2-x}$  (a) échantillon A, (b) échantillon B, (c) échantillon C, (d) échantillon D. ( $\circ$  : points expérimentaux ; — : ajustement)

Echantillon	Composition	Facteur R	$\chi^2$
A	$\text{U}_{0,55}\text{Pu}_{0,45}\text{O}_{2-x}$	$7.10^{-3}$	$1.10^{-3}$
B		$3.10^{-3}$	$5.10^{-4}$
C		$4.10^{-3}$	$7.10^{-4}$
D		$7.10^{-3}$	$1.10^{-3}$

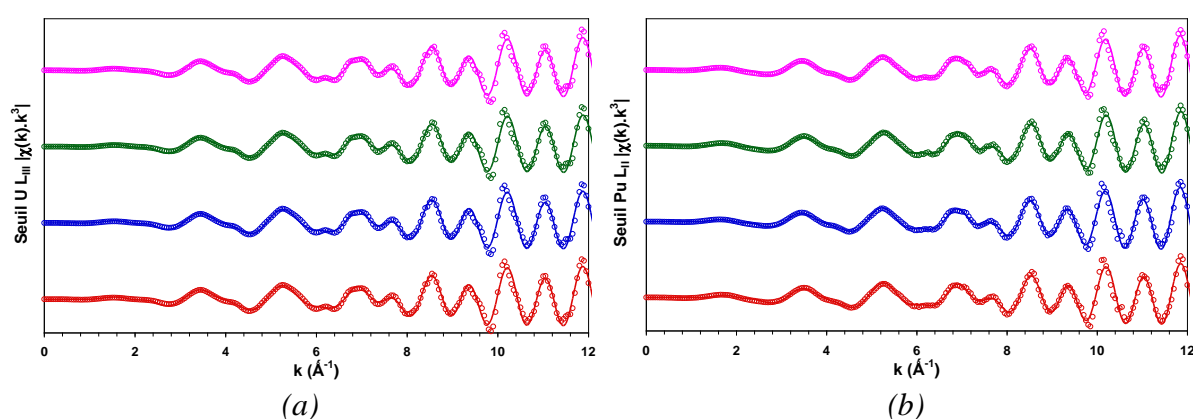
**Tableau 48** : Facteurs R et  $\chi^2$  des combinaisons linéaires de la **Figure 102**.

Echantillon	Composition	Fraction molaire (%)			O/M
		$\text{U}^{+IV}$	$\text{Pu}^{+IV}$	$\text{Pu}^{+III}$	
A	$\text{U}_{0,55}\text{Pu}_{0,45}\text{O}_{2-x}$		$78,6 \pm 1,3$	$21,4 \pm 1,3$	$1,951 \pm 0,003$
B		100	$89,3 \pm 0,8$	$10,7 \pm 0,8$	$1,976 \pm 0,002$
C			$84,2 \pm 1,0$	$15,8 \pm 1,0$	$1,964 \pm 0,002$
D			$78,9 \pm 1,3$	$21,1 \pm 1,3$	$1,952 \pm 0,003$

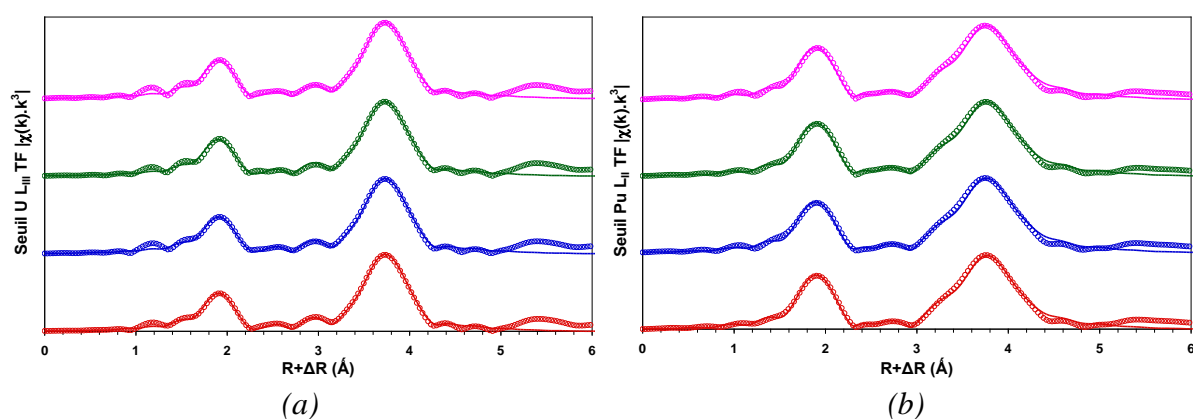
**Tableau 49** : Fractions molaires d' $\text{U}^{+IV}$ ,  $\text{Pu}^{+IV}$  et  $\text{Pu}^{+III}$  et rapports O/M des céramiques  $\text{U}_{0,55}\text{Pu}_{0,45}\text{O}_{2-x}$ .

### 1.3.3.2.2. Exploitation des spectres EXAFS

Les spectres EXAFS des échantillons de  $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$  aux seuils U  $L_{III}$  et Pu  $L_{II}$  et leur transformée de Fourier sont présentés aux **Figure 103** et **Figure 104**. Les deux pics intenses sur la **Figure 104** confirment la structure cristalline de symétrie cubique à faces centrées de  $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$ . Les spectres ont donc été ajustés et les caractéristiques cristallographiques calculées en supposant que les échantillons sont des solutions solides de structure fluorine. Aucune distance supplémentaire de type métal-métal ou métal-oxygène n'a été ajoutée pour améliorer l'ajustement des données expérimentales. Les facteurs R (facteurs de corrélation) reportés dans le **Tableau 50** montrent qu'il y a un très bon accord entre les données expérimentales et ajustées. De plus, les valeurs de  $DeIE0$  très inférieures à 10 eV indiquent que le modèle structural utilisé en fichier d'entrée dans le programme de simulation FEFF est valide.



**Figure 103** : Spectres EXAFS aux seuils (a) U  $L_{III}$  et (b) Pu  $L_{II}$  des céramiques  $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$ .  
 (○ : données expérimentales ; — : données ajustées ; — : échantillon A ; — : échantillon B ; — : échantillon C ; — : échantillon D)



**Figure 104** : Transformées de Fourier des spectres EXAFS aux seuils (a) U  $L_{III}$  et (b) Pu  $L_{II}$  des céramiques  $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$ .  
 (○ : données expérimentales ; — : données ajustées ; — : échantillon A ; — : échantillon B ; — : échantillon C ; — : échantillon D)

Echantillon	Seuil	Couche	R (Å)	N	$\sigma^2$ (Å <sup>2</sup> )	Facteur R	DeIE0 (eV)	R (Å) calculé par DRX
A	Pu	O	2,34 (1)	8,0 (5)	0,004 (1)	0,007	-0,02 (1)	2,355 (1)
		Pu et U	3,850 (5)	11,7 (5)	0,002 (1)			3,846 (1)
		O	4,46 (2)	24 (2)	0,006 (1)			4,510 (1)
	U	O	2,35 (1)	8,1 (5)	0,004 (1)	0,004	1,9 (1)	2,356 (1)
		Pu et U	3,844 (5)	11,7 (5)	0,002 (1)			3,847 (1)
		O	4,49 (2)	24 (2)	0,005 (1)			4,511 (1)
B	Pu	O	2,34 (1)	8,0 (5)	0,004 (1)	0,008	-1,2 (1)	2,355 (1)
		Pu et U	3,851 (5)	11,6 (5)	0,002 (1)			3,846 (1)
		O	4,46 (2)	24 (2)	0,006 (1)			4,510 (1)
	U	O	2,35 (1)	8,1 (5)	0,004 (1)	0,004	1,9 (1)	2,356 (1)
		Pu et U	3,843 (5)	11,7 (5)	0,002 (1)			3,847 (1)
		O	4,49 (2)	24 (2)	0,005 (1)			4,511 (1)
C	Pu	O	2,34 (1)	8,0 (5)	0,004 (1)	0,007	-0,1 (1)	2,355 (1)
		Pu et U	3,849 (5)	11,6 (5)	0,002 (1)			3,845 (1)
		O	4,46 (2)	24 (2)	0,006 (1)			4,509 (1)
	U	O	2,34 (1)	8,0 (5)	0,004 (1)	0,005	1,7 (1)	2,355 (1)
		Pu et U	3,841 (5)	11,7 (5)	0,002 (1)			3,845 (1)
		O	4,49 (2)	24 (2)	0,005 (1)			4,509 (1)
D	Pu	O	2,34 (1)	7,8 (5)	0,004 (1)	0,009	-0,9 (1)	2,355 (1)
		Pu et U	3,851 (5)	11,6 (5)	0,002 (1)			3,846 (1)
		O	4,46 (2)	24 (2)	0,006 (1)			4,510 (1)
	U	O	2,34 (1)	8,0 (5)	0,004 (1)	0,005	1,9 (1)	2,356 (1)
		Pu et U	3,843 (5)	11,6 (5)	0,002 (1)			3,847 (1)
		O	4,49 (2)	24 (2)	0,005 (1)			4,511 (1)

**Tableau 50** : Paramètres cristallographiques déterminés par l'ajustement des spectres d'EXAFS collectés aux seuils U L<sub>III</sub> et Pu L<sub>II</sub> ( $\sigma^2$  : facteur de Debye-Waller, DeIE0 : décalage en énergie entre les spectres expérimentaux et les données ajustées).

On obtient des résultats identiques entre les céramiques frittées et les échantillons ayant subi les traitements thermiques de pré-recuit et d'interdiffusion. Comme observé dans le chapitre II, la variation des rapports O/M entre 1,95 et 2,00 n'a donc pas d'impact sur

l'environnement local des cations. Les défauts ponctuels pourraient être répartis de manière non aléatoire dans les oxydes mixtes  $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$  sous forme de clusters  $[Pu^{+III} - V_O^{\bullet\bullet} - Pu^{+III}]$  et/ou d'interstitiels métalliques.

Ainsi, les caractéristiques cristallographiques des oxydes mixtes  $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$  ayant subi les différents traitements thermiques de frittage, de pré-recuit et d'interdiffusion paraissent identiques, à l'exception de la présence variable de défauts ponctuels répartis de manière non aléatoire dans la structure et donc difficilement quantifiables.

### I.3.3.3. Conclusion

A partir des rapports O/M déterminés par XANES, il a été possible de déduire le potentiel d'oxygène effectif des recuits d'interdiffusion via le modèle thermodynamique de la FUELBASE.

Le **Tableau 51** présente un récapitulatif des caractéristiques physico-chimiques des échantillons d'interdiffusion. On a supposé que le rapport O/M de l'oxyde mixte du couple 4 était le même que celui du couple 3, du fait de la similitude des conditions thermodynamiques visées. Dans le cas de l'essai 2, nous ne disposons pas d'analyse XANES. La valeur du rapport O/M est la moyenne arithmétique entre les valeurs des rapports O/M des oxydes mixtes recuits à 1494°C et 1700°C.

Couple	1		2		3		4	
Pastille	$U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$	UO <sub>2</sub>	$U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$	UO <sub>2</sub>	$U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$	UO <sub>2</sub>	$U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$	UO <sub>2</sub>
Densité apparente ± 0,23 (%D <sub>th</sub> )	98,18	98,59	98,15	98,37	98,20	98,22	98,13	98,36
Température (°C)	1494 ± 1		1590 ± 1		1700 ± 3		1697 ± 1,5	
Temps (h)	150		213		50		143	
Humidité (ppm H <sub>2</sub> O)	1714 ± 51		1468 ± 55		1155 ± 28		1190 ± 55	
Potentiel d'oxygène (kJ.mol <sup>-1</sup> )	-397 ± 1		-396 ± 1		-398 ± 1		-397 ± 1	
Taille moyenne de grains après recuit de diffusion (µm)	10,4 ± 0,7	11,6 ± 0,6	10,5 ± 0,5	16,4 ± 0,7	10,3 ± 0,5	18,5 ± 1,2	10,3 ± 0,5	24,9 ± 1,7
O/M XANES	1,964 ± 0,002		1,968 ± 0,002		1,952 ± 0,003		1,952 ± 0,003	
Potentiel d'oxygène effectif FUELBASE (kJ.mol <sup>-1</sup> )	-430 ± 5		-		-395 ± 5		-395 ± 5	

**Tableau 51** : Récapitulatif des essais d'interdiffusion menés sous une atmosphère Ar – 5% H<sub>2</sub>.

### I.3.4. Analyse des profils par microsonde électronique

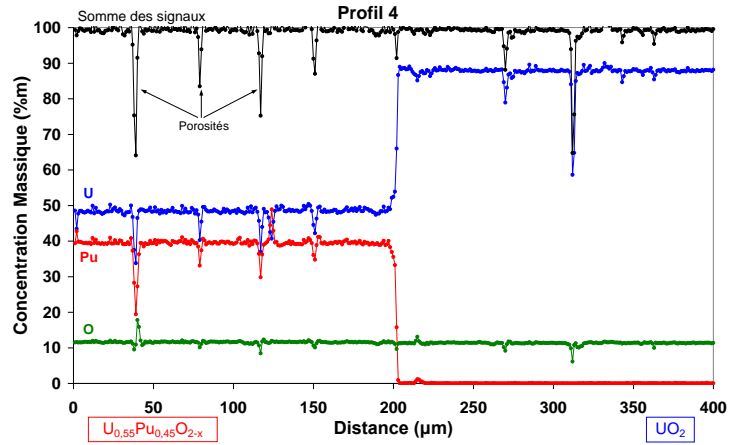
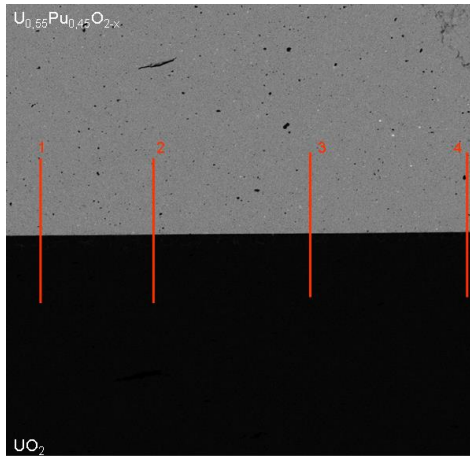
L'interdiffusion a été étudiée par analyse des profils de concentration massique des éléments U et Pu obtenus à l'aide d'analyses avec la microsonde électronique de Castaing. Malgré l'attention portée aux différentes étapes de tronçonnage et de polissage afin d'assurer la qualité des mesures, la difficulté liée au travail en boîte-à-gants et à la petite taille des échantillons a conduit certains couples d'interdiffusion à ne pas être parfaitement plans suivant une direction parallèle à l'interface de collage. Ce défaut a été pris en compte lors des analyses et corrigé par la suite lors du traitement des données.

Pour chacun des couples, une analyse de la distribution relative des éléments en U, Pu et O a été réalisée dans une zone de taille  $1024 \times 1024 \mu\text{m}^2$  correspondant à la zone où les profils de concentrations massiques ont été obtenus. Plusieurs profils en U, Pu et O, d'au moins 300 points, ont été réalisés perpendiculairement à l'interface de collage (**Figure 105a**). L'analyse de ces profils montre que la zone d'interdiffusion ne s'étale qu'entre 2 et 5  $\mu\text{m}$  suivant les conditions de recuit et malgré des temps de recuit longs. Ces distances d'interdiffusion sont faibles par rapport à la zone d'analyse de la microsonde. En conséquence, les points mesurés dans la zone d'interdiffusion représentent des valeurs moyennes d'écart de concentration qui sont non négligeables par rapport à l'intervalle de concentration des profils d'interdiffusion. Cela entraîne ainsi une grande incertitude sur les valeurs de concentrations et finalement sur le coefficient d'interdiffusion.

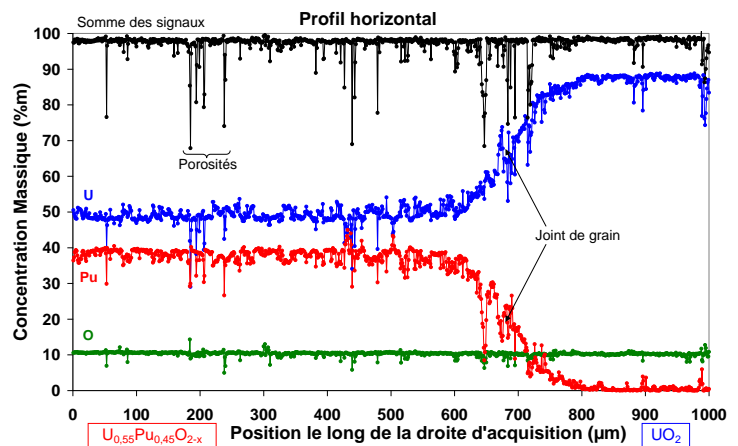
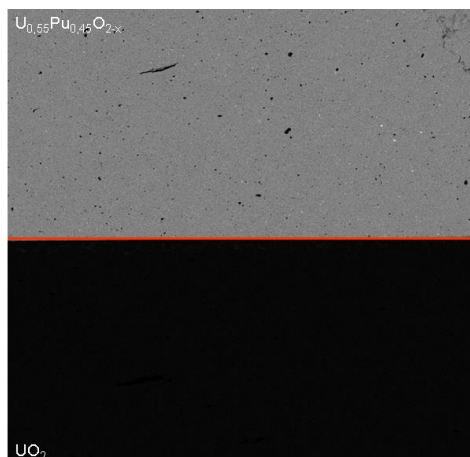
Pour gagner en précision, il a été proposé de réaliser des profils de concentration au plus près de l'interface. C'est ainsi qu'un petit décalage de positionnement de l'échantillon a été mis à profit pour acquérir un profil horizontalement dans le repère de la microsonde qui s'est avéré être décalé par rapport à l'interface de diffusion d'un angle  $\alpha$  très faible (au maximum  $1,8^\circ$ ) comme l'illustre la **Figure 105b**. Un profil de concentration massique en U, Pu et O d'au moins 1000 points horizontal a donc été acquis sur chacun des couples avec un angle  $\alpha$  différent, spécifique à chaque couple étudié. L'angle  $\alpha$  doit être déterminé avec une grande rigueur car la mesure du coefficient d'interdiffusion rapporté à un profil perpendiculaire dépend de  $\sin^2(\alpha)$  et donc approximativement de  $\alpha^2$  si  $\alpha$  tend vers 0. Par ailleurs, on sait que certains couples ne sont pas parfaitement plans et donc que les points analysés à la microsonde ne sont pas tous sur le même plan  $z$ . Pour déterminer l'angle  $\alpha$  à partir des coordonnées fournies par la microsonde une correction des coordonnées  $(x, y)$  de tous les points du profil paraît nécessaire. La démarche suivie pour réaliser cette correction de coordonnées et les calculs pour déterminer précisément l'angle  $\alpha$  sont décrits en Annexe 3. La dilatation thermique en chaque point du profil est prise en compte pour déterminer les coordonnées des points. Finalement, la correction cumulée apportée aux abscisses des points de mesure est d'environ 1  $\mu\text{m}$  sur la totalité du profil, ce qui reste négligeable. En revanche, on constate que l'angle  $\alpha$  calculé sans correction (*i.e.*  $z=z_c$ ) peut être deux fois plus élevé que celui calculé en corrigeant les coordonnées en  $z$ , ce qui conduirait à un coefficient d'interdiffusion quatre fois supérieur.

Connaissant la valeur de l'angle  $\alpha$ , les profils de concentration issus des profils horizontaux ont été tracés perpendiculairement à l'interface de collage (**Figure 105c**).

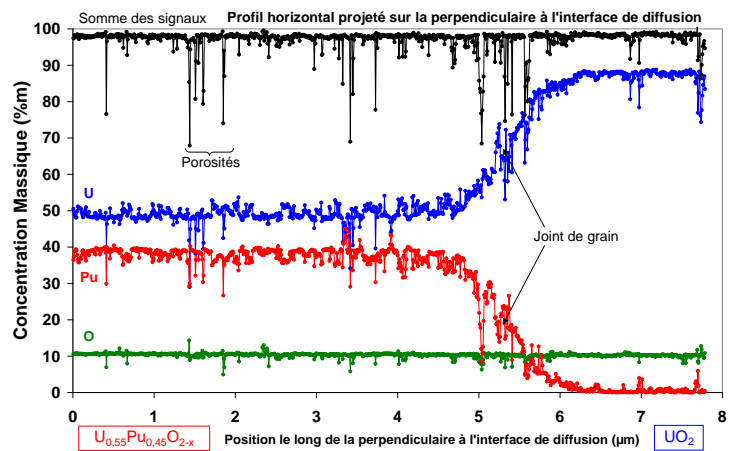
## Couple 1 (1494°C/150h)



(a)



(b)

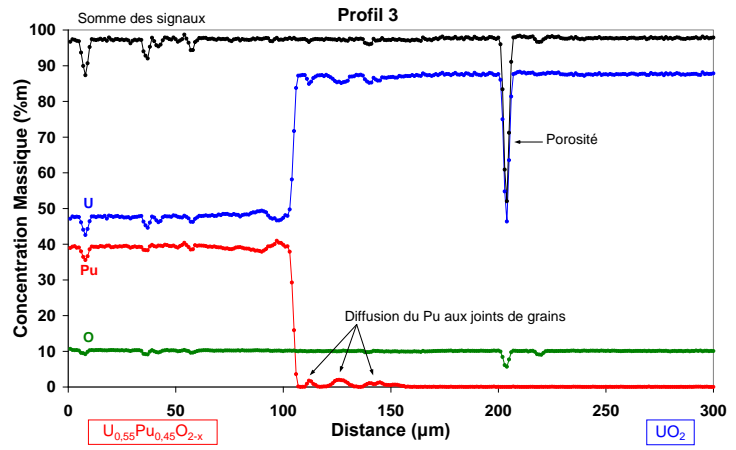
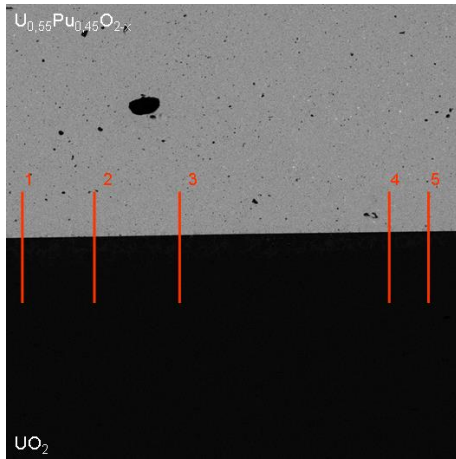


(c)

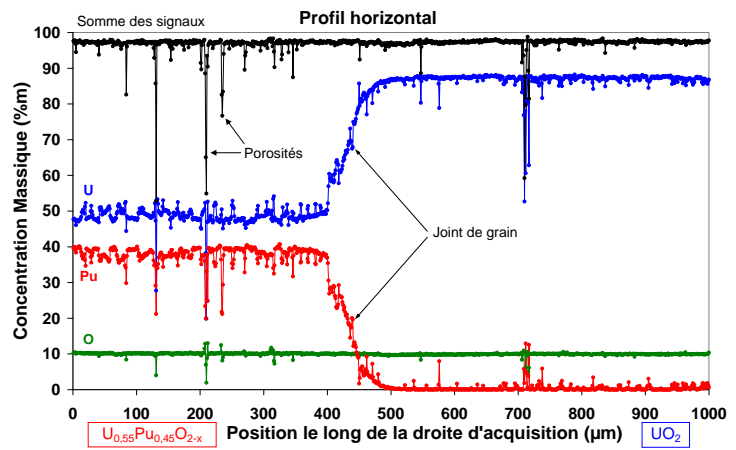
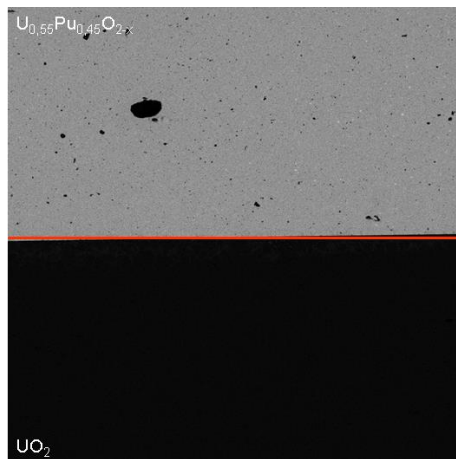
Angle  $\alpha$  (rad)

$$7,78496 \cdot 10^{-3} \pm 2,73 \cdot 10^{-5}$$

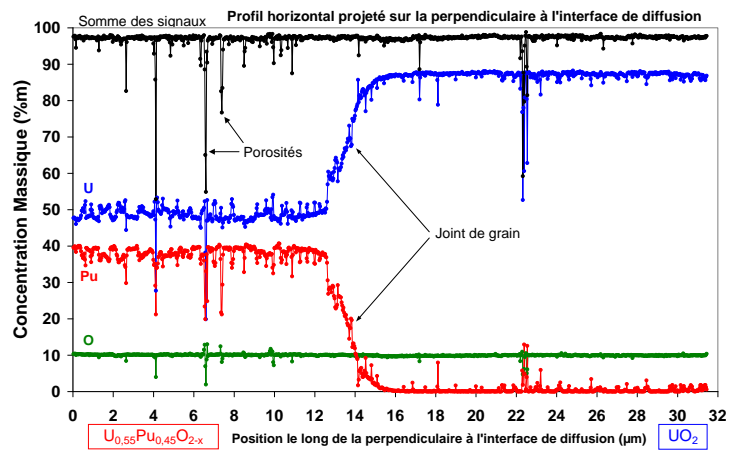
## Couple 2 (1590°C/213h)



(a)



(b)

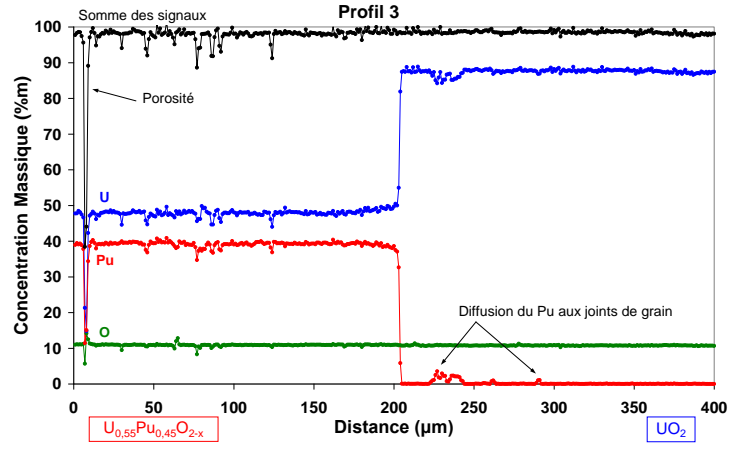
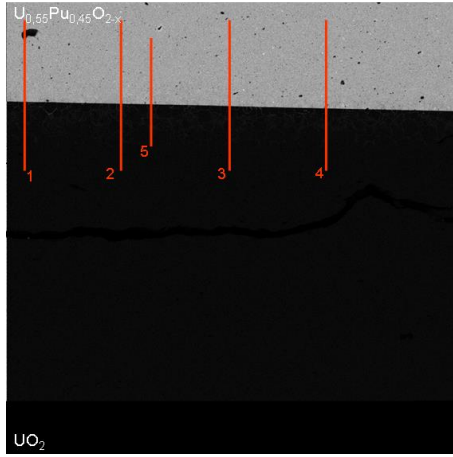


(c)

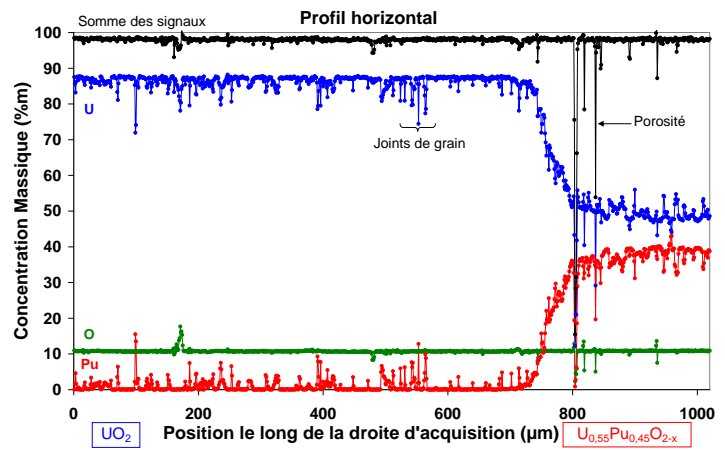
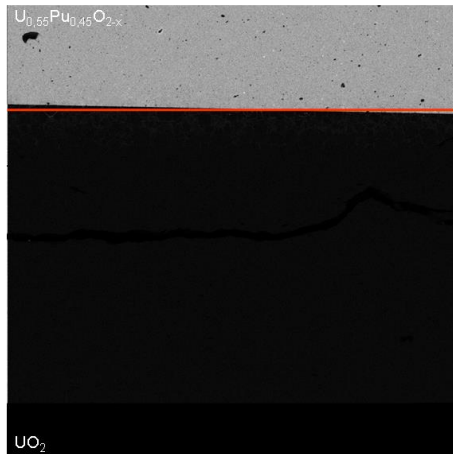
Angle  $\alpha$  (rad)

$$3,14513 \cdot 10^{-2} \pm 1,00 \cdot 10^{-5}$$

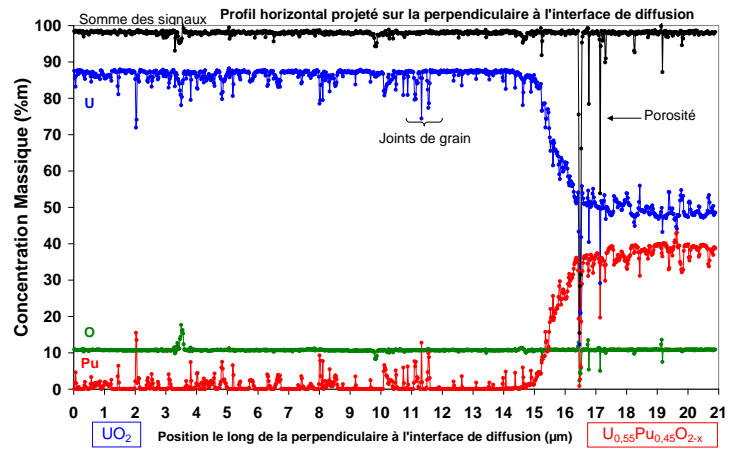
## Couple 3 (1700°C/50h)



(a)



(b)



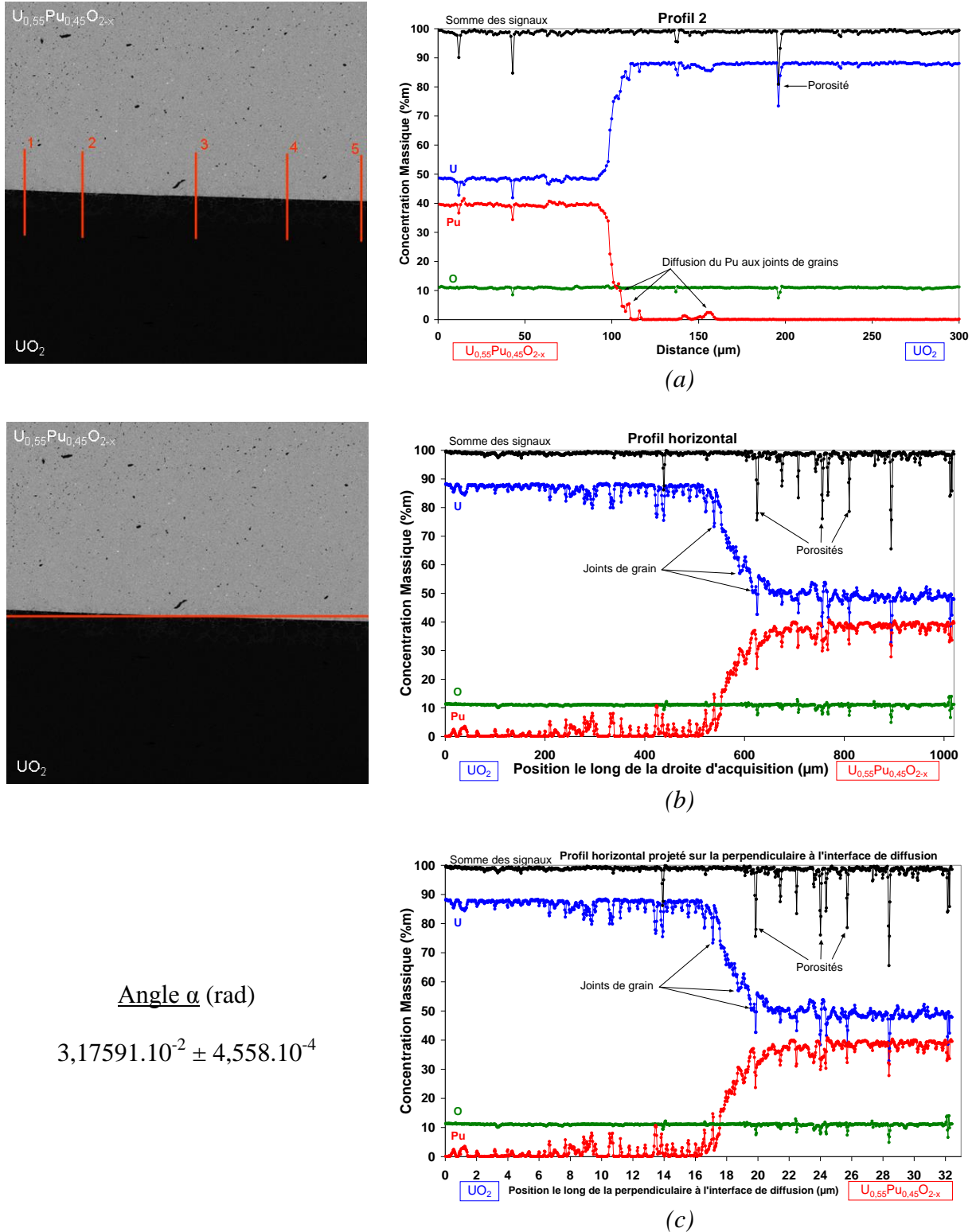
(c)

Angle  $\alpha$  (rad)

$$2,04815 \cdot 10^{-2} \pm 2,34 \cdot 10^{-5}$$



## Couple 4 (1697°C/143h)

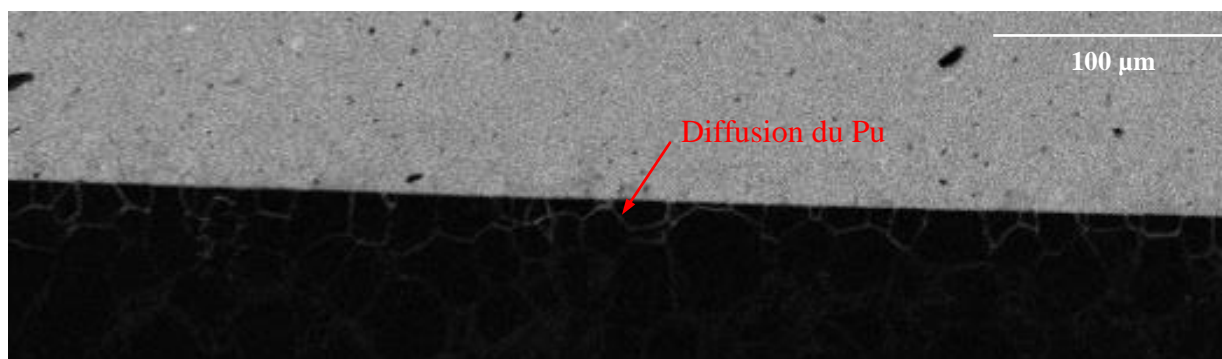


Angle  $\alpha$  (rad)

$$3,17591 \cdot 10^{-2} \pm 4,558 \cdot 10^{-4}$$

**Figure 105** : Cartographies X en Pu et profils de concentration (a) perpendiculaires à l'interface de diffusion, (b) horizontaux, (c) horizontaux projetés perpendiculairement à l'interface de diffusion, pour chacun des couples d'interdiffusion.

La **Figure 106** met en exergue la diffusion préférentielle du plutonium aux joints de grains de  $\text{UO}_2$  et au voisinage de l'interface de collage du couple 4.



**Figure 106** : Observation de la diffusion aux joints de grains de  $\text{UO}_2$  sur la cartographie X en Pu de l'interface de collage du couple 4.

## II. Modélisation des profils d'interdiffusion

Dans le cadre de notre étude qui met en œuvre des matériaux polycristallins, les profils de concentration obtenus sont modélisés afin de s'affranchir des variations locales liées à la présence de joints de grains ou de porosités. A partir des profils modélisés, trois méthodes de calcul sont utilisées pour déterminer les coefficients d'interdiffusion volumique (Boltzmann-Matano, Den Broeder et Hall).

### II.1. Calcul du profil d'interdiffusion en concentration molaire

Les profils d'interdiffusion obtenus par analyse microsonde sont exprimés en concentration massique. Cependant, les profils de concentration nécessaires à la détermination du coefficient d'interdiffusion volumique par la méthode de Boltzmann-Matano sont exprimés en  $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Les profils de concentration molaire ( $C_U$  et  $C_{Pu}$ ) sont calculés à partir des fractions atomiques de Pu ( $y$ ) et du volume molaire ( $V_m$ ) selon les formules suivantes :

$$C_U = \frac{4(1-y)}{V_m} \text{ et } C_{Pu} = \frac{4y}{V_m}$$

Le volume molaire est calculé à partir du paramètre de maille de l'oxyde mixte  $\text{U}_{1-y}\text{Pu}_y\text{O}_{2-x}$ , corrigé de la dilatation thermique (Cat 1990) :

$$a_T (\text{Å}) = a_0 \cdot (1 + \alpha_T)$$

avec  $a_0 (\text{Å}) = (5,470 - 0,074y + (0,301 + 0,11y) \cdot x)$  et  $\alpha_T$  le coefficient de dilatation thermique qui s'exprime différemment selon le domaine de température considérée. Ainsi, les expressions respectives sont :

- Pour  $T \leq 700^\circ\text{C}$  :

$$\alpha_T = (1,1833 \cdot 10^{-5} - 5,013 \cdot 10^{-9} T + 3,756 \cdot 10^{-12} T^2 - 6,125 \cdot 10^{-17} T^3) \cdot (1 + 3,9x)$$

- Pour  $T > 700^\circ\text{C}$  :

$$\alpha_T = (9,828 \cdot 10^{-6} - 6,390 \cdot 10^{-10} T + 1,330 \cdot 10^{-12} T^2 - 1,757 \cdot 10^{-17} T^3) \cdot (1 + 3,9x)$$

Le volume molaire a été calculé en prenant pour la solution solide  $\text{U}_{1-y}\text{Pu}_y\text{O}_{2\pm x}$  une maille cristalline du type cubique faces centrées d'ordre quatre de la structure fluorine. Dans cette hypothèse, le volume molaire prend la forme suivante :

$$V_m = \frac{a_0^3 (1 + \alpha_T)^3 N_A}{4}, \text{ où } N_A \text{ correspond au nombre d'Avogadro.}$$

La fraction atomique de plutonium peut être déterminée selon les expressions des pourcentages massiques en U et Pu suivantes :

$$\%m_U = \frac{(1-y)M_U}{(1-y)M_U + yM_{Pu} + (2-x)M_O} \quad (\text{IV.1})$$

$$\%m_{Pu} = \frac{yM_{Pu}}{(1-y)M_U + yM_{Pu} + (2-x)M_O} \quad (\text{IV.2})$$

où  $M_U$ ,  $M_{Pu}$  et  $M_O$  sont les masses molaires de U, Pu et O respectivement et  $x$  l'écart à la stœchiométrie.

Il s'avère que la fraction atomique de plutonium ainsi que le volume molaire dépendent de la concentration en atome d'oxygène et donc de l'écart à la stœchiométrie. Cependant, dans les conditions d'analyse utilisées, il n'est pas possible de déterminer quantitativement la concentration en oxygène en tout point du profil. En revanche, l'écart à la stœchiométrie en fonction de  $y$ , sur la gamme de concentrations étudiée, peut être modélisé par le modèle de la FUELBASE, à partir du potentiel d'oxygène effectif de l'expérience. Celui-ci peut être déterminé à partir du rapport O/M obtenu par la modélisation des spectres XANES des céramiques  $\text{U}_{0,55}\text{Pu}_{0,45}\text{O}_{2-x}$  qui ont servi de témoins lors des recuits d'interdiffusion (**Tableau 51**). Ainsi, on peut définir l'écart à la stœchiométrie par un polynôme de degré trois pour une température  $T$  et un potentiel d'oxygène effectif  $\Delta\bar{G}(\text{O}_2)$  donnés :

$$x = f(y) = a_0 + a_1 y + a_2 y^2 + a_3 y^3 \quad (\text{IV.3})$$

En combinant les équations (IV.1) et (IV.3) puis (IV.2) et (IV.3), on a accès à un système à deux équations permettant la détermination des fractions atomiques de U et Pu :

- Cas U :

$$y^3 + \frac{a_2}{a_3} y^2 + \frac{y}{a_3} \left[ a_1 - \frac{1}{M_o} \left( M_{Pu} + M_{Pu} \left( \frac{1}{\%m_U} - 1 \right) \right) \right] - \frac{1}{a_3} \left( \frac{M_U}{M_o} \left( 1 + \frac{1}{\%m_U} \right) + 2 - a_0 \right) = 0$$

et  $\%at_U = 1 - y$

- Cas Pu :

$$y^3 + \frac{a_2}{a_3} y^2 + \frac{y}{a_3} \left[ a_1 + \frac{1}{M_o} \left( M_U - M_{Pu} + \frac{M_{Pu}}{\%m_{Pu}} \right) \right] - \frac{1}{a_3} \left( \frac{M_U}{M_o} + 2 - a_0 \right) = 0$$

et  $\%at_{Pu} = y$

La racine de ces équations dont la valeur est comprise entre 0 et 0,45 correspond à la fraction atomique en plutonium recherchée et permet également de déterminer l'écart à la stoechiométrie. Pour réaliser ces calculs, un programme codé en C++ a été développé.

## II.2. Détermination de la fonction modélisant les profils d'interdiffusion

Les profils d'interdiffusion expérimentaux ont été modélisés afin de s'affranchir des variations locales liées à la présence de joints de grains ou de porosités.

Afin de déterminer le coefficient d'interdiffusion en volume, on a choisi de ne garder que les points du profil situés dans le volume des grains, *i.e.* en excluant les points isolés et éloignés du profil d'interdiffusion. La fonction  $f$  retenue doit répondre à plusieurs critères : elle doit être décroissante et la valeur de sa dérivée doit être nulle en  $-\infty$  et en  $+\infty$ , où la concentration en U et Pu est constante. Cependant, les profils expérimentaux obtenus ne sont pas symétriques, c'est-à-dire que le point d'inflexion des profils n'est pas égal à la valeur moyenne de la fraction atomique en Pu entre l'oxyde mixte et l'oxyde d'uranium. Ainsi, afin de modéliser les profils de concentration en volume, deux fonctions mathématiques sont utilisées qui se rejoignent au point d'inflexion  $x_0$ . Elles se définissent de la manière suivante :

$$f_1 : ]-\infty; x_0] \rightarrow \mathfrak{R} \qquad f_2 : [x_0; +\infty[ \rightarrow \mathfrak{R}$$

$$x \mapsto \lambda_1 - \lambda_2 \left( \frac{1 - \lambda_3 e^{-\lambda_4 x}}{1 + \lambda_5 e^{-\lambda_4 x}} \right) \qquad \text{et} \qquad x \mapsto \lambda'_1 - \lambda'_2 \left( \frac{1 - \lambda'_3 e^{-\lambda'_4 x}}{1 + \lambda'_5 e^{-\lambda'_4 x}} \right)$$

Les deux fonctions respectent les conditions aux limites suivantes :  $\lim_{x \rightarrow -\infty} f_1(x) = 0$  et  $\lim_{x \rightarrow +\infty} f_2(x) = 0$ . De plus, on choisit les variables  $\lambda_i$  et  $\lambda'_i$  de manière à avoir continuité de la concentration au point d'abscisse  $x_0$ , *i.e.*  $f_1(x_0) = f_2(x_0)$  et les dérivées des deux fonctions au point d'inflexion égales, *i.e.*  $f_1'(x_0) = f_2'(x_0)$ . Trois contraintes sont donc imposées pour modéliser les profils :  $x_0, f(x_0) = f_1(x_0) = f_2(x_0)$  et  $f'(x_0) = f_1'(x_0) = f_2'(x_0)$ , avec  $x_0, f(x_0)$  et  $f'(x_0)$  s'exprimant :

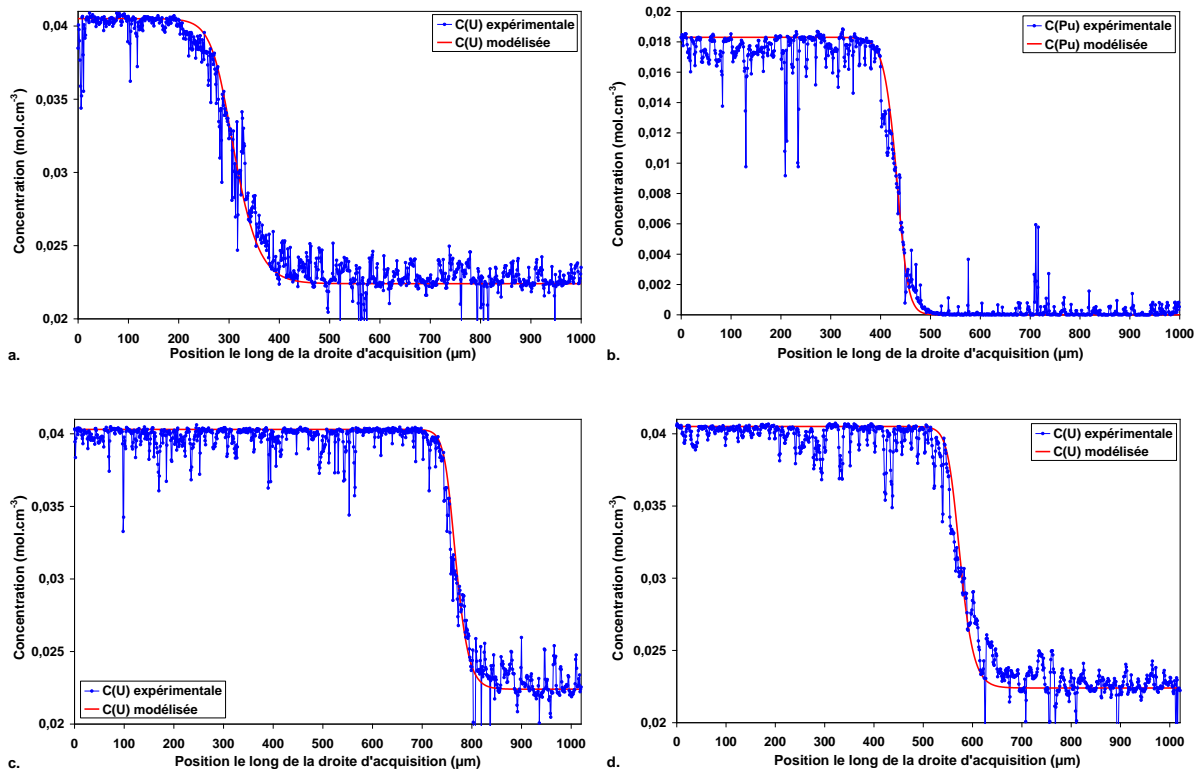
- $x_0 = \frac{\text{Ln}(\lambda_5)}{\lambda_4} = \frac{\text{Ln}(\lambda'_5)}{\lambda'_4}$ , valeur pour laquelle la dérivée seconde s'annule,
- $f(x_0) = \lambda_1 - \frac{\lambda_2}{2} \left(1 - \frac{\lambda_3}{\lambda_5}\right) = \lambda'_1 - \frac{\lambda'_2}{2} \left(1 - \frac{\lambda'_3}{\lambda'_5}\right)$ ,
- $f'(x_0) = -\frac{\lambda_2 \lambda_4 (\lambda_5 + \lambda_3)}{4 \lambda_5} = -\frac{\lambda'_2 \lambda'_4 (\lambda'_5 + \lambda'_3)}{4 \lambda'_5}$ ,

Les fonctions  $f_1$  et  $f_2$  s'écrivent donc :

- $f_1(x) = \lambda_1 - \frac{\lambda_2 - [2(f(x_0) - \lambda_1) + \lambda_2] e^{\gamma_1}}{1 + e^{\gamma_1}}$  avec  $\gamma_1 = \frac{2f'(x_0)(x - x_0)}{f(x_0) + \lambda_2 - \lambda_1}$ ,
- $f_2(x) = \lambda'_1 - \frac{\lambda'_2 - [2(f(x_0) - \lambda'_1) + \lambda'_2] e^{\gamma_2}}{1 + e^{\gamma_2}}$  avec  $\gamma_2 = \frac{2f'(x_0)(x - x_0)}{f(x_0) + \lambda'_2 - \lambda'_1}$ .

Les paramètres permettant de modéliser les profils sont donc  $\lambda_1, \lambda_2, x_0, f(x_0), f'(x_0), \lambda'_1$  et  $\lambda'_2$ .

La modélisation des profils de concentration molaire peut se faire aussi bien sur les profils U que Pu de par leur symétrie. La **Figure 107** présente les profils modélisés de concentration molaire en U pour les couples 1, 3 et 4 et en Pu pour le couple 2, superposés aux profils expérimentaux en fonction de la position le long de la droite d'acquisition.



**Figure 107** : Profils de concentration molaire expérimentaux de U ou Pu associés à leur modélisation pour chacun des couples d'interdiffusion : (a) recuit à 1494°C/150h, (b) recuit à 1590°C/213h, (c) recuit à 1700°C/50h, (d) recuit à 1697°C/143h.

Pour chaque couple d'interdiffusion, deux profils extrêmes ont été modélisés à partir des profils d'interdiffusion expérimentaux afin d'établir une incertitude  $u_{\text{moy}}(\tilde{D})$  sur les coefficients d'interdiffusion volumique obtenus. Les valeurs des paramètres  $\lambda_1, \lambda_2, x_0, f(x_0), f'(x_0), \lambda'_1$  et  $\lambda'_2$  définies pour chacun des profils et pour tous les couples sont reportées dans l'Annexe 4. Pour chacun des couples, les coefficients d'interdiffusion sont établis à partir de la moyenne des coefficients déterminés sur les deux profils extrêmes. L'incertitude  $u_{\text{moy}}(\tilde{D})$  correspond à l'écart type entre les valeurs déterminées et la moyenne des coefficients retenue.

## II.3. Méthodes de calcul

Il est possible de calculer des coefficients d'interdiffusion par trois méthodes différentes :

- La méthode de Boltzmann-Matano (Boltzmann 1894; Matano 1933),
- La méthode de den Broeder (den Broeder 1969),
- La méthode de Hall (Hall 1953).

### II.3.1. Méthode de Boltzmann-Matano

La méthode de calcul la plus couramment utilisée est la méthode de Boltzmann-Matano qui prend en compte la variation du coefficient d'interdiffusion en fonction de la concentration. Bien que des méthodes plus élaborées telles que la méthode de Sauer et Freise (Sauer and Freise 1962), la méthode de Wagner (Wagner 1969) et de den Broeder existent, la méthode de Boltzmann-Matano donne accès à une première estimation des coefficients d'interdiffusion. Elle est notamment caractérisée par la relation suivante :

$$\tilde{D} = -\frac{1}{2t} \frac{\int_{c_1}^c (x - x_M) dC}{\left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_c - \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{c_1}}, \text{ avec } \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{c_1} = 0$$

où  $x_M$  est une constante qui représente l'abscisse qui marque la position de l'interface de Matano. La position de cette interface est définie par le fait qu'autant de matière ait diffusé de part et d'autre de ce plan, ou encore par la condition mathématique :  $\int_{c_1}^{c_2} (x - x_M) dC = 0$  où  $C_1$  et  $C_2$  sont les concentrations d'un des deux éléments aux extrémités du couple (se référer à l'Annexe 5 pour la démonstration).

De manière classique, la détermination des coefficients d'interdiffusion ( $\tilde{D}$ ) se fait numériquement à partir du profil expérimental. Dans le cadre de cette étude, parce que le profil est modélisé par une fonction connue, nous avons choisi de déterminer  $\tilde{D}$

analytiquement par la méthode de Boltzmann-Matano. L'expression du plan de Matano s'exprime alors par :

$$x_M = \frac{1}{f_1(-\infty) - f_2(+\infty)} \left[ (f(x_0) - \lambda_1 + \lambda_2) \left( x_0 + \frac{\text{Ln}(2)(f(x_0) - \lambda_1 + \lambda_2)}{f'(x_0)} \right) + (f(x_0) - \lambda'_1 + \lambda'_2) \left( x_0 - \frac{\text{Ln}(2)(f(x_0) - \lambda'_1 + \lambda'_2)}{f'(x_0)} \right) \right]$$

$\tilde{D}$  prend une forme différente suivant que l'on se trouve d'un côté ou de l'autre du point d'inflexion :

- si  $C(x) \leq C(x_0)$  :

$$\tilde{D} = -\frac{1}{2t} \frac{F_2(x) - x_M(f_2(x) - f_2(+\infty))}{\left. \frac{df_2}{dx} \right|_{f_2}}$$

- ou si  $C(x) \geq C(x_0)$  :

$$\tilde{D} = -\frac{1}{2t} \frac{F_2(x_0) + F_1(x) - F_1(x_0) - x_M(f_1(x) - f_2(+\infty))}{\left. \frac{df_1}{dx} \right|_{f_1}}$$

avec  $F(X) = \lambda_2 \left( 1 + \frac{\lambda_3}{\lambda_5} \right) \left( \frac{1}{\lambda_4} \text{Ln}(\lambda_5 + e^{X\lambda_4}) - \frac{Xe^{X\lambda_4}}{\lambda_5 + e^{X\lambda_4}} \right)$

et  $\frac{df}{dx} = -\frac{\lambda_2\lambda_4 e^{-x\lambda_4}}{1 + \lambda_5 e^{-x\lambda_4}} \left( \lambda_3 + \frac{\lambda_5(1 - \lambda_3 e^{-x\lambda_4})}{1 + \lambda_5 e^{-x\lambda_4}} \right)$

Pour obtenir le coefficient d'interdiffusion associé au profil perpendiculaire au front de diffusion, il suffit de multiplier le coefficient d'interdiffusion obtenu par le sinus carré de l'angle que fait la droite d'acquisition par rapport à l'interface de collage :

$$\tilde{D}_\perp = \tilde{D} \sin^2(\alpha)$$

Pour réaliser ces calculs, un programme codé en C++ a été développé.

### II.3.2. Méthode de den Broeder

On rappelle que l'oxyde mixte présente un écart à la stœchiométrie qui est fonction de la concentration en Pu pour une température et un potentiel d'oxygène fixé. Ainsi, le rapport O/M varie le long du profil d'interdiffusion impliquant également une variation du volume molaire. La méthode de den Broeder (dérivée de celle de Boltzmann-Matano) permet de prendre aisément en compte cette variation supplémentaire. Elle a également l'avantage de s'affranchir de la détermination de la position de l'interface de Matano qui est une source importante d'incertitude. Cette méthode a été beaucoup utilisée dans le cadre de l'interdiffusion entre des métaux (Guillemot and Debuigne 2000; Thibon, Ansel *et al.* 2009;

Kumar, Handwerker *et al.* 2011). Le coefficient d'interdiffusion à la concentration  $N^*$  d'abscisse  $x^*$  s'exprime par :

$$\tilde{D}_{N^*} = \frac{V_m^*}{2t \left( \frac{\partial N}{\partial x} \right)_{x^*}} \left( \frac{N_2 - N^*}{N_2 - N_1} \int_{-\infty}^{x^*} \frac{N - N_1}{V_m} dx + \frac{N^* - N_1}{N_2 - N_1} \int_{x^*}^{+\infty} \frac{N_2 - N}{V_m} dx \right)$$

où  $V_m$  est le volume molaire (*cf.* §II.1.),  $N_1$  et  $N_2$  sont les concentrations limites exprimées en fractions atomiques et  $t$  la durée de diffusion en secondes (se référer à l'Annexe 5 pour la démonstration).

La méthode de den Broeder utilise les fractions atomiques de U ou Pu afin de déterminer le coefficient d'interdiffusion. Il faut donc calculer les profils de fraction atomique en U et Pu à partir des profils de concentration molaire modélisés. Dans ce cadre, on pose :

$$a(A) = (5,470 + 0,301x + (0,11x - 0,074)y) = A_1 + B_1y$$

il vient ensuite :

$$C_{Pu} = \frac{4y}{(A_1 + B_1y)^3 (1 + \alpha_T)^3 N_A} \text{ et } C_U = \frac{4(1-y)}{(A_1 + B_1y)^3 (1 + \alpha_T)^3 N_A} \text{ avec } \alpha_T = \alpha_0 \cdot (1 + 3,9x)$$

On obtient ainsi deux équations, fonctions de la fraction atomique en Pu pour chacun des profils de concentration molaire :

- Cas U :

$$y^3 + 3 \frac{A_1}{B_1} y^2 + \left( 3 \left( \frac{A_1}{B_1} \right)^2 + \frac{4}{C_U (1 + \alpha_T)^3 B_1^3 N_A} \right) y + \frac{1}{B_1^3} \left( A_1^3 - \frac{4}{C_U (1 + \alpha_T)^3 N_A} \right) = 0$$

- Cas Pu :

$$y^3 + 3 \frac{A_1}{B_1} y^2 + \left( 3 \left( \frac{A_1}{B_1} \right)^2 - \frac{4}{C_{Pu} (1 + \alpha_T)^3 B_1^3 N_A} \right) y + \left( \frac{A_1}{B_1} \right)^3 = 0$$

Ne connaissant pas  $y$  et  $x$ , on les détermine par itérations successives. On commence par la valeur  $x=0$ . A partir d'une des deux équations précédentes, on en déduit la racine comprise entre 0 et 0,45 correspondant à la fraction atomique en Pu. Puis à partir du modèle de la FUELBASE, on détermine l'écart à la stœchiométrie  $x = f(y, T, \Delta \bar{G}(O_2))$ . On réitère ce processus jusqu'à ce que la fraction atomique en Pu ne varie plus<sup>2</sup>. Les fractions atomiques en U et Pu déterminées ainsi que l'écart à la stœchiométrie, il est possible de calculer le volume molaire associé et finalement le coefficient d'interdiffusion. Les calculs sont réalisés à partir d'un programme codé en C++ qui génère les données de fraction atomique et de volume molaire en fonction des abscisses des points d'acquisitions. Puis un autre programme codé en C++ permet de calculer numériquement le coefficient d'interdiffusion à partir des données générées précédemment. Pour obtenir le coefficient d'interdiffusion associé au profil

<sup>2</sup> Pour obtenir  $\tilde{D}_{Boltzmann} = f(y)$ , on utilise également cette méthode.



perpendiculaire au front de diffusion, il suffit de multiplier le coefficient d'interdiffusion obtenu par le sinus carré de l'angle que fait la droite d'acquisition par rapport à l'interface de collage.

### II.3.3. Méthode de Hall

Aux limites de concentrations, les méthodes de Boltzmann-Matano et de den Broeder deviennent peu précises en raison de l'incertitude sur les dérivées du profil de concentration. Dans ces conditions, le calcul de  $\tilde{D}$  peut s'effectuer par la méthode de Hall. Cette méthode utilisée conjointement avec les méthodes de Boltzmann-Matano ou den Broeder permet d'estimer le coefficient d'interdiffusion sur toute la gamme de concentrations. Certains auteurs ont déjà utilisé la combinaison de ces méthodes pour déterminer des coefficients d'interdiffusion : Dupuy (Dupuy 1967) dans le cas de l'interdiffusion uranium-plutonium (Dupuy 1967) et Laik *et al.* (Laik, Kale *et al.* 2006) dans le cas de l'interdiffusion de Ti et un alliage de Mo (combinaison des méthodes de Boltzmann-Matano et Hall) ; Rettig *et al.* (Rettig, Steuer *et al.* 2011) dans le cas de la diffusion de Ge dans des alliages de nickel (combinaison des méthodes de den Broeder et Hall).

L'origine des abscisses étant déterminée par le plan de Matano, la méthode consiste à tracer les variations de la concentration réduite (Y) en fonction de la pénétration (x) en coordonnées gaussio-arithmétiques. Dans ce système d'axes, les extrémités de la courbe sont des droites, avec :

$$Y = \frac{C - C^-}{C^+ - C^-}$$

En posant  $U = \operatorname{erf}^{-1}(2Y - 1)$ , ces parties linéaires s'expriment par la relation :

$$U = \frac{h(x - x_M)}{\sqrt{t}} + k.$$

On obtient la pente  $\frac{h}{\sqrt{t}}$  et l'ordonnée à l'origine k, par rapport à l'interface de Matano, par régression linéaire.

Le coefficient d'interdiffusion  $\tilde{D}$  est calculé par la relation :

$$\tilde{D} = \frac{1}{4h^2} \left[ 1 \pm k\sqrt{\pi} \exp(U^2) \cdot (1 \mp \operatorname{erf}(U)) \right]$$

avec  $\operatorname{erf}(U) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^U e^{-v^2} dv$  et le signe + pour  $Y < 0,5$  donc pour  $U < 0$  et le signe - dans le cas contraire.

Ainsi lorsque x tend vers  $\pm \infty$ , le membre entre crochets tend vers 1 et on obtient donc les valeurs limites de  $\tilde{D}$  par :

$$\tilde{D}_{x \rightarrow -\infty} = \frac{1}{4h_-^2} \text{ et } \tilde{D}_{x \rightarrow +\infty} = \frac{1}{4h_+^2}$$

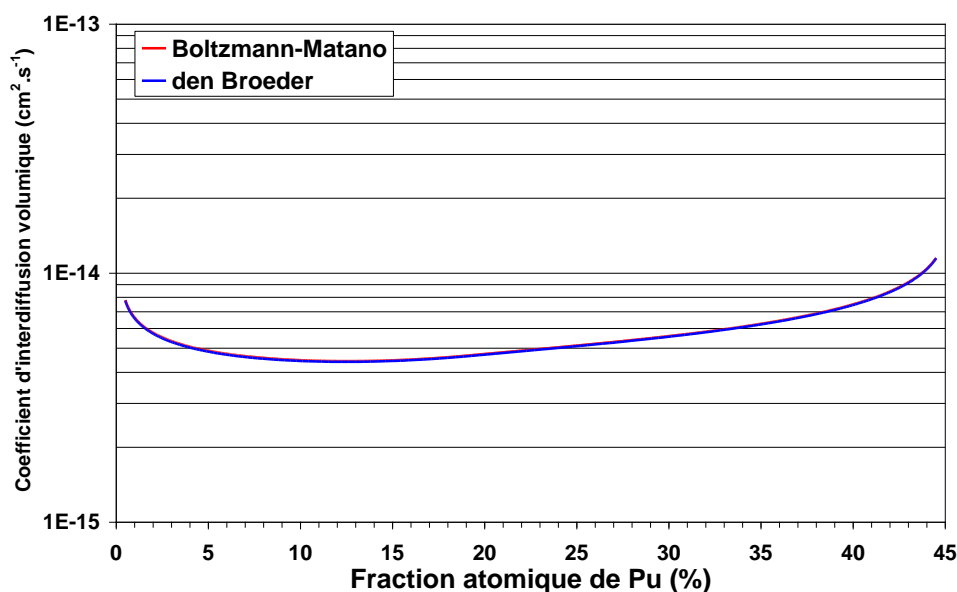
k, h. et  $h_+$  sont obtenus par régression linéaire des extrémités de la courbe de concentration U dans l'intervalle de concentration  $\left[ C^-; C^- + \frac{q}{100}(C^+ - C^-) \right]$  et  $\left[ C^+ - \frac{q}{100}(C^+ - C^-); C^+ \right]$  où  $q_1$  (resp.  $q_2$ ) est une valeur à ajuster de manière à ce que le coefficient de régression linéaire de  $U = f\left(\frac{x}{\sqrt{t}}\right)$  soit le meilleur possible.

### III. Détermination des coefficients d'interdiffusion volumique

#### III.1. Effet de la concentration en plutonium

Les coefficients d'interdiffusion volumique sont obtenus par la méthode de Boltzmann-Matano et par la méthode de den Broeder sur la plage de concentrations allant de 0,5 à 44,5%at. de Pu, et par la méthode de Hall pour les concentrations limites (*i.e.* pour 0,5 et pour 44,5%at. Pu).

Les coefficients d'interdiffusion déterminés par les deux premières méthodes sont identiques comme le montre la **Figure 108**.

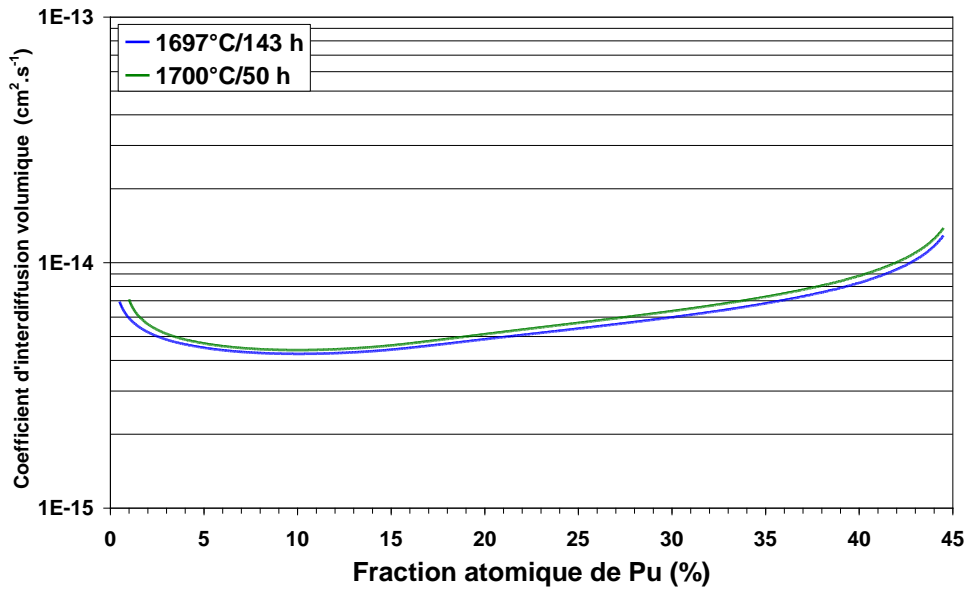


**Figure 108** : Coefficients d'interdiffusion calculés par les méthodes de Boltzmann-Matano et den Broeder sur un profil modélisé du couple  $UO_2 - U_{0,55}Pu_{0,45}O_{1,952}$  recuit à 1700°C pendant 143h.

L'égalité des coefficients d'interdiffusion volumique déterminés dans nos conditions expérimentales par ces deux méthodes indique que la variation du volume molaire n'a pas d'influence sur les valeurs obtenues.

Les coefficients d'interdiffusion volumique déterminés pour les deux recuits à 1700°C (50 h et 143 h) sont similaires (**Figure 109**). Ce résultat permet d'une part, de confirmer la répétabilité des essais (contrôle des conditions expérimentales), d'autre part, de vérifier la

robustesse du modèle utilisé et enfin de démontrer que le grossissement des grains dans le cœur des échantillons de  $UO_2$  pendant les traitements thermiques de recuit n'a pas d'influence. Pour la suite, les coefficients d'interdiffusion déterminés à  $1700^\circ C$  sont obtenus en faisant la moyenne des coefficients d'interdiffusion déterminés pour chacun des deux couples.



**Figure 109** : Coefficients d'interdiffusion pour les couples  $UO_2 - U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$  recuits à  $1697^\circ C$  pendant 143 h et  $1700^\circ C$  pendant 50 h, calculés par la méthode de Boltzmann-Matano.

L'incertitude totale sur les coefficients d'interdiffusion est obtenue par la méthode de propagation des incertitudes sur  $u_{moy}(\tilde{D})$  et sur l'angle  $\alpha$  que fait la droite d'acquisition par rapport à l'interface de diffusion selon l'équation :

$$u(\tilde{D}) = \sqrt{u_{moy}(\tilde{D})^2 + \left(\frac{\partial \tilde{D}}{\partial \alpha}\right)^2 u(\alpha)^2}$$

Les calculs montrent que l'incertitude totale sur  $\tilde{D}$  est très peu différente de  $u_{moy}(\tilde{D})$  (de l'ordre de  $10^{-3}$ ) et donc que l'incertitude sur l'angle est négligeable.

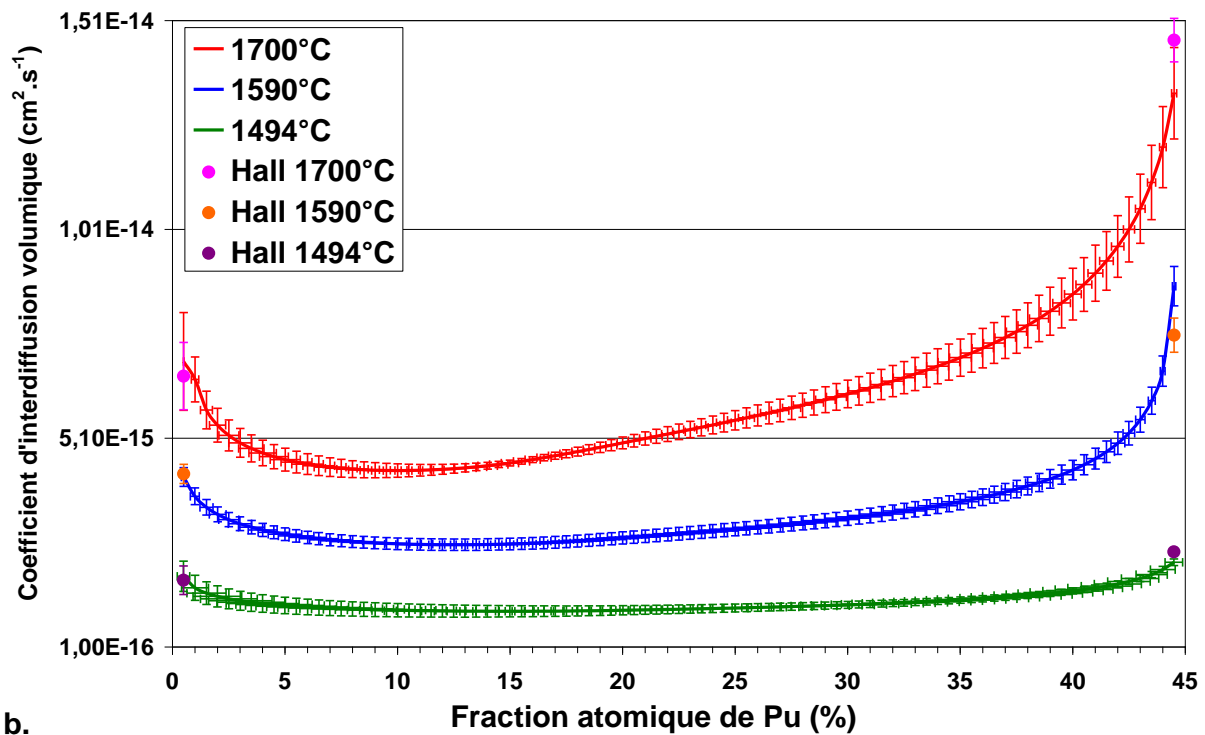
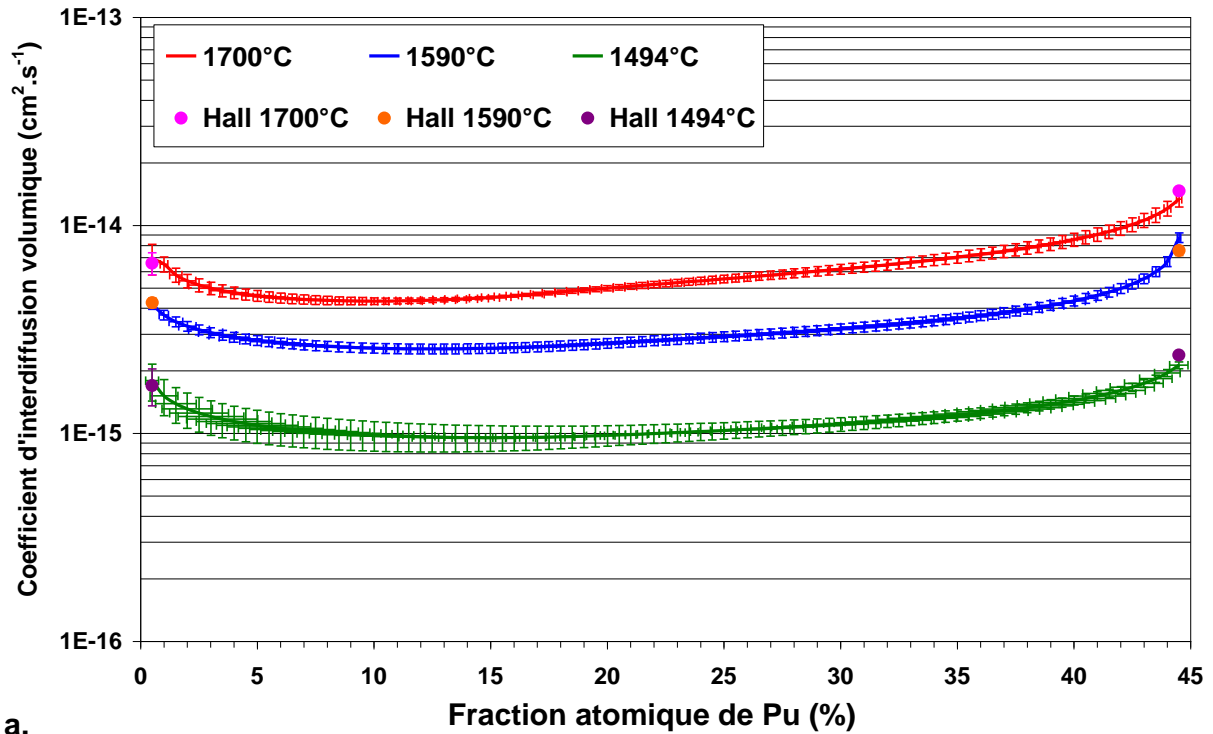
Le calcul de l'incertitude sur la fraction atomique en Pu est détaillé en Annexe 6.

La zone d'interdiffusion étant peu étendue malgré des temps de recuit longs, l'interface de Matano déterminée pour chaque recuit (**Tableau 52**) est proche de l'interface initiale.

Position de l'interface de Matano	Couple 1 (1494°C/150h)	Couple 2 (1590°C/213h)	Couple 3 (1700°C/50h)	Couple 4 (1697°C/143h)
$x_M$ (µm)	2,431 ± 0,008	13,539 ± 0,005	15,745 ± 0,011	18,301

**Tableau 52** : Position de l'interface de Matano projetée sur le profil perpendiculaire à l'interface de diffusion pour chacun des recuits.

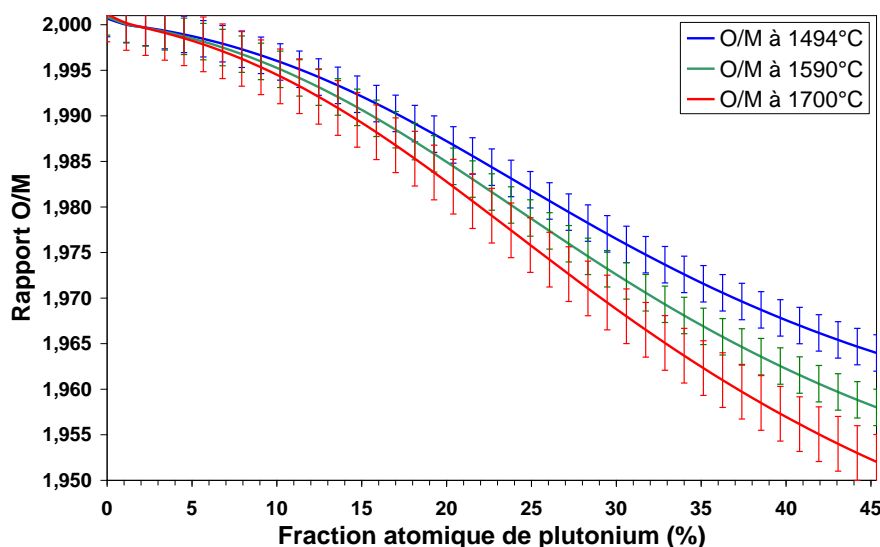
La **Figure 110** présente les coefficients d'interdiffusion volumique déterminés pour les différents couples  $\text{UO}_2 - \text{U}_{0,55}\text{Pu}_{0,45}\text{O}_{2-x}$  recuits à trois températures différentes. Les valeurs pour un pas de 0,5%at. de Pu dans la plage 0,5 – 44,5%at. de Pu sont reportées en Annexe 7. Une représentation avec une échelle logarithmique puis linéaire est donnée afin de mettre en évidence les variations des coefficients d'interdiffusion en fonction de la concentration en Pu.



**Figure 110** : Coefficients d'interdiffusion pour les couples  $\text{UO}_2 - \text{U}_{0,55}\text{Pu}_{0,45}\text{O}_{2-x}$  recuits à 1494°C, 1590°C et 1700°C calculés par les méthodes de Boltzmann-Matano et Hall : (a) échelle logarithmique, (b) échelle linéaire.

On peut noter que la température de 1494°C coïncide avec une très faible dépendance du coefficient d'interdiffusion avec la concentration en Pu. A l'inverse, l'effet de la température est plus marqué à 1700°C. On peut donc en conclure que plus la température augmente, plus le coefficient d'interdiffusion dépend de la concentration en plutonium. L'incertitude des coefficients d'interdiffusion est plus élevée lorsqu'on se rapproche des compositions extrêmes. Ceci est attribué à l'incertitude sur les dérivées des profils d'interdiffusion qui augmente lorsqu'on se rapproche des compositions limites. Contrairement à l'attendu, la méthode de Hall, utilisée pour calculer les coefficients d'interdiffusion volumique pour les fractions atomiques de Pu de 0,5% et 44,5%, donne des valeurs identiques à celles déterminées par la méthode de Boltzmann-Matano (hormis pour le recuit à 1590°C à la composition 44,5% ; dans ce cas, c'est la valeur déterminée par la méthode de Hall qui est retenue). Ce résultat peut s'expliquer par l'utilisation d'une fonction analytique pour la méthode de Boltzmann-Matano qui implique une meilleure précision dans la détermination des coefficients d'interdiffusion volumique.

On peut observer un minimum des valeurs du coefficient d'interdiffusion  $\tilde{D}$  pour une gamme de fractions atomiques de Pu centrée sur 15% pour un recuit à 1494°C ou 12,5% pour un recuit à 1590°C ou encore 10% pour un recuit à 1700°C. Ce résultat peut être comparé aux études de Matzke (Matzke 1983) qui a montré que pour une concentration en Pu donnée, le coefficient d'autodiffusion du Pu dans  $U_{0,82}Pu_{0,18}O_{2\pm x}$  présentait un minimum pour un rapport O/M d'environ 1,98. On retrouve également ce minimum dans les travaux de Glasser-Leme (Glasser-Leme and Matzke 1984) qui portaient sur l'étude de l'interdiffusion en fonction du potentiel d'oxygène. On rappelle que le rapport O/M est non seulement différent dans les deux matrices constituant le couple d'interdiffusion mais également le long du profil d'interdiffusion (**Figure 111**). En conséquence, une barrière de diffusion pourrait exister le long du profil d'interdiffusion lorsque le rapport O/M correspond à un minimum de concentration en défauts cationiques. On rappelle qu'il existe une valeur du rapport O/M pour laquelle le type de défauts cationiques majoritaires change avec des interstitiels métalliques majoritaires pour de faibles valeurs de O/M ; et des lacunes cationiques majoritaires pour des valeurs de O/M proches de 2 (*cf.* chapitre I). De plus, la fraction atomique de Pu qui correspond à ce rapport O/M varie en fonction de la température et du potentiel d'oxygène.



**Figure 111** : Variation du O/M le long du profil d'interdiffusion pour des potentiels d'oxygène de -430, -396 et -395  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  respectivement à 1494, 1590 et 1700°C.

Les rapports O/M calculés avec la FUELBASE pour les fractions atomiques de Pu correspondant à ces minima sont de 1,992, 1,993 et 1,994 à respectivement 1494°C, 1590°C et 1700°C. Aux incertitudes près, on considère que ces trois valeurs sont identiques et égales à 1,99. Cette valeur est proche de celle définie par Matzke ( $\approx 1,98$ ). La faible différence observée est certainement liée à une concentration en impuretés chargées +III plus élevée dans les études de Matzke et qui décale ce minimum vers le domaine des sous-stœchiométries en oxygène.

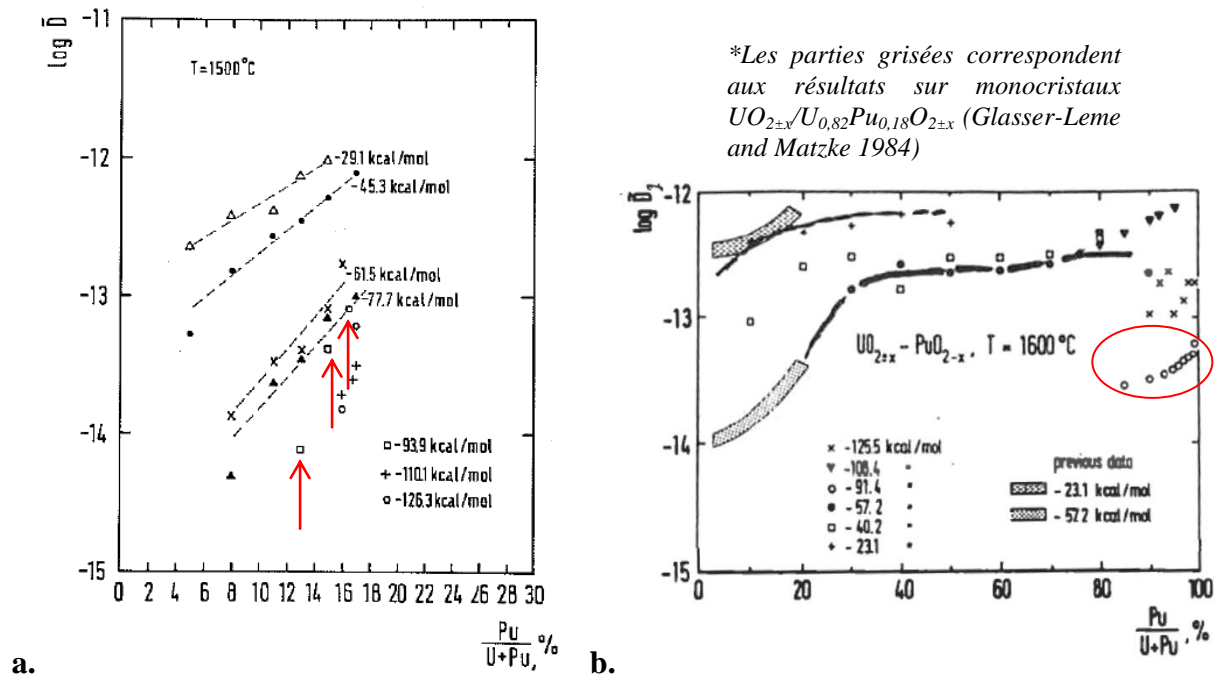
On suggère donc que la diffusion se fait *via* des lacunes métalliques lorsque le rapport O/M est supérieur à 1,99 (correspondant à des fractions atomiques de Pu faibles), et *via* des interstitiels métalliques et/ou des clusters lorsque le rapport O/M est inférieur à 1,99 (correspondant à des fractions atomiques de Pu tendant vers  $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$ ).

Par conséquent, la plus forte dépendance du coefficient d'interdiffusion en volume en fonction de la concentration en Pu, lorsque la température augmente, s'explique par une création accrue de défauts. En effet, on rappelle que dans un oxyde mixte sous-stœchiométrique, la concentration en défauts est fonction de la concentration en plutonium, de la température et du potentiel d'oxygène et que les ions  $Pu^{+III}$  diffusent plus vite que  $Pu^{+IV}$  et  $U^{+IV}$  (Matzke 1986). Cette mobilité accrue du plutonium est mise en évidence par la présence de cet élément aux joints de grains de  $UO_2$  observée pour les couples recuits à 1700°C pendant 50 et 143 h (**Figure 94** et **Figure 106**).

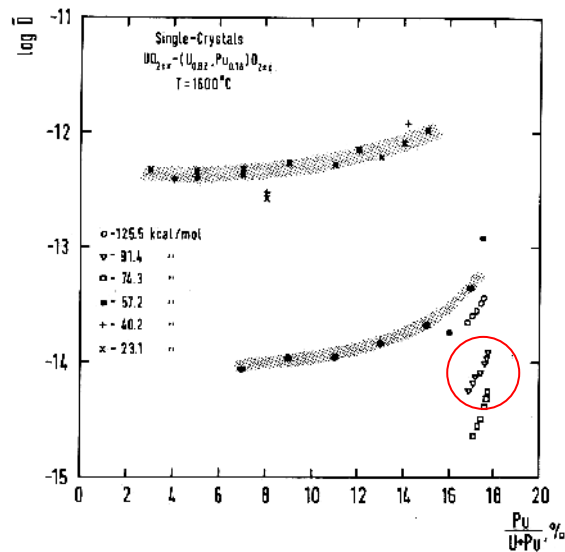
La dépendance du coefficient d'interdiffusion avec la concentration en Pu a déjà été mise en évidence dans la littérature. Les coefficients d'interdiffusion globaux obtenus par Glasser-Leme *et al.* (Glasser-Leme and Matzke 1982) à partir de couples  $UO_2 - U_{0,83}Pu_{0,17}O_{2-x}$  polycristallins recuits à 1500°C et par Matzke à partir de couples  $UO_2 - PuO_{2-x}$  polycristallins recuits à 1600°C sont présentés sur la **Figure 112**. On constate dans ces deux expériences une augmentation des coefficients d'interdiffusion avec la concentration en Pu quel que soit le potentiel d'oxygène utilisé.

Les résultats de Glasser-Leme *et al.* (Glasser-Leme and Matzke 1982), pour un potentiel d'oxygène voisin de ceux utilisés dans cette étude, pointés en rouge, révèlent des coefficients d'interdiffusion plus élevés d'environ un ordre de grandeur, et une croissance beaucoup plus rapide caractéristique de l'effet des joints de grains. Les travaux de Matzke (Matzke 1985) montrent que le coefficient d'interdiffusion pour un potentiel d'oxygène voisin de ceux utilisés dans cette étude n'a pu être déterminé que pour des fractions atomiques de Pu supérieures à 80%.

Les travaux de Glasser-Leme *et al.* (Glasser-Leme and Matzke 1984) sur des couples de monocristaux  $UO_{2\pm x} - U_{0,82}Pu_{0,18}O_{2-x}$  recuits à 1600°C à différents potentiels d'oxygène sont présentés sur la **Figure 113**.



**Figure 112** : Coefficients d'interdiffusion globaux ( $cm^2.s^{-1}$ ) en fonction de la fraction atomique en Pu pour différents potentiels d'oxygène pour des couples polycristallins : (a)  $UO_2 - U_{0,83}Pu_{0,17}O_{2-x}$  recuits à  $1500^\circ C$  (Glasser-Leme and Matzke 1982) et (b)  $UO_2 - PuO_{2-x}$  recuits à  $1600^\circ C$  (Matzke 1985; Mendez 1995).



**Figure 113** : Valeurs du coefficient d'interdiffusion ( $cm^2.s^{-1}$ ) en fonction de la concentration en Pu à différents potentiels d'oxygène, obtenus à partir de couples de monocristaux  $UO_{2\pm x} - U_{0,82}Pu_{0,18}O_{2\pm x}$  recuits à  $1600^\circ C$  (Glasser-Leme and Matzke 1984).

On remarque aussi ici que le coefficient d'interdiffusion augmente avec la concentration en Pu. Les valeurs de  $\tilde{D}_v$  obtenues pour le potentiel d'oxygène étudié sont entourées en rouge sur la **Figure 113**. Elles sont plus élevées d'environ un ordre de grandeur et augmentent plus rapidement par rapport aux valeurs obtenues dans notre étude. Cet écart peut être associé à la méthode de caractérisation utilisée (*i.e.* spectrométrie alpha haute résolution) et/ou au mauvais contrôle du potentiel d'oxygène (*cf.* chapitre I).

La comparaison de nos résultats avec ces différentes études conforte l'obtention de valeurs de coefficients d'interdiffusion volumique. De plus, le soin apporté à la préparation et aux recuits des couples (répétabilité des essais) ainsi qu'à l'acquisition des profils d'interdiffusion et à leur traitement permet d'assurer la validité des valeurs obtenues.

Si l'on considère la relation de Darken appliquée au système pseudo-binaire  $\text{UO}_2 - \text{PuO}_2$  il est possible de déterminer les coefficients d'autodiffusion du Pu dans  $\text{UO}_2$  et de U dans  $\text{PuO}_2$ .

$$\tilde{D} = \left( N_U D_{v\text{UO}_2}^{\text{Pu}} + N_{\text{Pu}} D_{v\text{PuO}_2}^{\text{U}} \right) \cdot \left( 1 + \frac{\partial \ln \gamma}{\partial N} \right)$$

avec  $N_U$  et  $N_{\text{Pu}}$  les fractions atomiques de U et de Pu,  $D_{v\text{UO}_2}^{\text{Pu}}$  le coefficient d'autodiffusion de Pu dans  $\text{UO}_2$ ,  $D_{v\text{PuO}_2}^{\text{U}}$  le coefficient d'autodiffusion de U dans  $\text{PuO}_2$ ,  $\gamma$  le coefficient d'activité thermodynamique et  $\left( 1 + \frac{\partial \ln \gamma}{\partial N} \right)$  le coefficient thermodynamique.

Une connaissance complète de la dépendance des coefficients d'autodiffusion en fonction de la température, de la concentration en Pu et de l'écart à la stœchiométrie n'existe pas. Une exploitation plus détaillée de cette loi dans le cadre de notre étude n'est donc pas possible. En revanche, il est possible d'accéder aux valeurs de  $D_{v\text{UO}_2}^{\text{Pu}}$  aux trois températures de recuit à partir du coefficient d'interdiffusion volumique pour une concentration en Pu proche de 0%at. ( $\tilde{D}_v(\text{U}_{0,995}\text{Pu}_{0,005}\text{O}_{2-x})$ ), en considérant que le coefficient thermodynamique est égal à 1. Ces valeurs peuvent être comparées aux coefficients d'autodiffusion en volume du Pu dans  $\text{UO}_2$  stœchiométrique  $D_{v\text{UO}_2}^{\text{Pu}}$ , déduits de la relation d'Arrhenius déterminée entre 1600°C et 1900°C par Lambert et Matzke (Matzke 1983). Il faut cependant préciser que les atmosphères de recuit sont différentes pour les deux expériences, ce qui implique d'une part, des écarts à la stœchiométrie des oxydes d'uranium différents, et d'autre part, la présence de  $\text{Pu}^{+\text{III}}$  dans les conditions de recuits appliquées dans notre étude (qui diffuse plus vite que le  $\text{Pu}^{+\text{IV}}$  présent dans les conditions de recuits appliquées dans l'étude de Lambert). De plus, la loi d'Arrhenius de Lambert et Matzke n'a été établie qu'à partir de 1600°C et donc le coefficient à 1494°C est extrapolé.

Le **Tableau 53** rassemble les valeurs des coefficients d'interdiffusion volumique  $\tilde{D}_v(\text{U}_{0,995}\text{Pu}_{0,005}\text{O}_{2-x})$  aux trois températures de recuit d'interdiffusion et celles de Lambert et Matzke.

Température (°C)	$D_{v\text{UO}_{2,00}}^{\text{Pu}}$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$\tilde{D}_v(\text{U}_{0,995}\text{Pu}_{0,005}\text{O}_{2-x})$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )
1494	$7 \cdot 10^{-17}$	$1,793 \cdot 10^{-15} \pm 3,626 \cdot 10^{-16}$
1590	$5 \cdot 10^{-16}$	$4,170 \cdot 10^{-15} \pm 2,253 \cdot 10^{-16}$
1700	$3 \cdot 10^{-15}$	$6,937 \cdot 10^{-15} \pm 1,170 \cdot 10^{-15}$

**Tableau 53** : Valeurs des coefficients d'autodiffusion  $D_{v\text{UO}_2}^{\text{Pu}}$  (Matzke 1983) et valeurs des coefficients d'interdiffusion volumique  $\tilde{D}_v(\text{U}_{0,995}\text{Pu}_{0,005}\text{O}_{2-x})$  aux trois températures de recuit.



Les valeurs des coefficients d'autodiffusion et d'interdiffusion sont assez proches à 1700°C. Les écarts observés aux températures de 1494°C et 1590°C sont respectivement de deux ordres de grandeur et d'un ordre de grandeur et seraient attribuables aux différences de conditions expérimentales. Les valeurs obtenues par la relation de Darken paraissent fiables. Ainsi, l'étude de l'interdiffusion a permis d'accéder aux coefficients d'autodiffusion volumique du Pu dans UO<sub>2</sub>.

### III.2. Effet de la température sur le coefficient d'interdiffusion volumique

La diffusion étant un phénomène thermiquement activé, les coefficients d'interdiffusion peuvent s'exprimer en fonction de la température suivant une loi d'Arrhenius :

$$\tilde{D} = \tilde{D}_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$$

avec  $\tilde{D}_0$  le facteur préexponentiel en  $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $E_a$  l'énergie d'activation de la diffusion en  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $R$  la constante des gaz parfaits ( $8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ), et  $T$  la température en Kelvin.

Il est donc possible de déterminer, pour chaque concentration, l'énergie d'activation et le facteur préexponentiel associés par régression linéaire en utilisant la transformée logarithmique :

$$\text{Ln}(\tilde{D}) = \text{Ln}(\tilde{D}_0) - \frac{E_a}{RT}$$

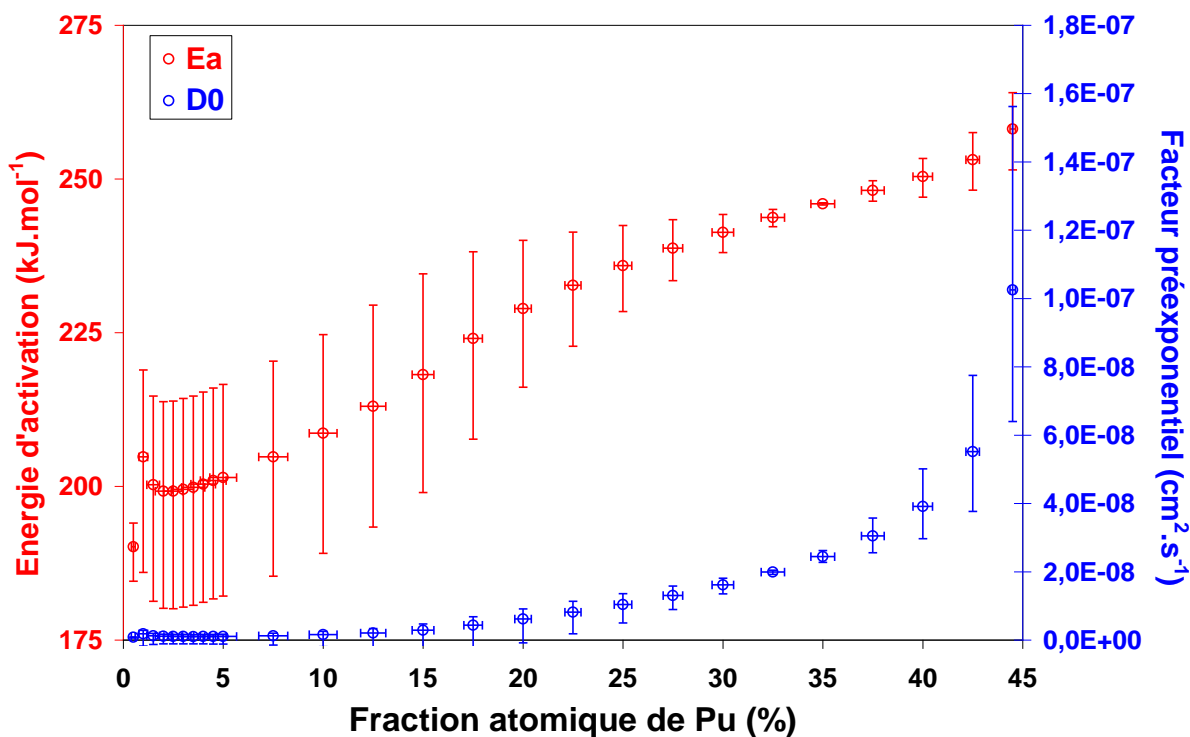
Cependant, la présence d'un gradient de O/M le long du profil d'interdiffusion induit une relation relativement complexe de  $\tilde{D}$  avec la température, la concentration en plutonium et le potentiel d'oxygène. Ainsi, différents types de comportement d'Arrhenius sont attendus

suivant les paramètres gardés constants, *i.e.*  $\left(\frac{\partial \tilde{D}}{\partial T}\right)_{x, [\text{Pu}]} \neq \left(\frac{\partial \tilde{D}}{\partial T}\right)_{\overline{\Delta G}(\text{O}_2), [\text{Pu}]}$ . Les énergies

d'activation et les facteurs préexponentiels déterminés à différentes concentrations en Pu pour un potentiel d'oxygène fixé sont donc des grandeurs apparentes qui rendent compte de l'effet de l'écart à la stœchiométrie pour une concentration en Pu donnée. En effet, il n'a pas été démontré que les caractéristiques cristallographiques sont indépendantes des variations des rapports O/M pour des oxydes mixtes de concentration en Pu inférieure à 45%at.. Cependant, malgré des coefficients de régression linéaires plutôt bons ( $>0,97$ ), démontrant l'influence prépondérante de la température sur l'interdiffusion par rapport à l'écart à la stœchiométrie qu'elle induit pour un potentiel d'oxygène donné, il faudrait en toute rigueur avoir le même rapport O/M pour toutes les fractions atomiques de Pu à différentes températures afin de n'étudier que l'évolution de l'énergie d'activation et du facteur préexponentiel en fonction de la concentration en Pu. De même, pour n'étudier que l'évolution de l'énergie d'activation et du facteur préexponentiel en fonction du rapport O/M, il faudrait obtenir plusieurs valeurs de rapport de O/M pour une seule concentration en plutonium à différentes températures. Cependant, il est nécessaire de préciser que le contrôle rigoureux du rapport O/M pour une concentration en Pu donnée est certainement plus délicat qu'une maîtrise précise de

l'atmosphère de frittage. C'est pourquoi l'influence de l'écart à la stœchiométrie est souvent étudiée en faisant varier le potentiel d'oxygène et non le rapport O/M.

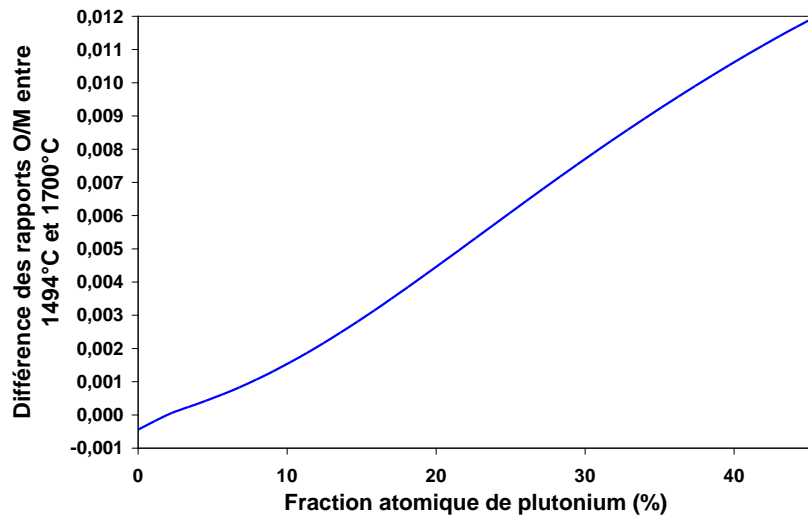
Ainsi, la **Figure 114** rend compte des variations de l'énergie d'activation ainsi que du facteur préexponentiel apparent, en fonction de la fraction atomique en Pu et pour un potentiel d'oxygène fixé ( $\approx -395 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ). Les valeurs et les incertitudes associées sont reportées en Annexe 8.



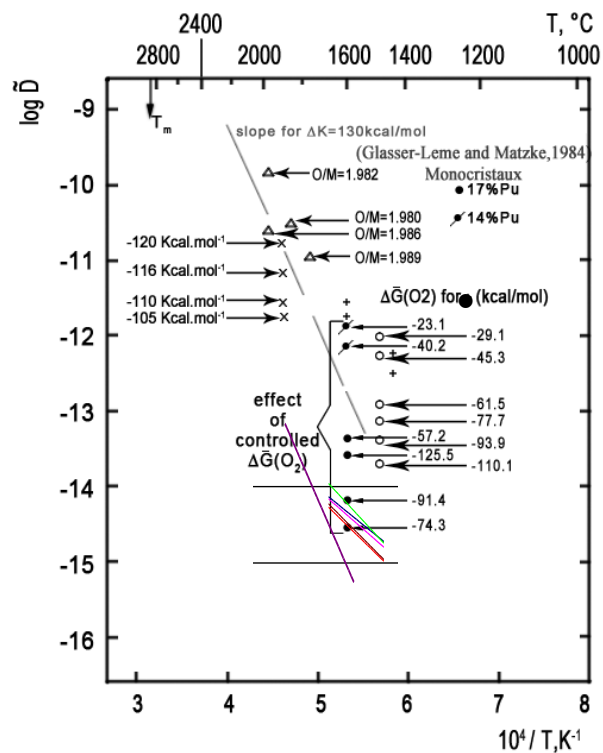
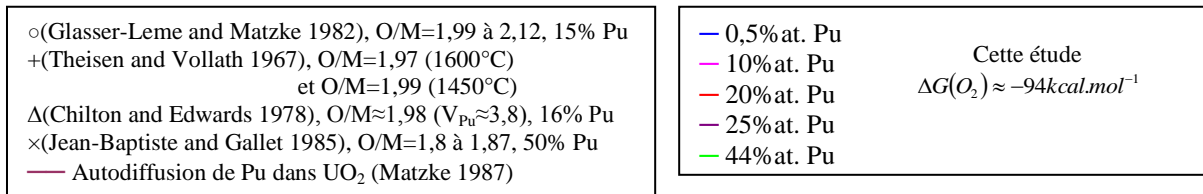
**Figure 114** : Energie d'activation et facteur préexponentiel en fonction de la fraction atomique de Pu.

On remarquera notamment que l'énergie d'activation et l'écart des rapports O/M évoluent dans le même sens en fonction de la concentration en Pu (**Figure 115**). Le facteur préexponentiel augmente de manière exponentielle avec la concentration en Pu. Les valeurs des énergies d'activation et des facteurs préexponentiels sont beaucoup plus faibles que celles obtenues dans le cadre de l'autodiffusion du Pu dans  $\text{UO}_2$  et  $\text{U}_{0,55}\text{Pu}_{0,45}\text{O}_{2-x}$  (cf. chapitre 3) traduisant ainsi l'effet important du gradient de potentiel chimique dans le cadre de l'interdiffusion.

La représentation des données d'interdiffusion sous la forme d'un graphe de type Arrhenius n'est pas la plus rigoureuse mais reste la plus pratique afin de comparer les résultats des différents auteurs (**Figure 116**). Il est à noter que la loi indiquée par un trait plein associé à une énergie d'activation de  $-130 \text{ kcal.mol}^{-1}$  semble correspondre à la loi déterminée par Lambert (Lambert 1978). Si tel est le cas, le trait noir n'est pas positionné au bon endroit et correspondrait au trait violet.



**Figure 115** : Evolution de la différence des valeurs des rapports atomiques O/M entre 1494°C et 1700°C.



**Figure 116** : Comparaison des différents coefficients d'interdiffusion ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ ) obtenus avec des matrices monocristallines et polycristallines de la littérature (Glasser-Leme and Matzke 1984) avec les coefficients d'interdiffusion volumique déterminés dans notre étude.

Les coefficients d'interdiffusion déterminés dans cette étude sont inférieurs aux valeurs des coefficients d'interdiffusion globaux de la littérature obtenues sur des matériaux polycristallins pour un potentiel d'oxygène équivalent. Cette observation va dans le sens que les coefficients mesurés dans cette étude sont caractéristiques d'une interdiffusion volumique et qu'il n'y a pas ou très peu d'influence des joints de grains.

Theisen *et al.* (Theisen and Vollath 1967) déduisent de leurs expériences sur l'interdiffusion deux équations d'Arrhenius pour la diffusion de U dans PuO<sub>2</sub> et de Pu dans UO<sub>2</sub> :

$$D_{PuO_2}^U = 9,25 \cdot 10^{-5} \exp\left(-\frac{283400}{RT}\right) \quad (cm^2 \cdot s^{-1})$$

$$D_{UO_2}^{Pu} = 12,4 \cdot 10^{-5} \exp\left(-\frac{271280}{RT}\right)$$

De manière surprenante, on constate que l'énergie d'activation pour la diffusion de Pu dans UO<sub>2</sub> et celle de U dans PuO<sub>2</sub> sont du même ordre de grandeur que l'énergie d'activation déterminée pour une fraction atomique de Pu de 44,5%. Il faut cependant préciser que les coefficients  $D_{PuO_2}^U$  et  $D_{UO_2}^{Pu}$  auraient été déterminés à partir de profils d'interdiffusion entre deux grains de composition aux limites d'un mélange UO<sub>2</sub> – 20% PuO<sub>2</sub> fritté à 1600°C sous un potentiel d'oxygène de -395 kJ.mol<sup>-1</sup> et d'un mélange UO<sub>2</sub> – 25% PuO<sub>2</sub> fritté à 1450°C sous un potentiel d'oxygène de -461 kJ.mol<sup>-1</sup>. Il semble ainsi légitime de remettre en question la validité des expressions d'Arrhenius qu'ils obtiennent.

La comparaison avec les résultats de Mendez paraît également délicate (Mendez 1995). En effet, ces essais d'interdiffusion ont été réalisés avec des couples composés de pastilles crues de UO<sub>2</sub> et de PuO<sub>2</sub>. Elle observe que les profils d'interdiffusion ne varient pas significativement avec la concentration en Pu, et elle fait l'hypothèse que le coefficient d'interdiffusion global  $\tilde{D}_g$  est indépendant de la concentration en Pu. Elle choisit la valeur obtenue à 50%at. Pu pour en déduire l'équation d'Arrhenius suivante :

$$\tilde{D}_g = 1,70 \cdot 10^{-9} \exp\left(-\frac{108000}{RT}\right) \quad (cm^2 \cdot s^{-1})$$

Elle déduit par la méthode de Oishi et Ichimura (Oishi and Ichimura 1979) l'énergie d'activation du coefficient d'interdiffusion volumique (130 kJ.mol<sup>-1</sup>) et l'énergie d'activation du coefficient d'interdiffusion intergranulaire (101 kJ.mol<sup>-1</sup>). On constate que ces valeurs sont très en dessous des valeurs déterminées dans notre étude. Elle attribue la faible énergie d'activation de  $\tilde{D}_g$  à la forte contribution des joints de grains au phénomène de diffusion globale.

Par ailleurs, les coefficients d'interdiffusion volumique et intergranulaire qu'elle détermine sont environ un ordre de grandeur supérieur aux valeurs de la littérature. Elle attribuerait ceci uniquement au grossissement de grains intervenant lors du stade final du frittage. Elle fait l'hypothèse que l'interdiffusion débute après les processus de densification et donc que les mécanismes diffusionnels de densification contribuent peu à l'interdiffusion. Or, il a été montré au chapitre II que la solution solide U<sub>1-y</sub>Pu<sub>y</sub>O<sub>2±x</sub> se forme dès 1200°C avant

que la densification ne soit achevée. Ainsi, il paraît vraisemblable que les mécanismes diffusionnels de densification contribuent de manière non négligeable à l'interdiffusion U – Pu dans son étude.

La comparaison de nos valeurs de coefficients d'interdiffusion avec la littérature semble indiquer que la méthodologie employée dans cette étude donne accès à des valeurs fiables de coefficients d'interdiffusion volumique dans un domaine de concentrations en Pu compris entre 0,5 et 44,5%at..

La détermination des coefficients d'interdiffusion en volume et aux joints de grains sur un large domaine de concentrations en Pu et un large domaine de potentiels d'oxygène est nécessaire pour distinguer les effets liés à la concentration en Pu de ceux liés à la variation du potentiel d'oxygène. De cette manière, des conditions optimales pourraient être déterminées pour optimiser les conditions d'élaboration de céramiques nucléaires à partir d'un mélange de poudres, pour permettre d'obtenir une excellente homogénéisation de la répartition en Pu.



## **CONCLUSION**





La mise en œuvre de combustibles à forte teneur en plutonium (comprise entre 30 et 45%at.) dans les réacteurs nucléaires du futur et le manque de données cinétiques associées ont conduit à amorcer des études sur les phénomènes de diffusion intervenant dans ces oxydes mixtes. En effet, la détermination des coefficients de diffusion est nécessaire à la compréhension des phénomènes physico-chimiques faisant intervenir un transport de matière. En particulier, ceci est le cas pour un certain nombre de domaines d'application :

- la fabrication des combustibles, que ce soit par frittage réactif d'un mélange de poudres ou par frittage naturel d'une poudre d'oxyde mixte ;
- le contrôle des propriétés physico-chimiques, aussi bien pour atteindre les spécifications de fabrication du combustible (composition chimique, densité, taille de grains) que pour évaluer et comprendre son comportement en réacteur.

Les études antérieures, réalisées sur des oxydes mixtes nucléaires  $U_{1-y}Pu_yO_{2\pm x}$  de teneur en Pu inférieures à 30%, ont démontré une forte dépendance des coefficients de diffusion en fonction de l'atmosphère de frittage, de la concentration en Pu et de la température. Il ressort de ces travaux d'une part, que la diffusion des cations d'uranium et de plutonium est le phénomène limitant dans les transports de matière et, d'autre part, que plus la concentration en défauts augmente (*i.e.* des lacunes métalliques dans le domaine des sur-stœchiométries et interstitiels métalliques dans le domaine des sous-stœchiométries), plus la vitesse de diffusion de ces cations devient importante.

Afin d'accéder aux constantes de diffusion dans les oxydes mixtes  $U_{1-y}Pu_yO_{2\pm x}$  et, en l'absence de substrat monocristallin, la fabrication de substrats denses et de répartition homogène en Pu est un pré-requis. Dans ce travail, l'étude de la diffusion dans les oxydes mixtes  $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$  a nécessité la mise au point de céramiques denses et de haut degré d'homogénéité en plutonium à partir d'un mélange de poudres co-broyées  $UO_2 - 45\% PuO_2$ , et par frittage réactif. De plus, ce travail a conduit à choisir de manière appropriée et maîtrisée l'atmosphère de frittage.

Le premier objectif de cette étude a été d'obtenir des céramiques denses par l'optimisation du procédé d'élaboration des crus pour des conditions de frittage fixées (1600°C / 4 h / Ar – 5% H<sub>2</sub> – 2500ppm H<sub>2</sub>O). Trois procédés ont été étudiés. Ils se différencient notamment par la proportion de stéarate de zinc introduite comme désagglomérant et lubrifiant. Le suivi dilatométrique du frittage a permis de mettre en évidence un phénomène irréversible de dé-densification apparaissant dès 1450°C qui serait lié à la présence de carbone résiduel issu de la décomposition du stéarate de zinc. Ce carbone résiduel réagirait avec les oxydes d'uranium et de plutonium pour former du monoxyde de carbone, provoquant une dilatation irréversible du fritté quand la température augmente, par augmentation de la pression du gaz présent dans les porosités. En conséquence, le procédé de fabrication retenu est celui ne contenant pas de stéarate de zinc. Les crus fabriqués ont une densité relative apparente élevée (comprise entre 62,5 et 63,5%) et présentent une réactivité au frittage importante. Il a été montré que le frittage débutait à basse température (dès 880°C) soit bien avant le domaine de température qui caractérisait la formation de solutions solides ( $T \geq 1200^\circ\text{C}$ ). Une densité relative apparente de 94% est atteinte à cette température.

Le second objectif a été de déterminer la valeur du potentiel d'oxygène à partir de laquelle il était possible d'obtenir des céramiques  $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$  denses et de haut degré d'homogénéité en plutonium. Afin que la formation de la solution solide soit complète, une température de frittage de 1700°C a été choisie, avec des paliers variant de 4 h à 24 h. Le domaine de potentiel d'oxygène étudié s'étend de -524 à -355 kJ.mol<sup>-1</sup> soit pour une concentration en vapeur d'eau comprise entre 25 et 4500 ppm. En résumé, il ressort de cette étude que :

- dans le domaine des potentiels d'oxygène étudié, la solution solide  $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$  se forme systématiquement. L'homogénéité de la répartition en plutonium est optimale après 24 h de frittage ;
- la densité relative apparente des céramiques varie avec le potentiel d'oxygène et passe par une valeur maximale de 98,65%, pour un potentiel d'oxygène compris entre -455 et -422 kJ.mol<sup>-1</sup>. Le temps de frittage ne semble pas avoir d'influence sur la densité relative apparente finale ;
- la taille des grains et la proportion de porosité intragranulaire augmentent avec le potentiel d'oxygène.

*A ce stade, la détermination des énergies d'activation de grossissement de grains et de densification en fonction du potentiel d'oxygène permettrait d'aller plus loin dans l'interprétation de l'évolution des microstructures. En effet, la comparaison de ces données avec celles issues des essais d'autodiffusion et d'interdiffusion serait d'importance afin de mieux maîtriser le cycle thermique de frittage (i.e. vitesse de chauffage et température de traitement) et, par voie de conséquence, la microstructure des céramiques frittées de type  $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$ . De plus, des analyses par DRX en température à différents potentiels d'oxygène permettraient de déterminer l'influence du potentiel d'oxygène sur la température de synthèse de la solution solide.*

Cette étude a permis d'établir un procédé d'élaboration optimisé permettant d'obtenir les substrats denses de densité relative apparente de 98,15% et de haut degré d'homogénéité en plutonium. Ce procédé d'élaboration comprend les étapes suivantes :

- Pré-mélange des poudres de  $UO_2$  et de  $PuO_2$  pendant 30 min ;
- Co-broyage de 6h du mélange de poudres  $UO_2 - 45\% PuO_2$  ;
- Tamisage des poudres broyées et sélection de la fraction volumique dont la taille moyenne est inférieure à 100  $\mu m$  ;
- Pressage à froid à 450 MPa et obtention de pastilles crues de densité relative apparente comprise entre 62,5 et 63,5% ;
- Frittage à 1700°C/24 h/Ar - 5%  $H_2$  - 500 ppm  $H_2O$  (rampe de montée et de descente en température respectives de 120°C.h<sup>-1</sup> et 240°C.h<sup>-1</sup>).

L'application de ce cycle thermique permet d'avoir accès une taille moyenne de grains de l'ordre de 10,4  $\mu m$ . Des analyses par spectroscopie d'absorption des rayons X indiquent un rapport atomique O/M égal à 1,951 pour cet oxyde mixte. La comparaison avec un oxyde mixte stœchiométrique  $U_{0,55}Pu_{0,45}O_2$  a montré que les caractéristiques cristallographiques de la solution solide  $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$  n'évoluaient pas avec un écart à la stœchiométrie compris entre 1,95 et 2. Ces analyses ont également démontré l'absence de désordre local. Ainsi, les défauts ponctuels que sont les lacunes d'oxygène seraient répartis de manière non aléatoire dans la structure sous forme d'amas pouvant former des clusters de type  $[Pu^{+III} - V_O^{\bullet\bullet} - Pu^{+III}]$ .

Ce constat n'exclut pas la présence d'interstitiels métalliques également répartis de manière non aléatoire.

*Pour confirmer la présence de ces clusters et de façon plus générale pour confirmer la nature et la concentration des défauts structuraux, des mesures de conductivité électrique pourraient être réalisées sur les échantillons de sous-stœchiométrie variable.*

Par ailleurs, des expériences d'autodiffusion du plutonium dans  $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$  ont été menées à quatre températures entre 1472°C et 1697°C à un potentiel d'oxygène fixé à -395 kJ.mol<sup>-1</sup>. Une méthode robuste et originale a été mise au point. L'isotope <sup>242</sup>Pu a été choisi pour suivre la diffusion du plutonium car présent en faible quantité dans les substrats. Il a été déposé sous la forme d'une couche mince par le dépôt d'une goutte de nitrate de plutonium sur la surface polie miroir des substrats dont la rugosité, déterminée par microscopie confocale à champ étendue, était de 47 nm. Les profils de diffusion en profondeur ont été acquis par SIMS. La mise en œuvre de cette technique de caractérisation, originale pour des composés à base de plutonium, a nécessité une étape préalable de qualification. Il a été montré que les coefficients d'autodiffusion en volume et aux joints de grains suivaient une loi de type Arrhenius que l'on peut écrire sous la forme :

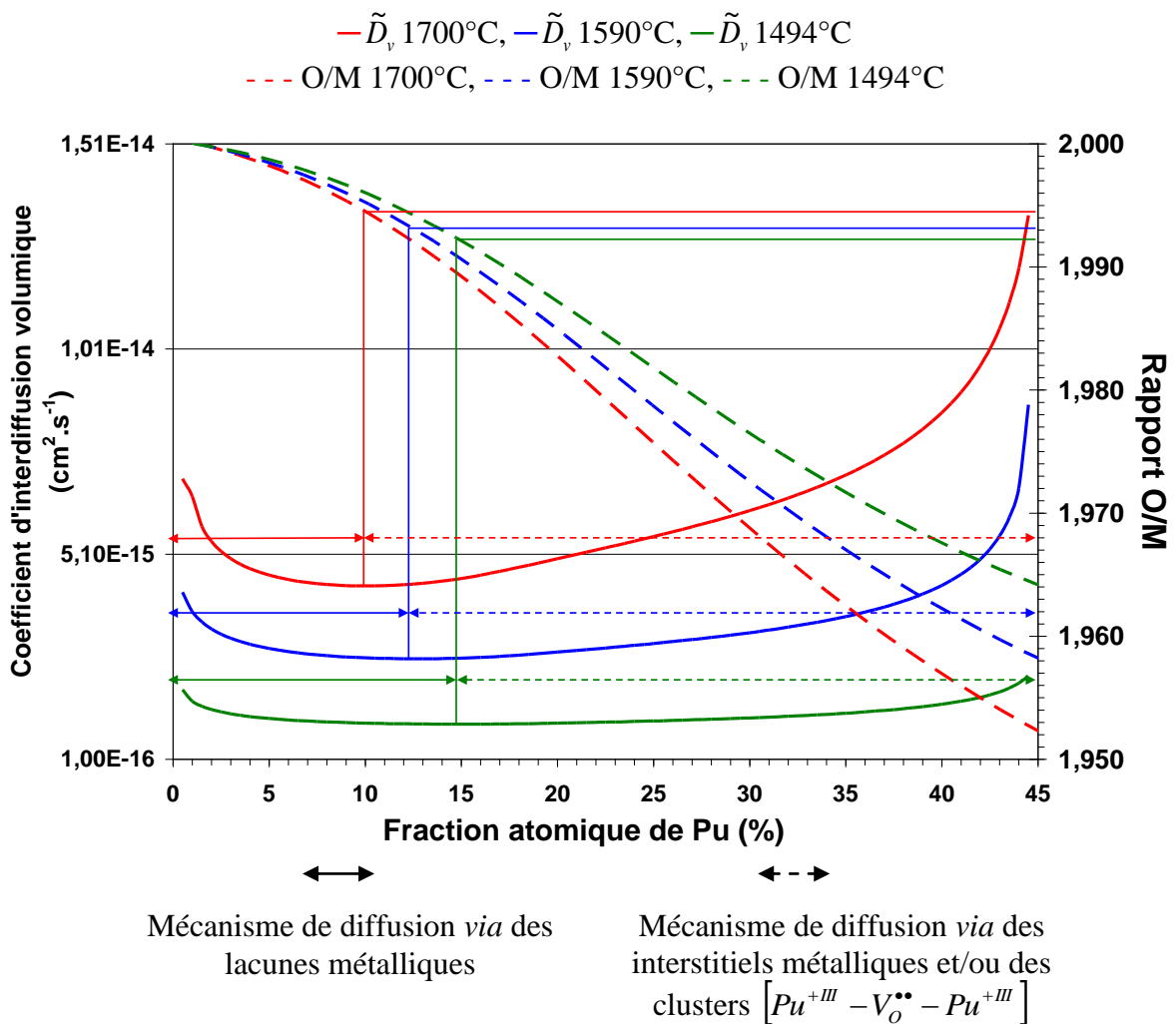
$$\begin{array}{l} D_{v U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}}^{Pu} = \left(11,02 \begin{array}{l} +6,41 \\ -4,93 \end{array}\right) \cdot \exp\left(-\frac{6,48 \begin{array}{l} +0,04 \\ -0,07 \end{array}}{k_B T}\right) \\ D_{jdg U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}}^{Pu} = \left(451 \begin{array}{l} +290 \\ -299 \end{array}\right) \cdot \exp\left(-\frac{5,25 \begin{array}{l} +0,02 \\ -0,12 \end{array}}{k_B T}\right) \end{array} \quad (cm^2 \cdot s^{-1})$$

Les coefficients de diffusion aux joints de grains sont cinq ordres de grandeur plus élevés que ceux en volume, ce qui constitue un résultat attendu pour la diffusion dans les céramiques. Il est généralement admis que lorsque la valeur de l'énergie d'activation de la diffusion aux joints de grains est proche de l'autodiffusion, le mécanisme de diffusion le long des joints de grains est le même que celui dans le volume. De plus, la diminution de l'énergie d'activation de migration et/ou de formation de défauts dans les joints de grains due à une forte concentration en défauts comparée au volume conduit à une énergie d'activation de la diffusion aux joints de grains plus faible que celle de l'autodiffusion. La diffusion du plutonium dans l'oxyde mixte  $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$  se ferait *via* des interstitiels métalliques et/ou des clusters.

*Une étude de la diffusion du plutonium dans  $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$  en fonction du potentiel d'oxygène permettrait d'accéder à des lois décrivant de manière plus précise la structure de défauts de cet oxyde mixte. Des expériences de diffraction de neutrons donneraient accès à la structure de défauts existant dans l'oxyde mixte. De plus, une étude en fonction de la concentration en plutonium conduirait à évaluer son influence sur l'énergie d'activation de la diffusion du plutonium.*

Enfin, des expériences d'interdiffusion U-Pu dans le système  $UO_2 - U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$  ont été menées à partir d'oxydes mixtes  $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$  issus du même lot de fabrication que les substrats utilisés pour les études d'autodiffusion, et à partir de substrats de  $UO_2$ . Ces essais ont été réalisés à trois températures comprises entre 1494°C et 1700°C et à un potentiel d'oxygène fixé à -395 kJ.mol<sup>-1</sup>. Les substrats ont été caractérisés finement par spectroscopie d'absorption des rayons X permettant notamment de déterminer leur rapport O/M.

Une méthode robuste et originale a été mise au point et les valeurs des coefficients d'interdiffusion volumique ont été calculées sur un large domaine de concentrations en plutonium (0,5 – 44,5% at.) à partir de l'exploitation de profils d'interdiffusion avec un angle faible par rapport à l'interface de collage, par la détermination d'une fonction de modélisation et par la comparaison de trois méthodes de calcul différentes : i) la méthode de Boltzmann-Matano qui permet de prendre en compte les variations de concentrations le long du profil d'interdiffusion ; ii) la méthode de den Broeder qui intègre également les variations de volumes molaires ; iii) la méthode de Hall complémentaire aux deux précédentes méthodes qui donne accès avec une meilleure précision aux valeurs des coefficients d'interdiffusion aux concentrations limites. Les trois méthodes ont donné des résultats sensiblement identiques. Les valeurs des coefficients d'interdiffusion en fonction de la concentration en plutonium sont reportées sur la figure suivante. Les mécanismes de diffusion associés sont indiqués pour chaque partie du profil ainsi que la variation du rapport O/M en fonction de la concentration en Pu.



La présence d'un minimum du coefficient d'interdiffusion pour les trois températures de recuit indiquerait un changement des mécanismes de diffusion pour un rapport atomique O/M environ égal à 1,99. La présence d'un gradient de rapport O/M le long du profil d'interdiffusion induit une relation relativement complexe de  $\tilde{D}$  avec la température, la concentration en plutonium et le potentiel d'oxygène. La représentation des données d'interdiffusion sous la forme d'un graphe de type Arrhenius n'est donc pas la plus rigoureuse.

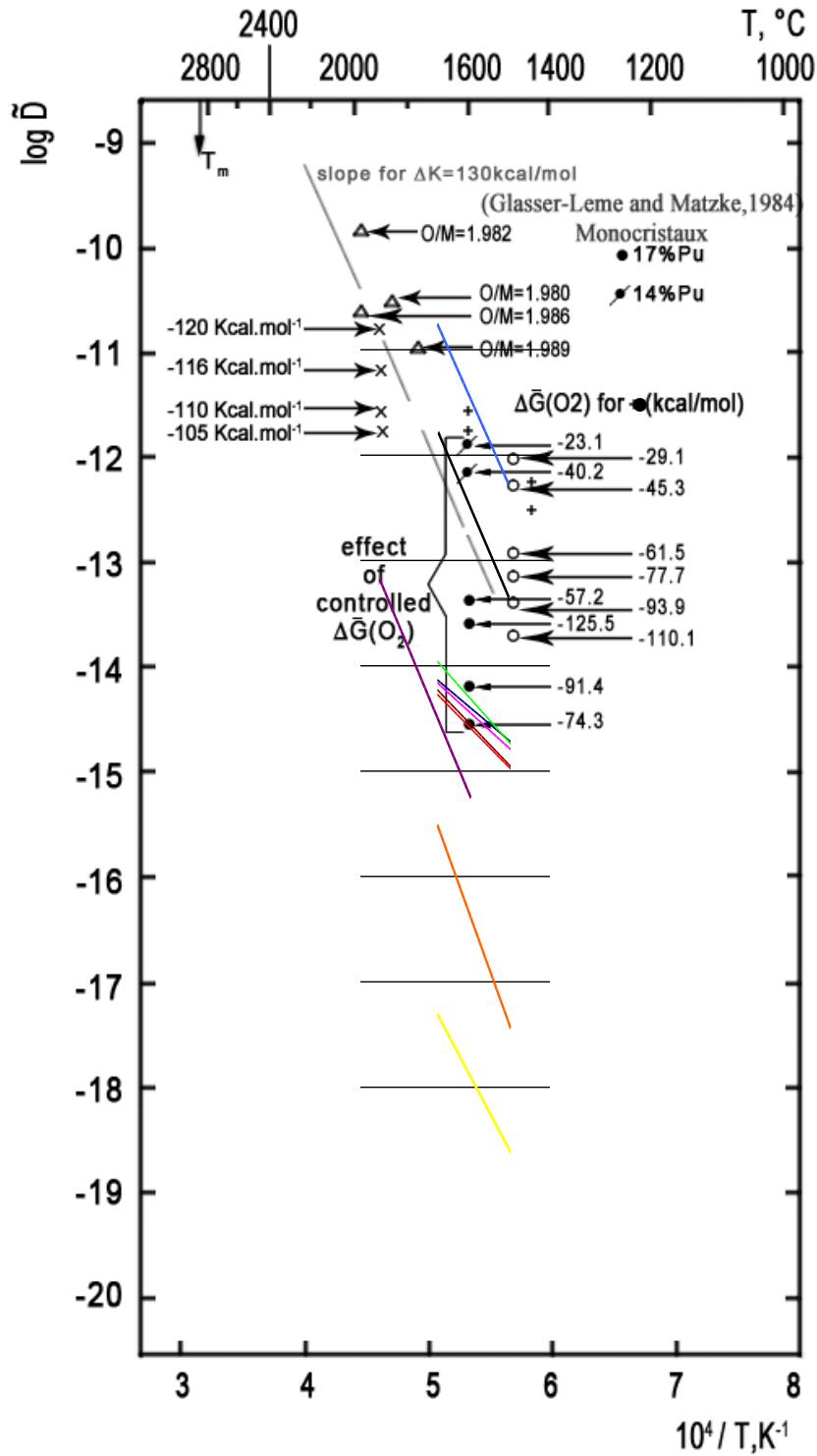
Il faudrait avoir le même rapport O/M pour toutes les fractions atomiques de Pu à différentes températures, afin de n'étudier que l'évolution de l'énergie d'activation et du facteur pré-exponentiel en fonction de la concentration en Pu. Cependant, les coefficients de régression linéaire obtenus sont plutôt bons ( $>0,97$ ) ce qui démontre l'influence prépondérante de la température sur l'interdiffusion par rapport à l'écart à la stœchiométrie. Les valeurs des énergies d'activation apparaissent dans le présent travail assez faibles (comprises entre 2 et 2,7 eV pour des concentrations en Pu respectives de 0,5 et 44,5%at.) par rapport à celles déterminées dans l'étude de l'autodiffusion (6,48 eV). Cet écart pourrait être attribué à l'effet non négligeable du gradient de potentiel chimique.

Les données d'autodiffusion et d'interdiffusion obtenues dans cette étude sont reportées sur le graphe d'Arrhenius suivant avec les valeurs de la littérature.

- (Glasser-Leme and Matzke 1982), O/M=1,99 à 2,12, 15% Pu
- + (Theisen and Vollath 1967), O/M=1,97 (1600°C)  
et O/M=1,99 (1450°C)
- Δ (Chilton and Edwards 1978), O/M≈1,98 ( $V_{Pu} \approx 3,8$ ), 16% Pu
- × (Jean-Baptiste and Gallet 1985), O/M=1,8 à 1,87, 50% Pu
- Autodiffusion en volume de U dans  $UO_2$   
(Sabioni, Ferraz *et al.* 1998)
- Autodiffusion aux joints de grains de U dans  $UO_2$   
(Sabioni, Ferraz *et al.* 2000)
- Autodiffusion en volume du Pu dans  $UO_2$   
(Lambert, 1978)

**Cette étude**  
 $\Delta G(O_2) \approx -94 \text{ kcal.mol}^{-1}$

- 0,5% at. Pu
- 10% at. Pu
- 20% at. Pu
- 25% at. Pu
- 44% at. Pu
- Autodiffusion en volume du Pu dans  $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$
- Autodiffusion aux joints de grains du Pu dans  $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$



Les valeurs des coefficients d'interdiffusion déterminées dans cette étude restent inférieures à celles des coefficients d'interdiffusion globaux de la littérature obtenues sur des matériaux polycristallins pour un potentiel d'oxygène équivalent. Cette observation va dans le sens que les coefficients mesurés dans cette étude sont caractéristiques d'une interdiffusion volumique et qu'il n'y a pas ou très peu d'influence des joints de grains.

D'une manière générale, on observe que les coefficients d'interdiffusion prennent des valeurs plus élevées que les coefficients d'autodiffusion. Ceci serait attribué aux effets de gradients de potentiels chimiques inhérents à la mise en contact de deux composés de concentration différente en plutonium.

*La détermination des coefficients d'interdiffusion en volume et aux joints de grains sur un large domaine de concentrations en Pu et un large domaine de potentiels d'oxygène est nécessaire pour distinguer les effets liés à la concentration en Pu de ceux liés à la variation du potentiel d'oxygène. De cette manière, des conditions optimales pourraient être déterminées pour optimiser les conditions d'élaboration de céramiques nucléaires à partir d'un mélange de poudres, pour permettre d'obtenir une excellente homogénéisation de la répartition en Pu.*





## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**



- Aitken, E. A. and S. K. Evans (1968). USAEC, General Electric, Vallecitos Nucleonics Lab., Rep. GEAP-5672.
- Alcock, C. B., R. J. Hawkins, *et al.* (1966). Thermodynamics of Nuclear Materials (Vienna, IAEA, 1966) **2**: 57.
- Amato, I. and R. L. Colombo (1964). "The influence of organic additions on the solarization and grain growth of sintered  $\text{UO}_2$ ." Journal of Nuclear Materials **11**(3): 348-351.
- Amato, I., R. L. Colombo, *et al.* (1964). "Pore growth during solarization of sintered  $\text{UO}_2$ ." Journal of Nuclear Materials **13**(2): 265-267.
- Assmann, H. and H. Stehle (1978). "Thermal and in-reactor densification of  $\text{UO}_2$  - mechanisms and experimental results." Nuclear Engineering and Design **48**(1): 49-67.
- Auskern, A. B. and J. Belle (1961). "Oxygen ion self-diffusion in uranium dioxide." Journal of Nuclear Materials **3**(3): 267-276.
- Auskern, A. B. and J. Belle (1961). "Uranium ion self diffusion in  $\text{UO}_2$ ." Journal of Nuclear Materials **3**(3): 311-319.
- Baichi, M., C. Chatillon, *et al.* (2006). "Thermodynamics of the O-U system. IV - Critical assessment of chemical potentials in the U- $\text{UO}_{2.01}$  composition range." Journal of Nuclear Materials **349**(1-2): 17-56.
- Ball, R. G. J., W. G. Burns, *et al.* (1989). "The chemical constitution of the fuel-clad gap in oxide fuel pins for nuclear reactors." Journal of Nuclear Materials **167**: 191-204.
- Bardelle, P. and D. Warin (1992). "Influence de l'ajout de lubrifiant sur la désagglomération de poudres MOX co-broyées." NT LCN n°12.
- Bayoglu, A. S. and R. Lorenzelli (1979). "Etude de la diffusion chimique de l'oxygène dans  $\text{PuO}_{2-x}$  par dilatométrie et thermogravimétrie." Journal of Nuclear Materials **82**(2): 403-410.
- Bayoglu, A. S. and R. Lorenzelli (1984). "Oxygen diffusion in fcc fluorite type nonstoichiometric nuclear oxides  $\text{MO}_{2\pm x}$ ." Solid State Ionics **12**: 53-66.
- Belbeoch, M. B., M. E. Laredo, *et al.* (1964). "Examen par rayons X, après trempe, d'oxydes d'uranium de type  $\text{UO}_2$ ." Journal of Nuclear Materials **13**(1): 100-106.
- Belin, R. C., P. J. Valenza, *et al.* (2004). "New hermetic sample holder for radioactive materials fitting to Siemens D5000 and Bruker D8 X-ray diffractometers: application to the Rietveld analysis of plutonium dioxide." Journal of Applied Crystallography **37**: 1034-1037.
- Belval-Haltier, E. (2004). "Calcul d'incertitude appliqué à la détermination de la taille des grains moyenne de combustibles nucléaires." Note Technique CEA/DEN/DEC/SPUA/LMPC n°04-057.
- Bernache-Assollant, D. (1993). "Chimie-Physique du frittage." FORCERAM Formation Céramique : 1-348.
- Besmann, T. M. (1987). "Phase equilibria and thermodynamics of the Pu-O system: 1400 K to 1610 K." Journal of Nuclear Materials **144**(1-2): 141-150.
- Besmann, T. M. and T. B. Lindemer (1985). "Chemical thermodynamic representations of  $\text{PuO}_{2-x}$  and  $\text{U}_{1-z}\text{Pu}_z\text{O}_w$ ." Journal of Nuclear Materials **130**: 489-504.

- Besmann, T. M. and T. B. Lindemer (1986). "Improvement in the chemical thermodynamic representation of  $\langle \text{PuO}_{2-x} \rangle$  and  $\langle \text{U}_{1-z}\text{Pu}_z\text{O}_w \rangle$ ." Journal of Nuclear Materials **137**(3): 292-293.
- Boivineau, J.-C. (1976). "Etude par rayons X du diagramme plutonium-oxygène de la température ambiante jusqu'à 1100°C." Journal of Nuclear Materials **60**(1): 31-38.
- Boltzmann, L. (1894). "Integration der Diffusionsgleichung bei variablen Diffusionskoeffizienten." Wiedemann's Ann. Phys. **53**: 959-964.
- Breitung, W. (1978). "Oxygen self and chemical diffusion coefficients in  $\text{UO}_{2\pm x}$ ." Journal of Nuclear Materials **74**(1): 10-18.
- Bunker, G. (2010). "Introduction to XAFS: A Practical Guide to X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy." Cambridge University Press.
- Cat (1990). Catalogue Européen des Propriétés de l'Oxyde Mixte (U, Pu)O<sub>2</sub>.
- Chen, Y., H. Y. Geng, *et al.* (2010). "First principles modeling of stability mechanism of nonstoichiometric uranium dioxide." Computational Materials Science **49**(4, Supplément): S364-S368.
- Chereau, P. and J. F. Wadier (1973). "Mesures de résistivité et de cinétique d'oxydation dans  $\text{PuO}_{2-x}$ ." Journal of Nuclear Materials **46**(1): 1-8.
- Chikalla, T. D., C. E. McNeilly, *et al.* (1964). "The plutonium-oxygen system." Journal of Nuclear Materials **12**(2): 131-141.
- Chilton, G. R. and J. Edwards (1978). "The solid-state diffusion of plutonium in uranium dioxide." Journal of Nuclear Materials **78**(1): 182-191.
- Crocombette, J. P., F. Jollet, *et al.* (2001). "Plane-wave pseudopotential study of point defects in uranium dioxide." Physical Review B **64**(10): 104107.
- Davies, J. H. and P. E. Novak (1966). GEAP 4877 AEC research and development report.
- De Bruycker, F. (2010). Thèse, Orléans, France, Décembre 2010.
- De Bruycker, F., K. Boboridis, *et al.* (2010). "Reassessing the melting temperature of  $\text{PuO}_2$ ." Materials Today **13**(11): 52-55.
- Dean, G. (1965). "Proceeding of the third international conference on plutonium, LONDON, A.E. Kay & M.B. Waldron.": 806.
- Dehaut, P. (1991). "Comportement des lubrifiant et porogènes lors du frittage en surstoichiométrie du dioxyde d'uranium." Communication privée, CEA.
- den Broeder, F. J. A. (1969). "A general simplification and improvement of the Matano-Boltzmann method in the determination of the interdiffusion coefficients in binary systems." Scripta Metallurgica **3**: 321-326.
- Desgranges, L. and B. Pasquet (2004). "Measurement of xenon in uranium dioxide ( $\text{UO}_2$ ) with SIMS." Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms **215**(3-4): 545-551.
- Ducroux, R. (1979). Rapport CEA-R5020.
- Ducroux, R., A. S. Bayoglu, *et al.* (1987). "Etude de la diffusion chimique de l'oxygène dans  $(\text{U}_{0,8}\text{Pu}_{0,2})\text{O}_{2-x}$  à 1400°C." Journal of Nuclear Materials **149**(1): 101-102.
- Dupuy, M. (1967). "Diffusion dans le système uranium-plutonium et autodiffusion du plutonium epsilon." Thèse de doctorat, Faculté des Sciences de l'Université de Paris.

- Ellinger, F. H. (1961). "A review of the intermetallic compounds of plutonium, in *The Metal Plutonium* (eds. A.S. Coffinberry and W.N. Miner), University of Chicago Press, Chicago."
- Franco, M. and J. P. Gatesoupe (1976). "The thermodynamics properties of (U, Pu)O<sub>2+x</sub> described by a cluster model." 5th International Conference on Plutonium and Other Actinides 1975. Proceedings of the conference in Baden Baden. September 10-13: 133-143.
- François, B. (1971). "Contribution à l'étude du frittage du bioxyde d'uranium: inhibition de la densification par développement d'une pression gazeuse dans les pores." Thèse de doctorat, Orsay.
- Freyss, M., T. Petit, *et al.* (2005). "Point defects in uranium dioxide: Ab initio pseudopotential approach in the generalized gradient approximation." Journal of Nuclear Materials **347**(1-2): 44-51.
- Gardner, E. R., T. L. Markin, *et al.* (1965). "The plutonium-oxygen phase diagram." Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry **27**(3): 541-551.
- Geng, H. Y., Y. Chen, *et al.* (2008c). "Point defects and clustering in uranium dioxide by LSDA+U calculations." Physical Review B **77**(10): 104120.
- Geng, H. Y., Y. Chen, *et al.* (2008a). "Ab initio investigation on oxygen defect clusters in UO<sub>2+x</sub>." Applied Physics Letters **93**(20).
- Geng, H. Y., Y. Chen, *et al.* (2008b). "Stability mechanism of cuboctahedral clusters in UO<sub>2+x</sub>: First-principles calculations." Physical Review B **77**(18): 180101.
- Glasser-Leme, D. and H. Matzke (1982). "Interdiffusion and chemical diffusion in the UO<sub>2</sub> - (U,Pu)O<sub>2</sub> system." Journal of Nuclear Materials **106**(1-3): 211-220.
- Glasser-Leme, D. and H. Matzke (1984). "Dependence upon oxygen potential of the interdiffusion in single crystalline UO<sub>2</sub> - (U, Pu)O<sub>2</sub>." Solid State Ionics **12**: 217-225.
- Grandjean, S., B. Arab-Chapelet, *et al.* (2009). "Structure of mixed U(IV)-An(III) precursors synthesized by co-conversion methods (where An = Pu, Am or Cm)." Journal of Nuclear Materials **385**(1): 204-207.
- Guéneau, C., M. Baichi, *et al.* (2002). "Thermodynamic assessment of the uranium-oxygen system." Journal of Nuclear Materials **304**(2-3): 161-175.
- Guéneau, C., A. Chartier, *et al.* (2012). "Thermodynamic and thermophysical properties of the actinides oxides." Comprehensive Nuclear Materials **2**: 21-59.
- Guéneau, C., C. Chatillon, *et al.* (2008). "Thermodynamic modelling of the plutonium-oxygen system." Journal of Nuclear Materials **378**(3): 257-272.
- Guéneau, C., N. Dupin, *et al.* (2011). "Thermodynamic modelling of advanced oxide and carbide nuclear fuels: Description of the U-Pu-O-C systems." Journal of Nuclear Materials **419**: 145-167.
- Guillemot, F. and J. Debuigne (2000). "Etude métallurgique d'alliages de titane pour applications biomédicales." Thèse de doctorat, Université de Rennes.
- Hall, L. D. (1953). "An analytical method of calculating variable diffusion coefficients." The Journal of Chemical Physics **21**: 87-89.
- Hanifi, K. (2001). "Développement de méthodes d'analyse d'images acquises par microscopie optique." Note Technique CEA/DEN/DEC/SPUA/LMPC n°01-003.

- Harding, J. H., D. G. Martin, *et al.* (1989). "Thermophysical and thermochemical properties of fast reactor materials." Report EUR 12402, Catalogue number CD-NA-12402-EN-C.
- Harnby, N., M. F. Edwards, *et al.* (1985). "Mixing in the process industries." Edition Butterworths, London.
- Harrison, J. D. L., E. Foster, *et al.* (1960). "Powder metallurgy in the nuclear age." Plansee Proceedings, Metallwork, AG RUTTE KYROL.
- Haschke, J. M. and T. H. Allen (2002). "Equilibrium and thermodynamic properties of the  $\text{PuO}_{2+x}$  solid solution." Journal of Alloys and Compounds **336**(1-2): 124-131.
- Haschke, J. M., T. H. Allen, *et al.* (2000). "Reaction of plutonium dioxide with water: Formation and properties of  $\text{PuO}_{2+x}$ ." Science **287**(5451): 285-287.
- Hawkins, R. J. and C. B. Alcock (1968). "A study of cation diffusion in  $\text{UO}_{2+x}$  and  $\text{ThO}_2$  using [alpha]-ray spectrometry." Journal of Nuclear Materials **26**(1): 112-122.
- Höh, A. and H. Matzke (1974). "[Alpha]-Spectroscopy as a tool to measure very small diffusion coefficients." Nuclear Instruments and Methods **114**(3): 459-465.
- Huet, F. (1995). "Contribution à l'étude du frittage des oxydes mixtes d'uranium et de plutonium surstoichiométriques  $\text{U}_{1-y}\text{Pu}_y\text{O}_{2+x}$ ." Thèse de doctorat, Université de Limoges.
- IAEA (1965). "Thermodynamic and transport properties of uranium dioxide and related phases." Technical Reports Series 39, IAEA, Vienna, STI/DOC/10/39.
- Jean-Baptiste, P. (1981). French Report CEA-R-5139.
- Jean-Baptiste, P. and G. Gallet (1985). "Interdiffusion des cations dans les oxydes mixtes (U, Ce) $\text{O}_{2-x}$  et (U, Pu) $\text{O}_{2-x}$ : Influence de la teneur en uranium, de la température et de l'écart à la stoechiométrie." Journal of Nuclear Materials **135**(1): 105-114.
- Johnson, C. E., I. Johnson, *et al.* (1972/73). "Effects of oxygen concentration on properties of fast reactor mixed-oxide fuel." Reactor Technology **15**: 303-338.
- Kato, M. (2009). in: Proceedings of ICAPP 09, Tokyo, Japan, May 10-14, 2009, Paper 9451.
- Kato, M., K. Morimoto, *et al.* (2008). "Solidus and liquidus temperatures in the  $\text{UO}_2$ - $\text{PuO}_2$  system." Journal of Nuclear Materials **373**(1-3): 237-245.
- Komeno, A., M. Kato, *et al.* (2010). Actinides 2009, in : IOP Conf. Series : Materials Science and Engineering **9**: 012016.
- Kumar, S., C. Handwerker, *et al.* (2011). "Intrinsic and interdiffusion in Cu-Sn system." Journal of Phase Equilibria and Diffusion **32**(4): 309-319.
- Kutty, T. R. G., P. V. Hegde, *et al.* (1999). "Densification behaviour of  $\text{UO}_2$ -50% $\text{PuO}_2$  pellets by dilatometry." Journal of Nuclear Materials **264**(1-2): 10-19.
- Kutty, T. R. G., P. V. Hegde, *et al.* (2002). "Densification behaviour of  $\text{UO}_2$  in six different atmospheres." Journal of Nuclear Materials **305**(2-3): 159-168.
- Kutty, T. R. G., P. V. Hegde, *et al.* (2000). "Sintering studies on  $\text{UO}_2$ - $\text{PuO}_2$  pellets with varying  $\text{PuO}_2$  content using dilatometry." Journal of Nuclear Materials **282**(1): 54-65.
- Kutty, T. R. G., K. B. Khan, *et al.* (2001). "Densification behaviour and sintering kinetics of  $\text{PuO}_2$  pellets." Journal of Nuclear Materials **297**(2): 120-128.

- Labroche, D., O. Dugne, *et al.* (2003). "Thermodynamic properties of the O-U system. II - Critical assessment of the stability and composition range of the oxides  $\text{UO}_{2+x}$ ,  $\text{U}_4\text{O}_{9-y}$  and  $\text{U}_3\text{O}_{8-z}$ ." Journal of Nuclear Materials **312**(1): 50-66.
- Laik, A., G. Kale, *et al.* (2006). "Interdiffusion studies between a Mo-based alloy and Ti." Metallurgical and Materials Transactions A **37**(10): 2919-2926.
- Lambert, R. A. (1978). "The diffusion of plutonium in uranium/plutonium mixed oxide single crystals at varying oxygen to metal ratio." Thèse de doctorat, Université de Surrey, soutenue en Juin 1978.
- Larroque, J. (1985). "Préparation des échantillons radioactifs pour examens à la microsonde, au microscope électronique à balayage ou par diffraction des rayons X." Note Interne CEA/IRDI/DMECN/DECPu/SEFCA n°15 n°03-602.
- Le Claire, A. D. (1963). "The analysis of grain boundary diffusion measurements." British Journal of Applied Physics **14**: 351-366.
- Léchelle, J. (1998). "Définition des essais expérimentaux pour la modélisation du frittage." Note technique LPCA n°69. Décembre 1998.
- Lee, Y. W. and M. S. Yang (1991). "Characterization of HWR fuel pellets fabricated using  $\text{UO}_2$  powders from different conversion processes." Journal of Nuclear Materials **178**: 217-226.
- Lidiard, A. B. (1966). "Self-diffusion of uranium in  $\text{UO}_2$ ." Journal of Nuclear Materials **19**(1): 106-108.
- Lindemer, T. B. and T. M. Besmann (1985). "Chemical thermodynamic representation of  $\text{UO}_{2+x}$ ." Journal of Nuclear Materials **130**: 473-488.
- Lindner, R. and F. Schmitz (1961). Z. Naturf. **16a**: 1373.
- Lyon, W. L. and W. E. Baily (1967). "The solid-liquid phase diagram for the  $\text{UO}_2$ - $\text{PuO}_2$  system." Journal of Nuclear Materials **22**(3): 332-339.
- Manara, D., C. Ronchi, *et al.* (2005). "Melting of stoichiometric and hyperstoichiometric uranium dioxide." Journal of Nuclear Materials **342**(1-3): 148-163.
- Manes, L. and al. (1980). "Model of the thermodynamic properties and structure of the non-stoichiometric plutonium and cerium oxides." Thermodynamics of Nuclear Materials. (Vienna, IAEA, 1980): 405-426.
- Manes, L. and B. Manes-Pozzi (1976). "A unified model for defects in substoichiometric plutonium dioxide and uranium-plutonium mixed oxides." 5th International Conference on Plutonium and Other Actinides 1975. Proceedings of the conference in Baden Baden. September 10-13: 145-163.
- Mansour, N. A. L. and J. White (1963). Powder Metallurgy **12**: 108.
- Marin, J. F. and P. Contamin (1969). "Uranium and oxygen self-diffusion in  $\text{UO}_2$ ." Journal of Nuclear Materials **30**(1-2): 16-25.
- Marin, J. F. and H. Michaud (1965). "Application de la spectrométrie  $\alpha$  à la mesure de faibles coefficients de diffusion; cas du bioxyde d'uranium." C.R. Acad. Sc. Paris, t. 261: 693-696.
- Marin, J. F., H. Michaud, *et al.* (1967). C.R. Acad. Sc. Paris t264.

- Markin, T. L. and R. S. Street (1967). "The uranium-plutonium-oxygen ternary phase diagram." Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry **29**(9): 2265-2280.
- Martin, P., S. Grandjean, *et al.* (2003). "Oxidation of plutonium dioxide: an X-ray absorption spectroscopy study." Journal of Nuclear Materials **320**(1-2): 138-141.
- Martin, P., S. Grandjean, *et al.* (2007). "XAS study of  $(U_{1-y}Pu_y)O_2$  solid solutions." Journal of Alloys and Compounds **444-445**: 410-414.
- Matano, C. (1933). "On the relation between the diffusion-coefficients and concentrations of solid metals (The nickel-copper system)." Japanese Journal of Physics **8**: 109-113.
- Matzke, H. (1966). "On the effect of  $TiO_2$  additions on defect structure, sintering and gas release of  $UO_2$ ." Canadian report, AECL-2585.
- Matzke, H. (1969). "On uranium self-diffusion in  $UO_2$  and  $UO_{2+x}$ ." Journal of Nuclear Materials **30**(1-2): 26-35.
- Matzke, H. (1973). "Lattice disorder and metal self-diffusion in non-stoichiometric  $UO_2$  and  $(U, Pu)O_2$ ." Journal de Physique Colloque C9, supplément au n°11-12, Tome 34: C9-317 - C9-325.
- Matzke, H. (1981). "Diffusion in nonstoichiometric oxides." T. Sorenson (Ed.), Nonstoichiometric Oxides, Academic Press, New York: 155
- Matzke, H. (1983). "Diffusion processes and surface effects in non-stoichiometric nuclear fuel oxides  $UO_{2+x}$  and  $(U, Pu)O_{2+x}$ ." Journal of Nuclear Materials **114**(2-3): 121-135.
- Matzke, H. (1985). Rapport TUI.
- Matzke, H. (1986). in: Advances in Ceramics, The Journal of the American Ceramic Society **17**: 1.
- Matzke, H. (1986). "Diffusion processes in nuclear fuels." Journal of the Less Common Metals **121**: 537-564.
- Matzke, H. (1986). Rapport TUI.
- Matzke, H. (1987). "Atomic transport properties in  $UO_2$  and mixed oxides  $(U, Pu)O_2$ ." J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2 **83**: 1121-1142.
- Matzke, H. and R. A. Lambert (1974). "The evaporation behavior and metal self-diffusion processes in  $(U,Pu)C$  and  $(U,Pu)O_2$ ." Journal of Nuclear Materials **49**(3): 325-328.
- Matzke, H. and R. A. Lambert (1977). "Gradients of U, Pu and O at surfaces of  $(U, Pu)O_{2+x}$ ." Journal of Nuclear Materials **64**(1-2): 211-219.
- McNeilly, C. E. and T. D. Chikalla (1971). "Determination of oxygen/metal ratios for uranium, plutonium, and  $(U, Pu)$  mixed oxides." Journal of Nuclear Materials **39**(1): 77-83.
- Mendez, S. (1995). "Etude de l'interdiffusion U-Pu appliquée au combustible MOX." Thèse de doctorat, Université d'Aix-Marseille III, soutenue le 10 Juillet 1995.
- Messier, D. R. (1968). "Evaporation of hypostoichiometric plutonium dioxide from 2070 degrees to 2380 degrees K." Journal of the American Ceramic Society **51**(12): 710.
- Monty, C. and A. Atkinson (1989). "Grain-boundary mass transport in ceramic oxides." Crys. Latt. Def. Amorph. Mat. **18**: 97-111.
- Murray, A. D. and B. T. M. Willis (1990). "A neutron diffraction study of anion clusters in nonstoichiometric uranium dioxide." Journal of Solid State Chemistry **84**(1): 52-57.



- Nagels, P., W. Van Lierde, *et al.* (1966). "Migration and re-orientation of oxygen interstitials, and migration and self-diffusion of uranium in UO<sub>2</sub>." Thermodynamics of Nuclear Materials (Vienna, IAEA, 1966): 311-326.
- Noyau, S., P. Garcia, *et al.* (2012). "Towards measuring the Pu self-diffusion coefficient in polycrystalline U<sub>0.55</sub>Pu<sub>0.45</sub>O<sub>2±x</sub>." Defect and Diffusion Forum **323-325**: 203-208.
- Ohse, R. W. and C. Ciani (1967). "Evaporation behaviour and high-temperature thermal analysis of substoichiometric plutonium oxide for 1.51<O/Pu<2.00." Thermodynamics of Nuclear Materials 1967. Proceedings of a symposium held by the IAEA at Vienna, 4-8 September 1967. (Vienna, IAEA, 1968): 545-557.
- Oishi, Y. and H. Ichimura (1979). "Grain-boundary enhanced interdiffusion in polycrystalline CaO-stabilized zirconia system." J. Chem. Phys. **71**: 5134-5139.
- Oishi, Y., Y. Sakka, *et al.* (1981). "Cation interdiffusion in polycrystalline fluorite-cubic solid solutions." Journal of Nuclear Materials **96**(1-2): 23-28.
- Peterson, N. L. (1983). "Grain-boundary diffusion in metals." Int. Met. Rev. **28**: 65-91.
- Philibert, J. (1981). "Diffusion et transport de matière dans les solides." Les éditions de physique.
- Philipponneau, Y. (1993). "Paramètre cristallin et homogénéité des combustibles MOX." Note Technique CEA/DRN/DEC/SPU/LPCA n°17.
- Pillon, S. and M. Bauer (1994). "Fabrication et caractérisation des pastilles (U, Pu)O<sub>2</sub> de l'irradiation IFOP." Note Technique LCN n°38.
- Pillon, S. and M. Bauer (1995). "Les oxydes mixtes à forte teneur en plutonium - Fabrication et caractérisation de pastilles annulaires à degré d'homogénéité élevé." Note Technique LCN n°49.
- Rasser, B., L. Desgranges, *et al.* (2003). "A new shielded SIMS instrument for analysis of highly radioactive materials." Applied Surface Science **203-204**(0): 673-678.
- Ravel, B. and N. Newville (2005). "ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS : Data Analysis for X-Ray Absorption Spectroscopy using IFEFFIT." Journal of Synchrotron Radiation **12**: 537-541.
- Rehr, J. J., A. Ankudinov, *et al.* (1998). "New developments in NEXAFS/EXAFS theory." Catalysis Today **39**(4): 263-269.
- Reimann, D. K. and T. S. Lundy (1969). "Diffusion of <sup>233</sup>U in UO<sub>2</sub>." Journal of the American Ceramic Society **52**: 511-512.
- Rein, J. E., V. K. Zeigler, *et al.* (1970). USAEC Report LA-4407.
- Rettig, R., S. Steuer, *et al.* (2011). "Diffusion of germanium in binary and multicomponent nickel alloys." Journal of Phase Equilibria and Diffusion **32**(3): 198-205.
- Riemer, G. and H. L. Scherff (1971). "Plutonium diffusion in hyperstoichiometric mixed uranium-plutonium dioxides." Journal of Nuclear Materials **39**(2): 183-188.
- Riley, B. (1970). Sci. Ceram. **5**: 83.
- Ruello, P. (2001). "Etude du changement de comportement du dioxyde d'uranium au voisinage de 1300K : Propriétés électriques, optiques et structurales." Ecole Centrale Paris.

- Russell, L. E. (1961). E. Grison, W.B.H. Lord, R.D. Fowler (Eds.), Plutonium 1960, Cleaver-Hume, London: 489-492.
- Sabioni, A. C. S., W. B. Ferraz, *et al.* (1998). "First study of uranium self-diffusion in  $\text{UO}_2$  by SIMS." Journal of Nuclear Materials **257**(2): 180-184.
- Sabioni, A. C. S., W. B. Ferraz, *et al.* (2000). "Effect of grain-boundaries on uranium and oxygen diffusion in polycrystalline  $\text{UO}_2$ ." Journal of Nuclear Materials **278**(2-3): 364-369.
- Sagayama, Y. (2005). Proceeding Global 2005, 9-13 Octobre, Tsukuba, Japan, Paper 380.
- Saidy, M., W. H. Hocking, *et al.* (2008). "Thermal diffusion of iodine in  $\text{UO}_2$  and  $\text{UO}_{2+x}$ ." Journal of Nuclear Materials **372**(2-3): 405-415.
- Sari, C., U. Benedict, *et al.* (1968). Thermodynamics of Nuclear Materials 1967. Proceedings of a symposium held by the IAEA at Vienna, 4-8 September 1967. (Vienna, IAEA, 1968): 587-611.
- Sari, C., U. Benedict, *et al.* (1970). "A study of the ternary system  $\text{UO}_2$ - $\text{PuO}_2$ - $\text{Pu}_2\text{O}_3$ ." Journal of Nuclear Materials **35**(3): 267-277.
- Sauer, F. and Z. Freise (1962). "Diffusion in binary mixture showing a volume change." Elektrochem. **66**: 353-363.
- Saunders, N. and A. P. Miodownik (1998). "CALPHAD, Calculation of phase diagrams." in: A Comprehensive Guide. R.W. Cahn (Ed.), Pergamon Materials Series.
- Schmitz, F. and R. Lindner (1965). "Diffusion of heavy elements in nuclear fuels: actinides in  $\text{UO}_2$ ." Journal of Nuclear Materials **17**(3): 259-269.
- Schmitz, F. and A. Marajofsky (1974). "Autodiffusion du plutonium dans  $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_{2-x}$ : Rôle du potentiel d'oxygène et de la teneur en plutonium." Thermodynamics of Nuclear Materials 1974. Proceedings of a symposium held by the IAEA at Vienna, 21-25 October 1974. (Vienna, IAEA, 1975) V. 1: 457-467.
- Sellami, G. (2003). "Révélation de la microstructure de pastilles de combustible MOX par attaque chimique." Mode Opérateur CEA/DEN/DEC/SPUA/LMPC n°2003-033.
- Shannon, R. D. and C. T. Prewitt (1969). "Effective ionic radii in oxides and fluorides." Acta Crystallographica Section B-Structural Crystallography and Crystal Chemistry **B 25**: 925-942.
- Starck, J. P. (1980). "Thermodynamic evolution during diffusion." Mettallurgical and Materials Transactions A **11**: 1793-1797.
- Suzuoka, T. (1964). J. Phys. Soc. Japan **19**: 839.
- Taube, M. (1964). "Plutonium." PWN-Polish Scientific Publishers, Warszawa.
- Theisen, R. and D. Vollath (1967). "Plutonium distribution and diffusion in  $\text{UO}_2$ - $\text{PuO}_2$  ceramics." Plutonium as a Reactor Fuel. Proceedings of a symposium, Brussels, 13-17 March 1967 (Vienna, IAEA, 1967): 253-264.
- Thibon, I., D. Ansel, *et al.* (2009). "Interdiffusion in Ti-Zr binary alloys." Journal of Alloys and Compounds **470**(12): 127-133.
- Truphemus, T. (2012). "Etude du diagramme de phase U-Pu-O." Thèse de doctorat en cours, Université de Marseille.

- Truphemus, T., R. C. Belin, *et al.* (2012). "Structural studies of the phase separation in the  $\text{UO}_2\text{-PuO}_2\text{-Pu}_2\text{O}_3$  ternary system." Journal of nuclear Materials, *submitted*.
- van der Heide, P. A. W. (2000). "The caesium enhancement effect observed during SIMS ultra shallow depth profile analysis of  $\text{SiO}_2$  on Si." Applied Surface Science **157**(3): 191-198.
- van der Heide, P. A. W. (2000). "Cesium-induced transient effects on the  $\text{Si}^+$  and  $\text{Si}^-$  secondary ion emissions from Si and  $\text{SiO}_2$ ." Surface Science **447**(1-3): 62-72.
- van der Heide, P. A. W. (2004). "Secondary ion formation/survival during the initial stages of sputtering Si and  $\text{SiO}_2$  with  $\text{Cs}^+$ ." Surface Science **555**(1-3): 193-208.
- van der Heide, P. A. W. (2006). "Characterizing SIMS transient effects apparent in matrix secondary ion signals from silicon under 1 keV  $\text{Cs}^+$  impact." Applied Surface Science **252**(19): 6456-6458.
- van der Heide, P. A. W., M. S. Lim, *et al.* (2003). "A systematic study of the surface roughening and sputter rate variations occurring during SIMS ultrashallow depth profile analysis of Si with  $\text{Cs}^+$ ." Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms **201**(2): 413-425.
- Wagner, C. (1969). "The evaluation of data obtained with diffusion couples of binary single-phase and multiphase systems." Acta Metallurgica **17**(2): 99-107.
- Wheeler, V. J. and I. G. Jones (1972). "Thermodynamic and composition changes in  $\text{UO}_{2\pm x}$  ( $x < 0.005$ ) at 1950 K." Journal of Nuclear Materials **42**(2): 117-121.
- Whipple, R. T. P. (1954). "Concentration contours in grain-boundary diffusion." Philosophical Magazine **45**: 1225.
- Willis, B. T. M. (1978). "The defect structure of hyper-stoichiometric uranium dioxide." Acta Crystallographica **34A**: 88-90.
- Winslow, G. H. (1971). "Thermomechanical properties of real materials - Thermal expansions of  $\text{UO}_2$  and  $\text{ThO}_2$ ." High Temperature Science **3**(5): 361.
- Wittmaack, K. (2003). "Apparent and real transient effects in SIMS depth profiling using oxygen bombardment." Applied Surface Science **203-204**(0): 20-26.
- Yajima, S., H. Furuya, *et al.* (1966). "Lattice and grain-boundary diffusion of uranium in  $\text{UO}_2$ ." Journal of Nuclear Materials **20**(2): 162-170.
- Young, W. L. and L. Lynds (1962). "An X-Ray and density study of nonstoichiometry in uranium oxides." Atomics International (USA) report, NAA-SR-6765.
- Yu, M. L. (1991). "Charged and excited states of sputtered atoms." in: R. Behrisch, K. Wittmaack (Eds.), Sputtering by Particle Bombardment. Part III, Springer-Verlag, Berlin, 1991: 91.
- Zachariasen, W. H. (1954). "Crystal chemistry of the 5f elements." The Actinide Elements. National Nuclear Series, Division IV, 14A. Chapter 18.



# **ANNEXES**



# Annexe 1 : Techniques expérimentales

## I. Méthodologie et matériel mis en œuvre

### I.1. Mélangeur et broyage

Le co-broyage des oxydes d'uranium et de plutonium est réalisé à l'aide d'un broyeur à boulets constitué d'une jarre de broyage cylindrique. Sa surface interne est en acier inoxydable durci par stellitage (dépôt de surface composé de 20% W et Mo, 50% de Ni ou Co et de 30% de Cr). Le volume utile de la jarre varie en fonction de la charge introduite (galets + poudre). Les galets utilisés sont des cylindres à facettes de 12 mm de diamètre et de 12 mm de hauteur en uranium métallique.

Le broyeur à boulets est très couramment utilisé pour obtenir des broyages fins de poudres. Egalement utilisé pour l'homogénéisation, il combine les mécanismes d'un mélangeur à tambour rotatif et l'action de broyage par cisaillement due aux corps broyants (Harnby, Edwards *et al.* 1985). Une augmentation de la surface spécifique des poudres est observée ainsi qu'une homogénéisation jusqu'au niveau des cristallites.

### I.2. Presse et mise en forme

Une fois les différents lots de poudres élaborés, ils sont compactés sous forme de comprimés crus cylindriques à l'aide d'une presse hydraulique uniaxiale simple effet à matrice flottante de marque Osterwalder©. La présence de capteurs de position et de force permet d'enregistrer à tout instant le mouvement de la matrice et du poinçon mobile supérieur, ainsi que les forces appliquée et transmise. Ce dispositif permet d'ajuster la pression de pastillage pour chaque lot de poudre afin d'obtenir une compacité des comprimés crus proche de 60% de la densité théorique du matériau. La pression à appliquer pour obtenir la masse volumique souhaitée varie donc entre 250 et 600 MPa. La durée du palier de pressage est de 5 secondes. Une force de l'ordre de 10% de la force maximum appliquée lors du pressage assure le maintien du comprimé lors de sa phase d'éjection de la matrice et permet de limiter les phénomènes de rebond. Les poinçons employés ont un profil plat (sans chanfrein).

### I.3. Four de frittage

Le four de frittage utilisé est de la marque INSTRON (**Figure 117**). C'est un four métallique en tungstène avec les éléments chauffants en molybdène. Sa température maximale de travail est de 1800°C. La température est régulée par un programmeur Eurotherm© et est mesurée à l'aide d'un thermocouple WRe5%/WRe26% placé au voisinage des échantillons. La précision sur les mesures de température est de l'ordre de  $\pm 1\%$ . De plus, le four fait annuellement l'objet d'un étalonnage.

Le four est balayé en continu par un flux de mélange gazeux 95% Ar – 5% H<sub>2</sub> qui peut être humidifié. L'humidification se fait par le mélange du gaz commercial dit sec 95% Ar –

5% H<sub>2</sub> (teneur minimale en eau certifiée inférieure ou égale à 10 ppm) avec ce même gaz humidifié par son passage dans un bain d'eau (**Figure 118**).

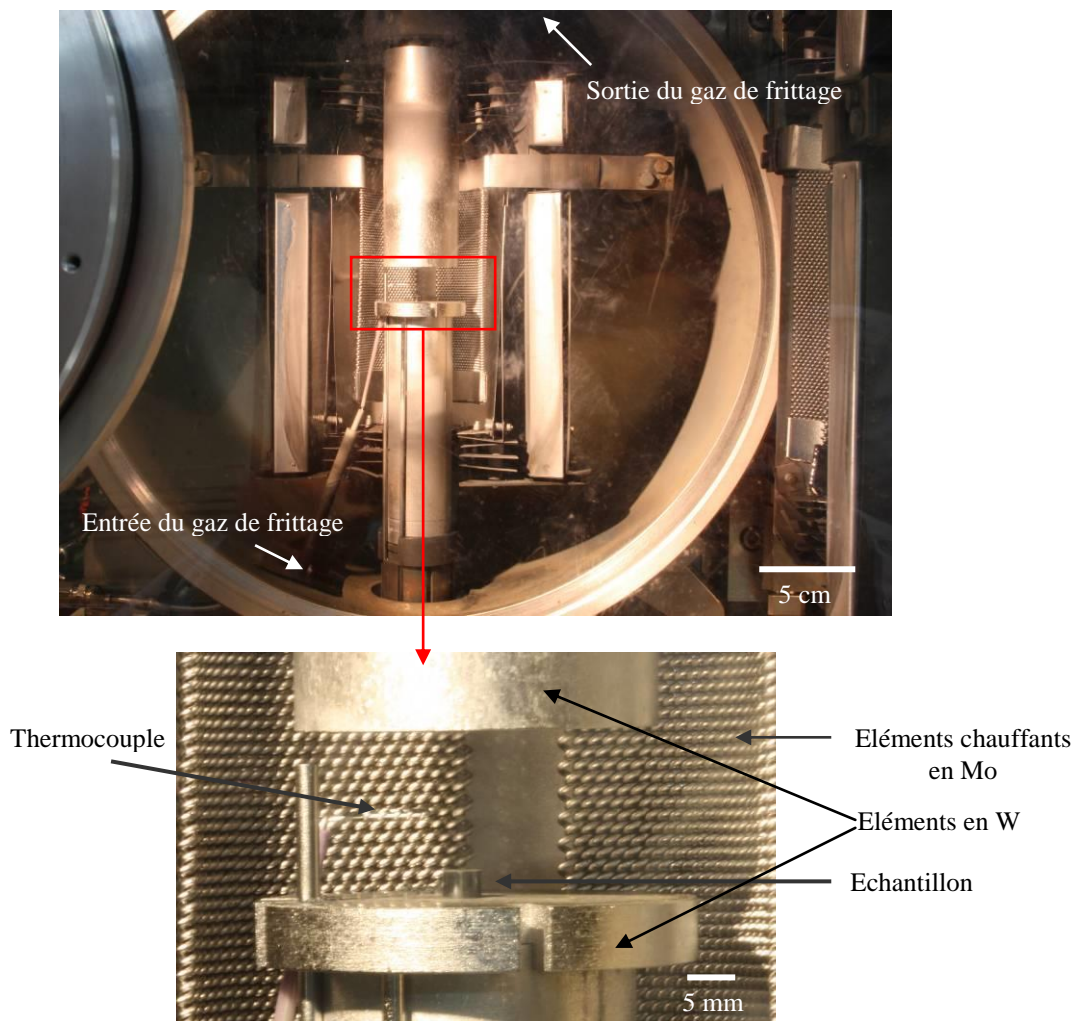
La mesure de l'humidité est enregistrée en continu par une sonde VAISALA DRYCAP® hand-held dewpoint meter DM70 positionnée à l'entrée du four de frittage.

Les potentiels d'oxygène résultant de l'équilibre  $H_2O_{(g)} \leftrightarrow H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)}$  sont donnés, d'après Wheeler et Jones (Wheeler and Jones 1972), par la relation :

$$\Delta\bar{G}(O_2) = -479070 + 4,18 \cdot T \cdot \left[ 8,96 \cdot \log(T) - 4,42 - 9,152 \cdot \log\left(\frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}}\right) \right] \quad (\text{A1.1})$$

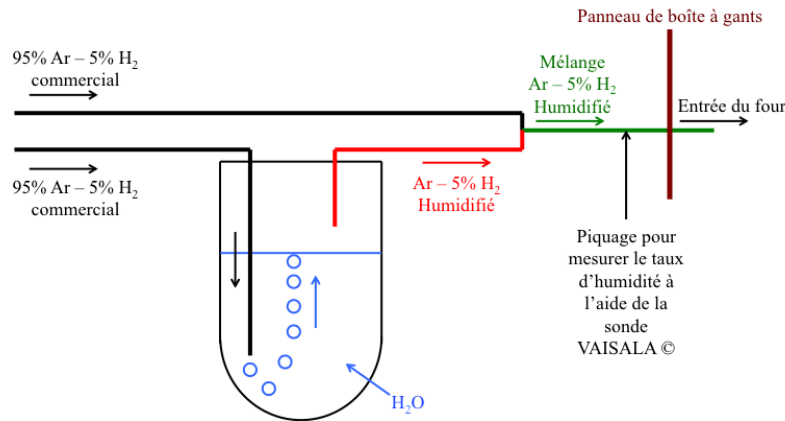
avec  $\Delta\bar{G}(O_2)$  en J.mol<sup>-1</sup> et T en Kelvin.

Avant chaque cycle de frittage sous atmosphère contrôlée, deux cycles de purge sous vide primaire avec remplissage intermédiaire par le gaz de travail (95% Ar – 5% H<sub>2</sub>) sont effectués.



**Figure 117** : Four de frittage utilisé dans le cadre nos études.





**Figure 118** : Système d'humidification et de contrôle de l'humidité utilisée.

## II. Techniques de caractérisation

### II.1. Détermination de la compacité des échantillons

La détermination de la masse volumique des échantillons de forme cylindrique est réalisée soit à partir de mesures géométriques, soit par immersion dans un liquide.

Dans le premier cas, les mesures de la masse, de la hauteur et du diamètre moyen de l'échantillon permettent de déterminer la masse volumique apparente. En l'absence de déformations géométriques des pastilles, la précision obtenue par cette technique est de l'ordre de 1%.

La technique d'immersion, également appelée mesure hydrostatique, est plus précise mais aussi plus complexe. Décrite dans la norme NF A 95-311, elle consiste à imprégner l'échantillon d'un liquide mouillant de température et de masse volumique connus. Cette imprégnation est réalisée sous vide primaire pour assurer un remplissage total de la porosité ouverte. Le liquide utilisé dans notre cas est du bromobenzène pur. La masse volumique de la céramique est obtenue en utilisant la formule (AI.2) :

$$\rho = \frac{m_1 \rho_b}{m_2 - m_3} \quad (\text{AI.2})$$

où  $m_1$  est la masse de l'échantillon sec pesé à l'air,  $m_2$  est la masse de l'échantillon totalement imprégné pesé à l'air libre à 22°C,  $m_3$  est la masse à 22°C de l'échantillon imprégné totalement immergé dans du bromobenzène pur et  $\rho_b$  est la masse volumique du bromobenzène à 22°C.

### II.2. Préparation céramographique

L'étude de la microstructure du matériau passe par une préparation céramographique des échantillons qui se décompose en deux étapes distinctes : le polissage et la révélation de la

microstructure. Les échantillons ainsi préparés sont examinés au microscope optique Reichert-Jung© (POLYVAR MET) dont le grandissement maximal est de 1000.

- **Polissage :**

Les échantillons étudiés se présentent sous forme cylindrique avec une hauteur et un diamètre proches d'environ 4 mm. Pour faciliter leur manipulation, ils sont préalablement enrobés à froid dans une résine polyester.

Un tronçonnage, à l'aide d'une scie circulaire diamantée, permet d'atteindre le cœur de la pastille. Dans le cas d'échantillons de petite taille, *i.e.* de hauteur et/ou de diamètre inférieurs à 4 mm, cette étape peut être remplacée par le polissage d'une face de l'échantillon enrobé par du papier abrasif grossier (de grains  $>$  à 76  $\mu\text{m}$ ). Une série de trois polissages est réalisée sur une polisseuse à plateau rotatif, en utilisant successivement des papiers abrasifs de taille de grains de SiC de 76, 35 et 15  $\mu\text{m}$ . La durée de chacun de ces polissages est généralement de l'ordre de la minute. Un nettoyage de la surface est réalisé entre chaque étape de polissage par immersion de l'échantillon dans un mélange d'eau et d'éthanol sous ultrasons.

La finition est réalisée sur un feutre recouvert d'une pâte diamantée de granulométrie moyenne d'environ 1  $\mu\text{m}$ . Sa durée est de 20 à 30 minutes. Cette étape permet d'obtenir une surface d'aspect « miroir ».

- **Révélation de la microstructure :**

L'étude de la microstructure des céramiques denses se fait par attaque chimique spécifique à U ou Pu. L'action d'un réactif sur une surface polie se manifeste par :

- une attaque de la surface des grains dont la vitesse dépend de l'orientation cristallographique. Cette révélation des grains induit des différences de réflectivité ;
- une attaque locale spécifique aux joints de grains due au désordre cristallographique important et à la présence d'impuretés. Cette attaque crée un sillon à l'emplacement du joint de grains dont la forme dépend des valeurs relatives des tensions superficielles et intergranulaires.

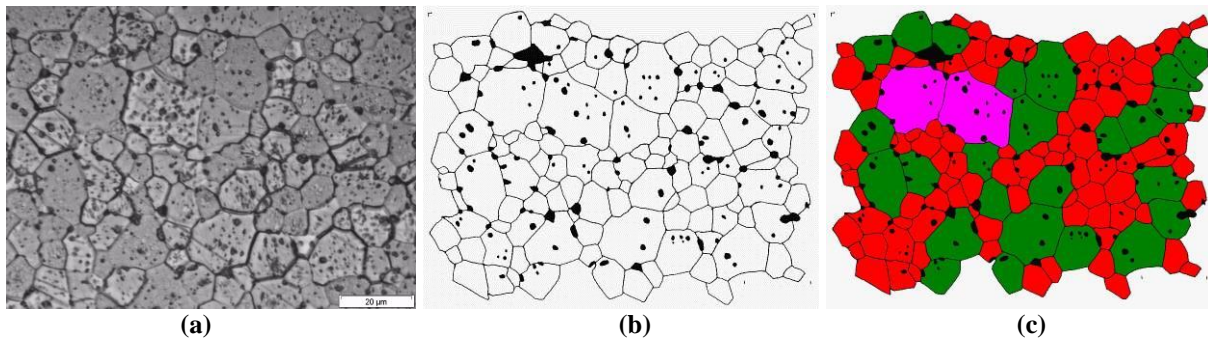
Cette différence de contraste entre les grains, complétée par le marquage en sillon des joints de grains, permet de discerner par une observation en microscopie optique les grains de la céramique. Dans le cas de nos matériaux ( $\text{UO}_2$  et  $\text{U}_{0,55}\text{Pu}_{0,45}\text{O}_{2-x}$ ), deux attaques distinctes ont été mises en œuvre (Sellami 2003) :

- une attaque  $\text{UO}_2$  par immersion pendant 7 minutes dans un mélange de 20 mL de  $\text{H}_2\text{O}$ , 1 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (95% en masse) et 2 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30% en masse) ;
- une attaque  $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_2$  par immersion pendant 11 minutes dans un mélange de 25 mL de  $\text{H}_2\text{O}$ , 1 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (95% en masse) et 1 mL de  $\text{NH}_4\text{F}_2$  (saturé) à 70°C.

## II.3. Détermination de la taille des grains

La taille des grains est déterminée à partir de l'observation en microscopie optique des céramiques nucléaires préalablement attaquées (Hanifi 2001; Belval-Haltier 2004).

La révélation chimique des joints de grains qui dépend de nombreux paramètres s'avère souvent assez irrégulière. Certains joints apparaissent très creusés alors que d'autres restent à peine visibles. Dans ces conditions, les techniques de binarisation par seuillage ne permettent pas d'obtenir des résultats suffisamment fiables pour accéder de manière automatisée au réseau de joints de grains. La méthode retenue s'appuie donc sur le relevé manuel du contour de chaque grain. Elle est appliquée sur des images fortement agrandies afin d'obtenir une bonne précision sur le tracé (**Figure 119a**). Après numérisation des calques, le réseau de joints subit une squelettisation afin de diminuer l'épaisseur du trait (**Figure 119b**). Ces images traitées (**Figure 119c**) servent de base à la détermination des tailles de grains. On s'accorde à dire qu'une statistique correcte est obtenue lorsque le nombre de grains considérés est proche de 1000.



**Figure 119** : Obtention du squelette de joints de grains à partir d'une image obtenue par microscopie optique sur une pastille de  $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$  frittée ayant subi une attaque chimique spécifique  $(U, Pu)O_2$  : (a) image initiale obtenue par microscopie optique, (b) squelette de joints de grains après relevé manuel et discrétisation, (c) tri des grains par classe de diamètre équivalent.

A partir des squelettes de joints de grains obtenus, un traitement semi-automatique des images par le logiciel AnalySIS© est effectué. Ce traitement consiste en une succession de quatre étapes distinctes :

- un calibrage de l'image numérique pour prendre en compte le grossissement et les dimensions de l'image optique initiale ;
- un comptage des grains à partir de l'identification des surfaces fermées contenues dans l'image. Les grains incomplets en bordure d'image sont donc exclus lors de cette étape. De ce fait, il apparaît essentiel d'ajuster convenablement le grandissement de l'image pour minimiser la fraction de grains incomplets exclus qui devient très forte pour une image contenant peu d'éléments ;

- la détermination de la surface  $S_i$  de chaque grain à partir de laquelle est déduit le diamètre équivalent  $DCE_i$  (diamètre du cercle de même surface), soit  $DCE_i = 2\sqrt{\frac{S_i}{\pi}}$  ;
- la discrétisation des grains de l'image en classes de diamètre équivalent.

Ce traitement permet d'accéder au diamètre équivalent de chaque grain de l'image et d'obtenir une visualisation par un code couleur prédéterminé des classes de diamètres obtenues (**Figure 119c**). Le  $DCE$  moyen est calculé en faisant la moyenne des  $DCE$  pondérés par la fraction surfacique de chaque grain, soit selon la formule (AI.3) :

$$DCE_{moy} = \frac{\sum_{i=1}^n S_i DCE_i}{\sum_{i=1}^n S_i} \quad (AI.3)$$

avec  $S_i$  la surface du grain  $i$  et  $DCE_i$  le diamètre équivalent du grain  $i$ .

Cette méthode de calcul du  $DCE$  moyen permet, en donnant plus de poids aux grains de taille importante, de mieux rendre compte de l'impression visuelle obtenue lors de l'observation de la microstructure. A l'inverse une simple moyenne arithmétique oriente le résultat vers les plus petites particules. L'analyse de la répartition par classe de diamètre moyen permet de mettre en évidence l'existence d'éventuelles distributions de tailles de grains multimodales.

## II.4. Mesure de retrait au cours d'un cycle de frittage

Afin de suivre le retrait de comprimés lors d'un cycle de frittage, nous avons choisi d'utiliser un dilatomètre vertical de marque et référence SETARAM© TMA 92. Les mesures de retrait ont été faites dans la direction axiale des pastilles par un transducteur LVDT. La précision sur les mesures est de l'ordre de  $\pm 1 \mu\text{m}$ . La température est mesurée à l'aide d'un thermocouple WRe5%/WRe26% placé au voisinage de l'échantillon. La précision sur les mesures de température est de l'ordre de  $\pm 1\%$ . La limite de fonctionnement est de  $1600^\circ\text{C}$  avec une possibilité d'incursion à  $1700^\circ\text{C}$  pendant 5 min. Une masse de 5g est appliquée par le palpeur sur l'échantillon.

Un flux de mélange gazeux 95% Ar – 5% H<sub>2</sub> humidifié est imposé dans l'enceinte du dilatomètre. L'humidification se fait par double dilution par une baie d'humidification de marque Panametrics©. Le débit gazeux peut être compris entre 1 L/h, ce qui correspond à environ un renouvellement de l'enceinte par heure, et 14 L/h. La mesure de l'humidité se fait par une sonde VAISALA DRYCAP® hand-held dewpoint meter DM70.

Avant chaque cycle sous atmosphère contrôlée, deux cycles de purge sous vide primaire avec remplissage intermédiaire par le gaz de travail sont effectués.

Les courbes de retrait ( $\Delta l$ ) obtenues sont corrigées par l'intermédiaire d'une courbe d'étalonnage effectuée sur un barreau d'alumine. La courbe de retrait relative ( $\Delta l/l_0$ ) peut être

obtenue en divisant les valeurs de retrait par la hauteur initiale  $l_0$  de l'échantillon. La vitesse de retrait relative est obtenue en dérivant la courbe  $\Delta l/l_0$  par rapport au temps.

## II.5. Analyse par microsonde électronique et diffraction des rayons X

### II.5.1. Procédure de décontamination des échantillons

La microsonde électronique, tout comme le dispositif de diffraction des rayons X (DRX), sont des équipements situés hors boîtes-à-gants (non nucléarisés/non contaminés). A ce titre, ils ne peuvent pas accueillir d'échantillons « contaminants ». Il est donc nécessaire de procéder à une étape préalable de décontamination. Cette préparation, que ce soit dans le cas d'un échantillon microsonde ou d'un échantillon DRX repose sur le principe de suppression de la contamination surfacique (Larroque 1985; Belin, Valenza *et al.* 2004). Pour la microsonde, les échantillons sont enrobés dans de la résine polyester et polis. Pour la DRX, les échantillons sous forme pulvérulente sont dispersés dans de la résine, et introduits dans un support en plexiglas (où le durcissement du mélange poudre/résine s'opère).

La première étape de décontamination repose sur des cycles de nettoyage de 20 minutes dans un bac à ultrasons contenant de l'éthanol. La seconde étape est très fastidieuse et nécessite plusieurs heures de manipulation en boîte-à-gants. Chaque face de l'échantillon (microsonde ou DRX) est décontaminée à l'aide d'un ruban adhésif. Les morceaux de ruban adhésif sont collés sur la surface puis retirés. Cette opération est répétée jusqu'à ce que la contamination surfacique emportée par le ruban adhésif ne soit plus détectable à la sonde  $\alpha$ . Dans le cas des échantillons microsonde, un dépôt de carbone très mince (30 nm d'épaisseur) est réalisé sur la surface à analyser pour assurer une conduction électronique nécessaire à l'analyse. Dans le cas des échantillons destinés à être caractérisés par DRX, une fine couche de colle cyanolite est déposée sur la surface afin de prévenir tout risque de contamination.

### II.5.2. Analyse à la microsonde électronique

La microsonde électronique de Castaing est de marque CAMECA © et de référence SX50. Sous vide secondaire ( $\sim 10^{-5}$  à  $10^{-6}$  Pa), cet appareillage permet une identification élémentaire des constituants d'un matériau (par le biais d'analyses ponctuelles mettant en jeu un volume analysé de l'ordre du micromètre cube), le tracé de profils de concentration ou encore la réalisation de cartographies X par élément. Cette technique repose sur la détection de l'émission X caractéristique d'un atome sous l'effet d'un bombardement électronique. La détection se fait par quatre spectromètres à dispersion de longueur d'onde (WDS) composés chacun de deux cristaux monochromateurs diffractant différents, d'un compteur proportionnel à gaz et d'une chaîne de comptage monocanal. Le choix du cristal diffractant permet de cibler l'élément à détecter en fonction de son domaine en énergie d'émission X (**Tableau 54**).

Éléments	Raies	Cristal (nature)	Position du cristal ( $10^5 \cdot \sin\theta$ )
O	$K_{\alpha}$	PC1 (W/Si)	40080
U	$M_{\alpha}$	PET (PentaEryThritol $C_5H_{12}O_4$ )	44664
Pu	$M_{\beta}$		40079

**Tableau 54** : Récapitulatif du choix du cristal pour les éléments O, U et Pu.

Les mesures microsonde ont été réalisées sur les éléments U, Pu et O. Les cartographies X sont réalisées sans soustraction du bruit de fond du spectre (fond continu). Le temps de comptage est de 20 ms par pixel ce qui représente environ 6 heures d'acquisition pour une image de 1024 par 1024 pixels. Les profils de concentration, acquis par pas de 1  $\mu\text{m}$ , ont été réalisés avec prise en compte du fond continu. Le temps de comptage pour l'acquisition d'un profil quantitatif est de 15 secondes sur le pic et 2x5 secondes sur le fond continu. La tension d'accélération des électrons est de 20 kV et le courant de la sonde est proche de 80 nA. Dans ces conditions d'utilisation, les limites de détection des trois éléments U, Pu et O sont respectivement de l'ordre de 1100, 1200 et 600 ppm massique respectivement. Les concentrations sont déterminées après étalonnage à l'aide de matériaux  $\text{PuO}_2$  et  $\text{UO}_2$ , après correction des phénomènes d'absorption et de fluorescence par la méthode ZAF.

### II.5.3. Analyse par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) a été utilisée afin d'identifier la nature des phases présentes au sein des céramiques et leur paramètre de maille. L'analyse a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre Siemens© D5000 X-ray  $\theta$ - $2\theta$  Bragg-Brentano haute résolution utilisant une anticathode de cuivre génératrice de rayons X de longueur d'onde  $\lambda(K_{\alpha 1})=154,051$  pm. La contribution  $K_{\alpha 2}$  a été filtrée à l'aide d'un monochromateur incurvé en quartz.

## II.6. 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 (Bunker 2010). 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...

### II.6.1. 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 (AI.4) :

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

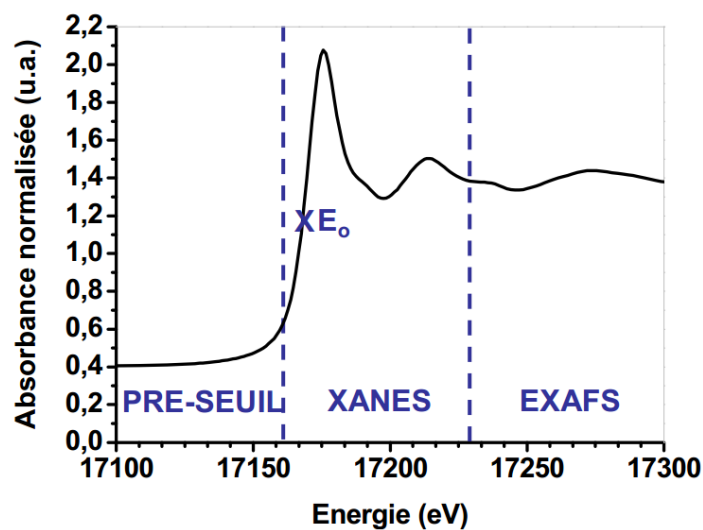
où :

- $\mu(E)$  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  $|\psi_f\rangle$  ;
- $\delta$  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<sub>I</sub>, L<sub>II</sub>, L<sub>III</sub>, M<sub>I</sub>, etc. correspondent respectivement à l'excitation d'un électron des orbitales 1s, 2s, 2p<sub>1/2</sub>, 2p<sub>3/2</sub>, 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 (AI.5) :

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



**Figure 120** : Exemple de spectre d'absorption des rayons X.

Comme le montre la **Figure 120**, 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 50 eV 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 Xray Absorption Fine Structure), le phénomène de diffusion simple domine ; c'est-à-dire que l'onde photoélectronique 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 :

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

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

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

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,  $\sigma_j$  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  $j$ ,  $\delta_j$  est le déphasage dû à l'atome absorbeur et  $\phi$  celui du à l'atome rétrodiffuseur,  $\lambda$  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.6.2. 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.6.3. 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 dont l'activité est inférieure à 185 MBq.

Les spectres d'absorption des rayons X ont été collectés en transmission et en fluorescence au seuil  $L_{III}$  pour l'U et au seuil  $L_{II}$  et  $L_{III}$  pour le Pu. En outre, un spectre d'un élément de référence (Y, Zr ou Rh) dont le seuil d'absorption est proche de l'élément sondé a été systématiquement collecté (**Tableau 55**). Cet élément de référence est une feuille métallique positionnée derrière l'échantillon.

Atomes sondés	Seuils (position en keV)	Éléments références	Seuils (position en keV)
U	$L_{III}$ (17,126)	Y	K (17,052)
Pu	$L_{III}$ (18,056)	Zr	K(17,998)
	$L_{II}$ (22,226)	Rh	K(23,220)

**Tableau 55** : Positions des seuils d'absorption (en énergie) des atomes sondés au sein de nos échantillons et des éléments références.

Les spectres de XAFS au seuil  $L_{III}$  de l'U et au seuil  $L_{II}$  de Pu ont été collectés sur une plage de vecteur d'onde, respectivement, de  $15 \text{ \AA}^{-1}$  et  $13,5 \text{ \AA}^{-1}$  et seulement jusqu'à  $10,5 \text{ \AA}^{-1}$  au seuil  $L_{III}$  du Pu. Cette limitation est due à la présence d'une faible quantité d'Am et de sa raie blanche  $L_{III}$  à 18514 eV.

Le logiciel ATHENA (Ravel and Newville 2005) est utilisé pour extraire les oscillations du spectre EXAFS. L'affinement des courbes a été réalisé avec le logiciel ARTEMIS (Ravel and Newville 2005) en  $k^2$  et  $k^3$  pour R compris entre 1,2 et 4,9  $\text{\AA}$ . Les phases et les amplitudes des chemins de diffusion ont été calculées avec le code *ab initio* FEFF8.40 (Rehr, Ankudinov *et al.* 1998).

## II.6.4. 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, le composé de référence est le  $UO_{2,00}$ . Concernant le Pu, le  $PuO_2$  [80] et un oxalate mixte  $(U_{0,90}^{+IV}Pu_{0,10}^{+III})_2(C_2O_4)_5 \cdot 6H_2O$  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.

## II.6.5. 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  $\sigma_i$ ) de la sphère de coordination sélectionnée sont déterminés.

## II.7. Microscopie confocale à champ étendu

### II.7.1. Principe



# LES PRINCIPES OPTIQUES

Le principe de mesure du Capteur Optique CHR est celui de la microscopie confocale à champ étendu grâce au codage spectral de ce champ.

Contrairement à la microscopie conventionnelle qui permet sous certaines conditions optogéométriques d'imager simultanément tous les points d'un champ objet, la microscopie confocale n'imagine à chaque instant qu'un seul point du champ, lequel doit ensuite être scruté point par point par balayage  $(x, y)$ .

Ainsi il ressort que la microscopie confocale découle de la microscopie conventionnelle à laquelle il suffit de rajouter un double filtrage spatial qui permet de n'éclairer qu'un seul point de l'objet et de ne détecter en retour que la lumière diffusée et/ou réfléchiée provenant de ce même point.

Cette configuration est représentée sur la figure 1 où un point source  $S$  est imagé par un objectif  $L$  en un point  $M$  de l'objet. La lumière revenant de  $M$ , traverse l'objectif  $L$  et est réfléchiée par la lame semi-réfléchissante vers un détecteur. Le diaphragme  $P$ , qui est l'image de  $M$  donnée par  $L$  joue un rôle essentiel dans cette configuration puisqu'il assure que seule la lumière provenant de  $M$  atteint le détecteur : toute lumière provenant d'un point situé au-dessus ou au-dessous de  $M$  est filtrée par le diaphragme  $P$ . Il est ainsi possible d'observer un seul point de l'espace et de réaliser par balayage  $(x, y)$  une "coupe optique" plane située à une distance bien définie de l'objectif  $L$  sans être perturbé par les points extérieurs à cette coupe. Cette propriété de "coupe optique", ainsi qu'une résolution latérale de près de 30 % meilleure que celle observée en microscopie conventionnelle sont les avantages principaux de la microscopie confocale.

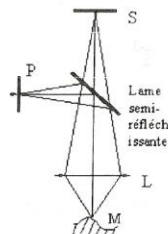


fig. 1a - Schéma de principe de l'imagerie confocale

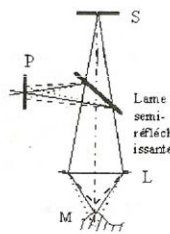


fig. 1b - Schéma de principe de la propriété de "coupe optique"

La microtopographie de la surface d'un objet consiste à enregistrer l'altitude "Z" de chaque point de cette surface. Afin de déterminer cette altitude sans devoir procéder par focalisation dynamique c'est-à-dire sans aucun mouvement mécanique d'aucun composant le long de l'axe z, il faut procéder à un codage de l'espace de mesure, autre que temporel.

DCF-102-E1-A

**STIL S.A.**

440, rue Jean de Guiramand - 13858 Aix-en-Provence Cedex 3 - France  
Tel. : +33 (0)4 42 39 66 51 - Fax : +33 (0)4 42 24 38 05  
Email : [stil.sa@wanadoo.fr](mailto:stil.sa@wanadoo.fr) - web : [www.stilsa.com](http://www.stilsa.com)

Dans le CHR, l'espace de mesure est codé spectralement en mettant à profit le chromatisme axial des objectifs, que les opticiens s'efforcent habituellement de réduire sinon de corriger. Le chromatisme axial est dû à la dispersion (variation de l'indice de réfraction avec la longueur d'onde) des verres utilisés dans les instruments d'optique. Comme les caractéristiques optiques d'un objectif dépendent de la longueur d'onde, l'image d'une source ponctuelle de lumière blanche est généralement un continuum de points images monochromatiques répartis le long de l'axe optique (fig. 2).

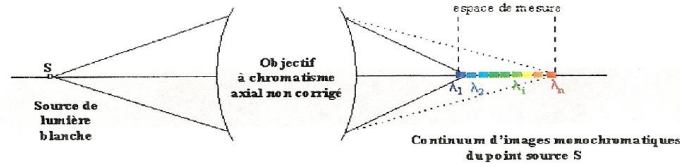


Fig. 2 - Principe du codage chromatique

En pratique (fig. 3), une source de lumière blanche est imagée au moyen de l'objectif à chromatisme axial étendu en une série d'images ponctuelles monochromatiques dans l'espace de mesure. Lorsqu'un objet intercepte l'espace de mesure au point M, une seule des images ponctuelles monochromatiques est alors focalisée en M. Par application de la propriété de confocalité seule la longueur d'onde  $\lambda_M$  sera transmise avec un maximum d'efficacité à travers le filtre spatial, les autres longueurs d'ondes étant par essence défocalisées au point M. De plus, notons que si l'objet se compose d'un empilement de couches minces (au moins partiellement) transparentes, on détecte simultanément, en une seule acquisition, toutes les interfaces situées dans l'espace de mesure sous forme d'une série de maxima d'intensité.

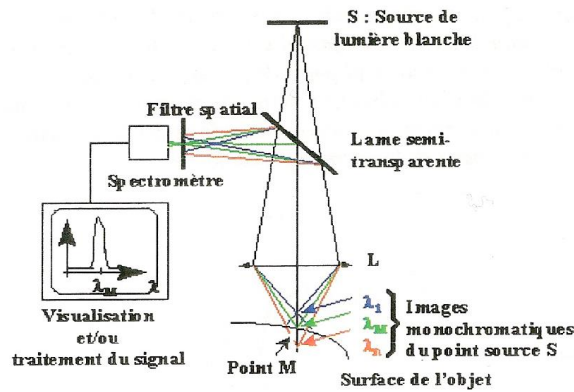


Fig. 3 - Schéma de principe de la microscopie confocale à champ étendu

Une fois que le signal lumineux a été sélectionné par filtrage spatial, il reste à le "décoder" pour en extraire l'information d'altitude recherchée. Cette opération est réalisée par analyse spectrométrique. Le signal monochromatique est envoyé sur un réseau de diffraction qui a la propriété de diriger chaque longueur d'onde dans une direction différente. Il suffit alors de calculer la position du maximum d'intensité observé sur une barrette CCD pour en extraire l'altitude du point M. Le principe d'imagerie confocale permet d'obtenir une excellente résolution spatiale et ce quel que soit l'éclairage ambiant.

## STIL S.A.

440, rue Jean de Guiramaud - 13858 Aix-en-Provence Cedex 3 - France

Tel. : +33 (0)4 42 39 66 51 - Fax : +33 (0)4 42 24 38 05

Email : [stil.sa@wanadoo.fr](mailto:stil.sa@wanadoo.fr) - web : [www.stilsa.com](http://www.stilsa.com)

## II.7.2. Caractéristiques du capteur optique CHR



Ref: M10053121  
Date: 05/19/10  
Page: 2/3

### METROLOGICAL CHARACTERISTICS OF THE CHROMATIC CONFOCAL SENSOR Delivered to: CEA CADARACHE

#### Introduction

The metrological characteristics have been measured in STIL Metrology laboratory at a temperature of 20 °C +/- 1 °C.

The measurements were carried out on n° C090310-1 COFRAC certified calibration bench by comparison with a Heidenhain LIP 372 ZERODUR encoder.

#### Sensor identification

Controller type: CHR 150  
Controller serial number: 07-03-1081  
Controller channel: 1  
Calibration table location: 3

Chromatic lens type: CL1  
Chromatic lens serial number: 10-08-5362  
Magnifier type: MG140  
Magnifier serial number: 10-13-5642  
Fiber type: Standard

#### Nominal sensor characteristics

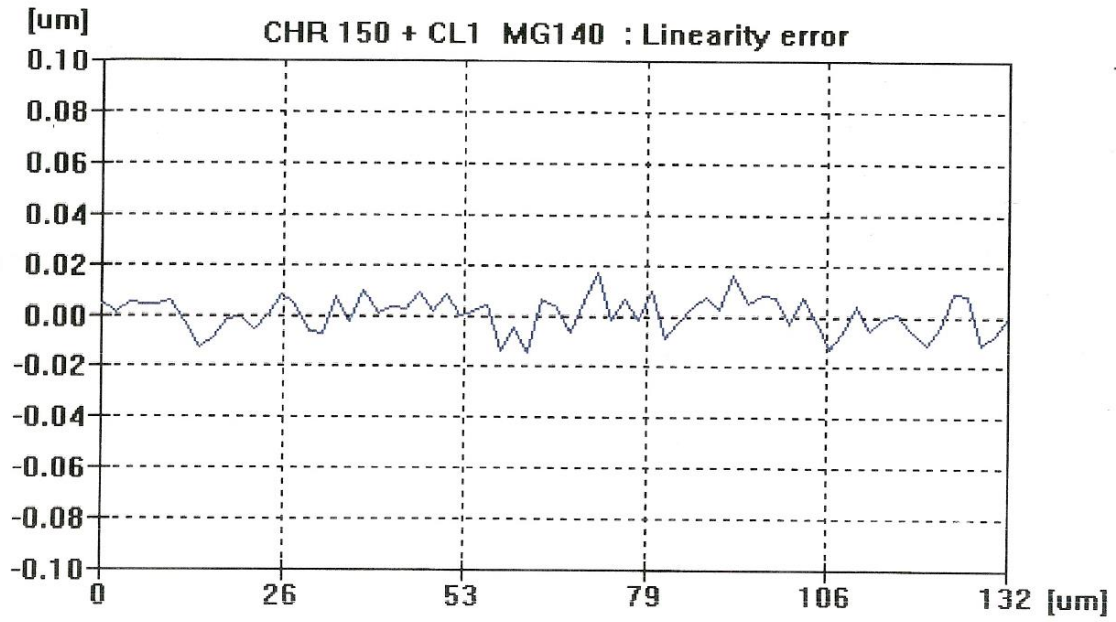
Nominal measuring range: 130.0 micrometers  
Numerical aperture: 0.69  
Max measuring angle for specular samples: 43.0 deg.  
Working distance: 3.3 millimeters  
Quantization step: 0.004 micrometers  
Lateral resolution: 1.5 micrometers  
Max accepted linearity error: 0.020 micrometers

#### Measured metrological characteristics

Measuring range: 130.0 micrometers  
Max linearity error: 0.017 micrometers  
Static noise at the center of measuring range: 8 nanometers



Ref: M10053121  
Date: 05/19/10  
Page: 3/3



## Annexe 2 : Poudres mises en œuvre

### I. Poudre de UO<sub>2</sub> de référence TU2-792

AREVA NC Pierrelatte Service L S E		DOSSIER RECETTE		LSE : n°06 / 05	
				<i>Compte rendu</i>	<i>Page 2/4</i> Révision 0
CONTROLES CHIMIQUES DE LA POUDRE					
Réf. Spéc.	CONTRÔLE	RESULTATS du LOT	VERIFICATION	OBSERVATION	
	unité	lot N°792			
2.1.	Teneur en Uranium U % masse	87,80			
2.2.	Composition Isotopique				
2.2.4.	U <sub>232</sub> % masse	< 1,10 <sup>-9</sup>			
	U <sub>234</sub> % masse	0,0011			
2.2.3.	U <sub>235</sub> % masse	0,2576			
	U <sub>236</sub> % masse	≤ 0,0003			
	U <sub>238</sub> % masse	99,7410			
2.3.	Rapport Oxygène/Métal O/U	2,06			
2.4.	Teneur en humidité H <sub>2</sub> O µg/gU	728			
2.5.	Teneur en impuretés µg/gU				
2.5.1.	Al	< 1			
	B	< 0,2			
	Bi	< 1			
	Ca	< 2			
	Cd	< 0,2			
	Co	< 1			
	Cr	< 2			
	Cu	< 5			
	Fe	5			
	In	< 1			
	Mg	< 1			
	Mn	≤ 1			
	Mo	< 1			
	Ni	< 4			
	Nb	< 0,2			
	P	< 10			
	Pb	< 4			
	Li	< 0,2			
	Si	3			
	Ag	< 2			
	Na	< 1			
	Ta	< 0,2			
	Sn	< 1			
	Ti	≤ 2			
	Th	< 1			
	V	< 1			
	W	< 0,5			
	Zn	< 1			
	C	18			
	Cl	< 10			
	F	≤ 10			
	N	< 10			
	Gd	< 0,1			
	Sm	< 0,1			
	Dy	< 0,1			
	Eu	< 0,1			
	Gd+Sm+Dy+Eu	0,4			
2.5.2.	Somme des Impuretés µg/gU	< 100,9			
2.5.3.	Equivalent Bore µg/gU	≤ 0,9195			

AREVA NC Pierrelatte Service L S E		DOSSIER RECETTE		LSE : n°06 / 05	
				Compte rendu	Page 3/4 Révision 0
CONTRÔLES CHIMIQUES DE LA POUDRE					
Réf. Spéc.	CONTRÔLE unité	RESULTATS du LOT		VERIFICATION	OBSERVATION
		lot N°792			
2.6.	Activité résiduelle P.F. Bq/gU				
	Zr95	<	0,4		
	Nb95	<	0,4		
	Ru103	<	0,2		
	Ru106	<	2		
	Cs137	<	0,2		
	Ce144	<	2		
	Somme des P.F.		5,2		
	Act. Alpha Bq/gU				
	Pu238 +				
	Pu239à242	<	2		
	Np237	<	1		
	Somme Activité Alpha Bq/gU	<	3		



## II. Poudre de UO<sub>2</sub> de référence CNV2005



FRAMATOME ANP  
FBFC

ROMANS sur ISERE  
LABORATOIRE

### PROCES-VERBAL DE CONTROLE

Numéro: 121937

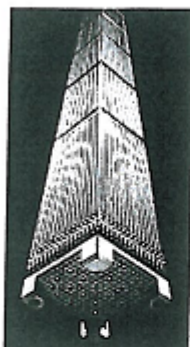
Révision: 0

LAB - F - 75 Rév.5

Logiciel L511410

Tél. 04 75 05 60 00

Poste 6319



Date d'enregistrement : 22/09/03

Demandeur : CONVERSION

N° de la demande de travail : 11124

Document de référence : FOL 520020 R 09

Teneur en U235 : 0,20 g/100g U

Nature : Homo. / UO<sub>2</sub> UNE

Contrat : FM10

Numéro de lot : 010

Date d'édition : 25/09/03

Observations :

Visa du laboratoire Central :

Visa complémentaire :


CNV 2005.

F002060/DN

*Bla...*

			<u>Incertitudes</u>	<u>Unités</u>	<u>Opérateur</u>	<u>Verdict</u>	<u>Approbateur</u>	<u>Fiche technique</u>	<u>Annotations</u>
<b>Caractéristiques physiques</b>									
SSA	=	2.25	+0.05	m <sup>2</sup> /g UO <sub>2</sub>	CBN		JRT	511 141	
<b>Densité</b>									
DT	=	2.08	+0.10	g/cm <sup>3</sup>	FEL		RIN	83 030	
DNT	=	0.94	+0.03	g/cm <sup>3</sup>	FEL		RIN	83 030	
<b>Impuretés</b>									
F	=	19.7	+2.9	µg/g UO <sub>2</sub>	XMP	Conforme	MNY	511 069	
<b>Isotopie</b>									
U234	=	0.001	+0.001	g/100g U	LNS		BMY	511 062	
U235	=	0.272	+0.010	g/100g U	LNS	Conforme	BMY	511 062	
U236	=	0.001	+0.001	g/100g U	LNS		BMY	511 062	
U238	=	99.726	+0.012	g/100g U	LNS		BMY	511 062	
U234/U235	=	3676		µg/g	LNS	Conforme	BMY	511 062	
U236/U235	=	3676		µg/g	LNS	Conforme	BMY	511 062	
<b>Rapport stoechiométrique</b>									
O/U	=	2.04	+0.01	at/at	MDS	Conforme	BMY	511 045	
<b>Teneur en humidité</b>									
H <sub>2</sub> O	=	0.11	+0.02	g/100g UO <sub>2</sub>	XSV	Conforme	MNY	511 027	
<b>Teneur en Uranium</b>									
U	=	87.85	+0.04	g/100g UO <sub>2</sub>	MDS	Conforme	BMY	511 045	

### III. Poudre de PuO<sub>2</sub> de référence M401

 <b>COGEMA</b> ÉTABLISSEMENT DE MANCOULE	<b>361-2 PV 62 30</b> RÉF. : 20/06/95 DATE :	INDICE : PAGE :
	<b>Certificat d'analyse</b>	
<b>CARACTERISTIQUES DU PuO<sub>2</sub></b>		
LOT n° : M 401      DATE DE PRÉLEVEMENT : 13/04/95 N° DEMANDE D'ANALYSE : 5801		
% Pu sur brut (en % masse) = 87,93 ± 0,09 % Pu sur calciné 4 h à 950 °C = 88,14 ± 0,11 Calculé en % masse Masse moléculaire (g) 239,31	Surface spécifique = 5,7 ± 0,3 (m <sup>2</sup> /g de poudre) Matières volatiles à 950 °C = 0,23 ± 0,05 (en % masse/poudre)	
Mesures radiochimiques à la date du : 13/04/95		
<b>Composition Isotopique</b> (en % masse)	<b>Activité gamma</b> (Bq/g de Pu)	
238 Pu = 0,13 239 Pu = 78,04 240 Pu = 18,30 ± 0,02 241 Pu = 2,91 242 Pu = 0,62  241 Am = 220 ± 20 (en µg/g de Pu)	95 Zr = 4400 ± 200 95 Nb = 1200 ± 100 103 Ru < 30 106 Ru < 200 137 Cs < 20 144 Ce < 500	
<b>Impuretés sur produit brut (hors carbone sur produit calciné 4 h à 950 °C)</b> (en µg/g de Pu) à +/- 20 %		
Ag < 20 Al = 35 Be < 1 Na < 40 Cd < 2 Co < 20 Cu < 10	K < 20 Li < 1 Mg = 31 Mn = 3 Mo < 20 Pb < 40 Sn < 40 Ti = 2 Zn < 50	Ca = 20 Ni < 10 C < 100 Si = 47 P = 82 Cl ≤ 5 F = 30  Cr = 11 V < 40 Fe = 60 U ≤ 94 B < 2

## Annexe 3 : Correction des coordonnées des points dans le repère de la microsonde et détermination de l'angle entre le profil d'acquisition et le front de diffusion

La non-planéité de certains couples d'interdiffusion implique d'apporter une correction aux abscisses et ordonnées des points du repère de la microsonde. L'angle que fait la droite d'acquisition avec l'interface de collage est ensuite déterminé.

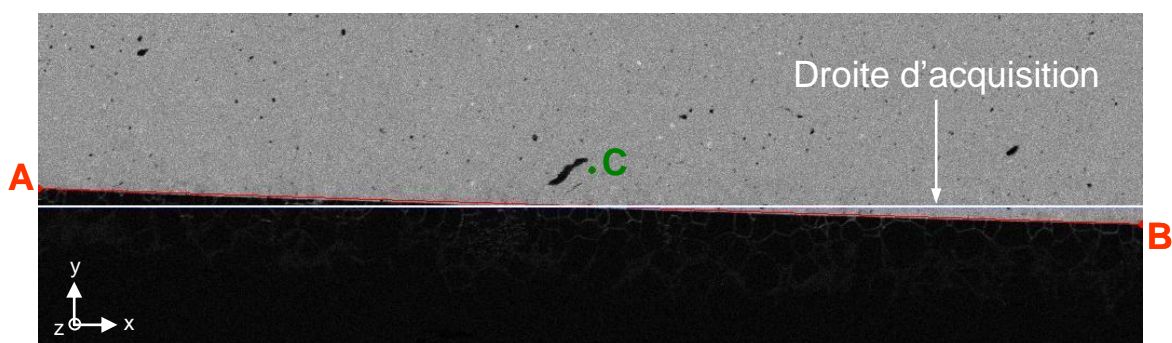
Cette correction est réalisée en déterminant l'équation du plan de l'échantillon dans le repère de la microsonde et en y projetant la droite d'acquisition ainsi que la droite représentant l'interface de collage. Le plan de l'échantillon est déterminé comme étant celui contenant la droite de collage (interface des deux matériaux) délimité par les points A et B

(**Figure 121**) et contenant les points de mesure  $\begin{pmatrix} x_i \\ y_i \\ z_i \end{pmatrix}$ . Lorsque les coordonnées  $z_A$  et  $z_B$  des

points A et B n'ont pas été notées lors de l'acquisition, elles sont remplacées par celles du centre de la cartographie  $z_C$ . Une fois ce plan déterminé, on y projette la droite d'acquisition ainsi que les coordonnées des points A et B.

Une fois la droite d'acquisition projetée dans le plan de l'échantillon, on la projette à nouveau sur la droite des moindres carrés calculée à partir des points (2D) de la droite d'acquisition (ceci est réalisé dans le cas où il y aurait eu un saut de coordonnées (pas double pour le déplacement du faisceau) du faisceau microsonde) :

Un exemple de la position relative des différents points et droites utilisés est illustré sur la **Figure 121**. On suppose implicitement que le plan de l'interface entre les deux matériaux est perpendiculaire au plan de coupe de l'échantillon.



**Figure 121** : Cartographie X en Pu avec les points et droites utilisés pour la détermination de l'angle  $\alpha$ .

Cette démarche peut s'appliquer sur les profils de concentration quasi-perpendiculaires par rapport au front de diffusion pour déterminer l'angle  $\beta$ . Un programme codé en C++ a été réalisé afin d'automatiser les calculs :

- de détermination du plan de l'échantillon dans le repère de la platine microsonde ;
- de projection des points de mesure dans ce plan, ainsi que des points A et B ;
- de détermination de l'angle que fait la droite d'acquisition avec l'interface de collage.

## Annexe 4 : Valeurs des variables d'ajustement pour modéliser les profils d'interdiffusion

Variable	Couple 1 (1494°C/150h)		Couple 2 (1590°C/213h)		Couple 3 (1700°C/50h)		Couple 4 (1697°C/143h)	
	Profil U	Profil U	Profil Pu	Profil Pu	Profil U	Profil U	Profil U	Profil U
	1	2	1	2	1	2	1	2
$\lambda_1$	0,036	0,034	0,0071	0,0071	0,033	0,035	0,032	0,034
$\lambda_2$	0,0105	0,0103	0,01	0,01	0,0073	0,0069	0,0065	0,0061
$x_0$	302	306	436	436	763	757	570	565
$f(x_0)$	0,033	0,0321	0,0077	0,0077	0,033	0,0342	0,033	0,0342
$f'(x_0)$	-0,00019	-0,00017	-0,00038	-0,00036	-0,00036	-0,00035	-0,00034	-0,000335
$\lambda_1'$	0,0321	0,0321	0,00807	0,00807	0,0321	0,0321	0,0317	0,0317
$\lambda_2'$	0,0097	0,0097	0,00806	0,00806	0,0097	0,0097	0,0093	0,0093



# Annexe 5 : Méthodes de calcul des coefficients d'interdiffusion

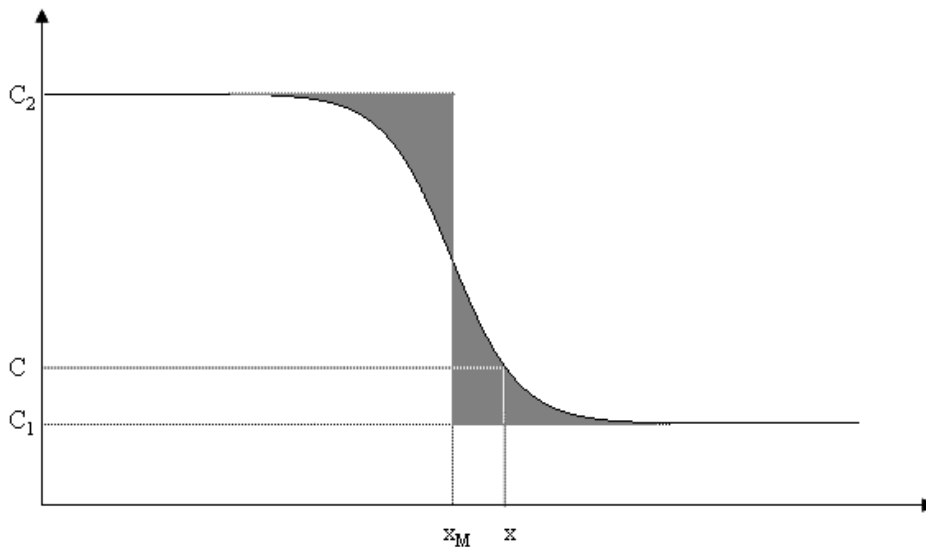
## I. Méthode de Boltzmann-Matano

Pour résoudre l'équation (A5.1)  $\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial \tilde{D}}{\partial x} \frac{\partial C}{\partial x} + \tilde{D} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$ , il nous faut tout d'abord changer de variable. On pose  $\lambda = \frac{x-x_0}{\sqrt{t}}$  (A5.2), où  $x_M$  est une constante, appelée abscisse du plan de Matano. On a alors :

- $\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial C}{\partial \lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial t} = -\frac{\partial \tilde{D}}{\partial \lambda} \frac{\lambda}{2t}$
- $\frac{\partial \tilde{D}}{\partial x} = \frac{\partial \tilde{D}}{\partial \lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial x} = \frac{\partial \tilde{D}}{\partial \lambda} \frac{1}{\sqrt{t}}$
- $\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{\partial C}{\partial \lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial x} = \frac{\partial C}{\partial \lambda} \frac{1}{\sqrt{t}}$
- $\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial \lambda}{\partial x} \frac{\partial C}{\partial \lambda} \frac{1}{\sqrt{t}} \right) = \frac{\partial}{\partial \lambda} \left( \frac{\partial C}{\partial \lambda} \frac{1}{t} \right)$

L'équation (A5.1) devient alors :

$$-\frac{\lambda}{2} \frac{\partial C}{\partial \lambda} = \frac{\partial}{\partial \lambda} \left[ \tilde{D} \frac{\partial C}{\partial \lambda} \right] \quad (\text{A5.3})$$



**Figure 122** : Détermination de l'interface de Matano.

Les conditions aux limites imposées lors de la diffusion sont l'invariance de la composition en dehors de la zone d'interdiffusion. En intégrant (A5.3) entre  $\lambda = -\infty$  et  $\lambda$  correspondant à la position courante  $x$ , ou encore de  $C=C_1$  à  $C$ , on a :

$$-\frac{1}{2} \int_{c_1}^c \lambda \frac{\partial C}{\partial \lambda} d\lambda = \tilde{D} \frac{\partial C}{\partial \lambda} \Big|_c - \tilde{D} \frac{\partial C}{\partial \lambda} \Big|_{c_1}$$

D'après les conditions de l'expérience, on a :  $\tilde{D} \frac{\partial C}{\partial \lambda} \Big|_{c_1} = 0$ .

Si on intègre (A5.3) sur tout le domaine de concentration, on obtient alors la condition qui permet de calculer  $x_M$  :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \lambda \frac{\partial C}{\partial \lambda} d\lambda = \int_{c_2}^{c_1} \lambda dC = 0 \text{ soit } \boxed{\int_{c_1}^{c_2} (x - x_M) dC = 0}.$$

Cette condition détermine la position de l'interface de Matano qui délimite deux aires égales (en gris sur la **Figure 122**).

Le coefficient d'interdiffusion est donné par la relation :  $\tilde{D} = -\frac{\frac{1}{2} \int_{c_1}^c \lambda \frac{\partial C}{\partial \lambda} d\lambda}{\frac{\partial C}{\partial \lambda} \Big|_c}$ .

En revenant aux variables  $x$  et  $t$ , on a :  $\boxed{\tilde{D} = -\frac{1}{2t} \frac{\int_{c_1}^c (x - x_M) dC}{\frac{\partial C}{\partial x} \Big|_c}}$ .

## I.1. Résolution analytique de la méthode de Boltzmann-Matano par la fonction modélisant les profils d'interdiffusion

Le profil est modélisé à l'aide de deux fonctions définies comme suit :

$$f_1 : ]-\infty; x_0] \rightarrow \mathfrak{R} \qquad f_2 : [x_0; +\infty[ \rightarrow \mathfrak{R}$$

$$x \mapsto \lambda_1 - \lambda_2 \left( \frac{1 - \lambda_3 e^{-\lambda_4 x}}{1 + \lambda_5 e^{-\lambda_4 x}} \right) \text{ et} \qquad x \mapsto \lambda'_1 - \lambda'_2 \left( \frac{1 - \lambda'_3 e^{-\lambda'_4 x}}{1 + \lambda'_5 e^{-\lambda'_4 x}} \right)$$

Les deux fonctions respectent les conditions aux limites suivantes :  $\lim_{x \rightarrow -\infty} f_1'(x) = 0$  et  $\lim_{x \rightarrow +\infty} f_2'(x) = 0$ . De plus, on a  $f_1(x_0) = f_2(x_0)$ .



Dans le cas où les mécanismes de diffusion sont les mêmes quelle que soit la concentration en plutonium, alors les dérivées des deux fonctions au point d'inflexion sont égales, *i.e.*  $f_1'(x_0) = f_2'(x_0)$ . Trois contraintes sont donc imposées pour modéliser les profils :  $x_0$ ,  $f(x_0) = f_1(x_0) = f_2(x_0)$  et  $f'(x_0) = f_1'(x_0) = f_2'(x_0)$ , avec

- $x_0 = \frac{\text{Ln}(\lambda_5)}{\lambda_4} = \frac{\text{Ln}(\lambda_5')}{\lambda_4'}$ , valeur pour laquelle la dérivée seconde s'annule,
- $f(x_0) = \lambda_1 - \frac{\lambda_2}{2} \left(1 - \frac{\lambda_3}{\lambda_5}\right) = \lambda_1' - \frac{\lambda_2'}{2} \left(1 - \frac{\lambda_3'}{\lambda_5'}\right)$ ,
- $f'(x_0) = -\frac{\lambda_2 \lambda_4 (\lambda_5 + \lambda_3)}{4 \lambda_5} = -\frac{\lambda_2' \lambda_4' (\lambda_5' + \lambda_3')}{4 \lambda_5'}$ ,

Les fonctions  $f_1$  et  $f_2$  s'écrivent donc :

- $f_1(x) = \lambda_1 - \frac{\lambda_2 - [2(f(x_0) - \lambda_1) + \lambda_2] e^{\gamma_1}}{1 + e^{\gamma_1}}$  avec  $\gamma_1 = \frac{2f'(x_0)(x - x_0)}{f(x_0) + \lambda_2 - \lambda_1}$ ,
- $f_2(x) = \lambda_1' - \frac{\lambda_2' - [2(f(x_0) - \lambda_1') + \lambda_2'] e^{\gamma_2}}{1 + e^{\gamma_2}}$  avec  $\gamma_2 = \frac{2f'(x_0)(x - x_0)}{f(x_0) + \lambda_2' - \lambda_1'}$ .

Les paramètres permettant de modéliser les profils sont donc  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$ ,  $x_0$ ,  $f(x_0)$ ,  $f'(x_0)$ ,  $\lambda_1'$  et  $\lambda_2'$ .

### I.1.1. Expression analytique de l'abscisse du plan de Matano

La condition qui permet de calculer  $x_M$  s'écrit :

$$\int_{C_1}^{C_2} (x - x_M) dC = 0 \text{ soit en utilisant les fonctions } f_1 \text{ et } f_2 \text{ définies précédemment :}$$

$$\int_{f_2(+\infty)}^{f_1(-\infty)} (x - x_M) df = 0$$

En faisant le changement de variable  $f = f(X)$  soit  $df = \frac{df}{dX} dX$ , l'abscisse du plan de Matano s'écrit donc :

$$x_M = \frac{1}{f_1(-\infty) - f_2(+\infty)} \int_{+\infty}^{-\infty} X \frac{df}{dX} dX, \text{ ou encore :}$$

$$x_M = \frac{1}{f_1(-\infty) - f_2(+\infty)} \left( \int_{+\infty}^{x_0} X \frac{df_2}{dX} dX + \int_{x_0}^{-\infty} X \frac{df_1}{dX} dX \right)$$

On connaît une primitive de  $X \frac{df}{dX}$  qui s'écrit :

$$F(X) = \lambda_2 \left( 1 + \frac{\lambda_3}{\lambda_5} \right) \left( \frac{1}{\lambda_4} \text{Ln}(\lambda_5 + e^{X\lambda_4}) - \frac{Xe^{X\lambda_4}}{\lambda_5 + e^{X\lambda_4}} \right)$$

On a alors après calculs et simplifications :

$$\int_{+\infty}^{x_0} X \frac{df_2}{dX} dX = \lambda_2' \left( 1 + \frac{\lambda_3'}{\lambda_5'} \right) \left( \frac{\text{Ln}(2\lambda_5')}{\lambda_4'} - \frac{x_0}{2} \right) \text{ et } \int_{x_0}^{-\infty} X \frac{df_1}{dX} dX = \lambda_2 \left( 1 + \frac{\lambda_3}{\lambda_5} \right) \left( \frac{3x_0}{2} - \frac{\text{Ln}(2\lambda_5)}{\lambda_4} \right)$$

Il vient après calculs et simplifications :

$$x_M = \frac{1}{f_1(-\infty) - f_2(+\infty)} \left[ (f(x_0) - \lambda_1 + \lambda_2) \left( x_0 + \frac{\text{Ln}(2)(f(x_0) - \lambda_1 + \lambda_2)}{f'(x_0)} \right) + (f(x_0) - \lambda_1' + \lambda_2') \left( x_0 - \frac{\text{Ln}(2)(f(x_0) - \lambda_1' + \lambda_2')}{f'(x_0)} \right) \right]$$

## I.1.2. Expressions analytiques du coefficient d'interdiffusion

Le coefficient d'interdiffusion est défini par la relation :

$$\tilde{D} = -\frac{1}{2t} \frac{\int_{c_1}^c (x - x_M) dC}{\left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_c}$$

En utilisant les fonctions  $f_1$  et  $f_2$  définies précédemment, on a :

$$\tilde{D} = -\frac{1}{2t} \frac{\int_{f_2(+\infty)}^f (x - x_M) df}{\left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_f}$$

On distingue deux cas suivant que l'on se trouve d'un côté ou de l'autre de l'abscisse  $x_0$  du point d'inflexion :

- $C(x) \geq C(x_0)$  :

L'expression du coefficient d'interdiffusion devient alors :

$$\tilde{D} = -\frac{1}{2t} \frac{\int_{f_2(+\infty)}^{f(x_0)} x df_2 + \int_{f(x_0)}^{f_1(x)} x df_1 - x_M (f_1(x) - f_2(+\infty))}{\left. \frac{\partial f_1}{\partial x} \right|_{f_1}}$$

En faisant le changement de variable  $f = f(X)$  soit  $df = \frac{df}{dX} dX$ , le coefficient d'interdiffusion s'écrit :

$$\tilde{D} = -\frac{1}{2t} \frac{\int_{+\infty}^{x_0} X \frac{df_2}{dX} dX + \int_{x_0}^x X \frac{df_1}{dX} dX - x_M (f_1(x) - f_2(+\infty))}{\left. \frac{\partial f_1}{\partial X} \right|_x}$$

On connaît une primitive de  $X \frac{df}{dX}$  qui s'écrit :

$$F(X) = \lambda_2 \left( 1 + \frac{\lambda_3}{\lambda_5} \right) \left( \frac{1}{\lambda_4} \text{Ln}(\lambda_5 + e^{X\lambda_4}) - \frac{Xe^{X\lambda_4}}{\lambda_5 + e^{X\lambda_4}} \right)$$

Il vient alors :

$$\tilde{D} = -\frac{1}{2t} \frac{(F_2(x_0) - F_2(+\infty)) + (F_1(x) - F_1(x_0)) - x_M (f_1(x) - f_2(+\infty))}{\left. \frac{\partial f_1}{\partial x} \right|_{f_1}}$$

or  $\lim_{X \rightarrow +\infty} F_2(X) = 0$  d'où,  $\tilde{D} = -\frac{1}{2t} \frac{F_2(x_0) + F_1(x) - F_1(x_0) - x_M (f_1(x) - f_2(+\infty))}{\left. \frac{\partial f_1}{\partial x} \right|_{f_1}}$

avec  $\frac{df_1}{dx} = -\frac{\lambda_2 \lambda_4 e^{-x\lambda_4}}{1 + \lambda_5 e^{-x\lambda_4}} \left( \lambda_3 + \frac{\lambda_5 (1 - \lambda_3 e^{-x\lambda_4})}{1 + \lambda_5 e^{-x\lambda_4}} \right)$

- $C(x) \leq C(x_0)$  :

L'expression du coefficient d'interdiffusion devient alors :

$$\tilde{D} = -\frac{1}{2t} \frac{\int_{f_2(+\infty)}^{f_2(x)} x df_2 - x_M (f_2(x) - f_2(+\infty))}{\left. \frac{\partial f_2}{\partial x} \right|_{f_2}}$$

En faisant le changement de variable  $f = f(X)$  soit  $df = \frac{df}{dX} dX$ , le coefficient d'interdiffusion s'écrit :

$$\tilde{D} = -\frac{1}{2t} \frac{\int_{+\infty}^x X \frac{df_2}{dX} dX - x_M (f_2(x) - f_2(+\infty))}{\left. \frac{\partial f_2}{\partial x} \right|_x}$$

On connaît une primitive de  $X \frac{df}{dX}$  qui s'écrit :

$$F(X) = \lambda_2 \left( 1 + \frac{\lambda_3}{\lambda_5} \right) \left( \frac{1}{\lambda_4} \text{Ln}(\lambda_5 + e^{X\lambda_4}) - \frac{Xe^{X\lambda_4}}{\lambda_5 + e^{X\lambda_4}} \right)$$

Il vient alors :

$$\tilde{D} = -\frac{1}{2t} \frac{(F_2(x) - F_2(+\infty)) - x_M (f_2(x) - f_2(+\infty))}{\left. \frac{\partial f_2}{\partial x} \right|_{f_2}}$$

or  $\lim_{X \rightarrow +\infty} F_2(X) = 0$  d'où,  $\tilde{D} = -\frac{1}{2t} \frac{F_2(x) - x_M (f_2(x) - f_2(+\infty))}{\left. \frac{\partial f_2}{\partial x} \right|_{f_2}}$

avec  $\frac{df_2}{dx} = -\frac{\lambda_2' \lambda_4' e^{-x\lambda_4'}}{1 + \lambda_5' e^{-x\lambda_4'}} \left( \lambda_3' + \frac{\lambda_5' (1 - \lambda_3' e^{-x\lambda_4'})}{1 + \lambda_5' e^{-x\lambda_4'}} \right)$

## II. Méthode de den Broeder

Dans le cas de diffusion unidirectionnelle dans un binaire, les vitesses moyennes  $v_1$  et  $v_2$  des deux constituants, dans un référentiel arbitraire, sont liées aux flux atomiques de matière par :

$$v_1 = \frac{J_1}{N_1/V_m} \text{ et } v_2 = \frac{J_2}{N_2/V_m}$$

où  $V_m$  est le volume molaire,  $N_1$  et  $N_2$  les fractions atomique des composant 1 et 2 et les rapports  $N_i/V_m$  les concentrations en mole par unité de volume.

Dans un système où le volume molaire change, donc les extrémités de l'échantillon aussi, les vitesses des constituants ne peuvent plus être absolument référencées. Stark (Starck 1980) a montré que la différence de vitesse, c'est-à-dire  $v_1 - v_2$  constitue un invariant vis-à-vis du référentiel choisi. Ainsi, il semble logique d'utiliser cette variable dans la définition de la diffusion. Chaque vitesse est supposée proportionnelle au gradient local de concentration et pour obtenir un paramètre qui a les caractéristiques d'un coefficient de diffusion dans le cadre de la première et seconde loi de Fick, Stark a défini  $\tilde{D}$  comme suit :

$$\tilde{D} = \frac{N_1 N_2 (v_1 - v_2)}{\frac{\partial N_1}{\partial x}} = \frac{V_m (N_2 J_1 - N_1 J_2)}{\frac{\partial N_1}{\partial x}} \quad (\text{A5.4})$$

Cette définition de  $\tilde{D}$  ne fait intervenir la variable  $x$  que comme une différentielle. Donc  $x$  peut être la distance à partir de n'importe quel plan de référence.

Plaçons nous dans le cas d'un binaire dont les fractions atomiques des constituants  $i$  aux limites du couple sont respectivement  $N_i^-$  et  $N_i^+$ . D'après Matano, la composition dans le couple dépend uniquement de la variable :

$$\lambda = \frac{x - x_0}{\sqrt{t}} \quad (\text{A5.5})$$

En exprimant la première loi de Fick avec la nouvelle définition de la concentration, on arrive à :

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{N_1}{V_m} \right)_{x-x_0} = \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{1 - N_2}{V_m} \right)_{x-x_0} = - \frac{\partial J_1}{\partial (x - x_0)} = - \frac{\partial J_1}{\partial x} \quad (\text{A5.6})$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{N_2}{V_m} \right)_{x-x_0} = - \frac{\partial J_2}{\partial (x - x_0)} = - \frac{\partial J_2}{\partial x} \quad (\text{A5.7})$$

En introduisant une variable réduite de concentration :

$$Y = \frac{N_1 - N_1^-}{N_1^+ - N_1^-} = \frac{N_2 - N_2^-}{N_2^+ - N_2^-} \quad (\text{A5.8})$$

Et en développant, on obtient :

$$N_1 = (1 - N_2^+)Y + (1 - N_2^-)(1 - Y) \quad (\text{A5.9})$$

$$N_2 = N_2^+Y + N_2^-(1 - Y) \quad (\text{A5.10})$$

En substituant les équations (A5.5), (A5.9) et (A5.10) dans l'équation (A5.6) et (A5.7), il vient :

$$\frac{\lambda}{2t} \left[ (1 - N_2^+) \frac{d}{d\lambda} \left( \frac{Y}{V_m} \right) + (1 - N_2^-) \frac{d}{d\lambda} \left( \frac{1 - Y}{V_m} \right) \right] = \frac{\partial J_1}{\partial x} \quad (\text{A5.11})$$

$$\frac{\lambda}{2t} \left[ N_2^+ \frac{d}{d\lambda} \left( \frac{Y}{V_m} \right) + N_2^- \frac{d}{d\lambda} \left( \frac{1 - Y}{V_m} \right) \right] = \frac{\partial J_2}{\partial x} \quad (\text{A5.12})$$

En multipliant l'équation (A5.11) par  $N_2^-$  et l'équation (A5.12) par  $(1 - N_2^-)$  et en soustrayant membre à membre, on aboutit à :

$$-\frac{\lambda}{2t} (N_2^+ - N_2^-) \frac{\partial}{\partial \lambda} \left( \frac{Y}{V_m} \right) = N_2^- \frac{\partial J_1}{\partial x} - (1 - N_2^-) \frac{\partial J_2}{\partial x} \quad (\text{A5.13})$$

En multipliant l'équation (A5.11) par  $N_2^+$  et l'équation (A5.12) par  $(1 - N_2^+)$  et en soustrayant membre à membre, on aboutit à :

$$-\frac{\lambda}{2t} (N_2^+ - N_2^-) \frac{\partial}{\partial \lambda} \left( \frac{1 - Y}{V_m} \right) = N_2^+ \frac{\partial J_1}{\partial x} - (1 - N_2^+) \frac{\partial J_2}{\partial x} \quad (\text{A5.14})$$

En intégrant de la même façon et avec les mêmes conditions que pour la méthode de Matano, on en déduit, au point  $(x^*; \lambda^*)$  de concentration réduite  $Y^*$  ; de volume molaire  $V_m^*$  :

$$\frac{1}{2t} (N_2^+ - N_2^-) \left[ -\frac{\lambda^* Y^*}{V_m^*} + \int_{-\infty}^{\lambda^*} \frac{Y d\lambda}{V_m} \right] = \frac{1}{\sqrt{t}} [N_2^- J_1^* - (1 - N_2^-) J_2^*] \quad (\text{A5.15})$$

$$\frac{1}{2t} (N_2^+ - N_2^-) \left[ -\frac{\lambda^* (1 - Y^*)}{V_m^*} + \int_{\lambda^*}^{+\infty} \frac{(1 - Y) d\lambda}{V_m} \right] = \frac{1}{\sqrt{t}} [N_2^+ J_1^* - (1 - N_2^+) J_2^*] \quad (\text{A5.16})$$

En multipliant l'équation (A5.15) par  $(1-Y^*)$  et (A5.16) par  $Y^*$  et en soustrayant membre à membre :

$$\frac{1}{2t}(N_2^+ - N_2^-) \left[ (1-Y^*) \int_{-\infty}^{\lambda^*} \frac{Y d\lambda}{V_m} + Y^* \int_{\lambda^*}^{+\infty} \frac{(1-Y) d\lambda}{V_m} \right] = \frac{1}{\sqrt{t}} [N_2^* J_1^* - (1-N_2^*) J_2^*] \quad (\text{A5.17})$$

En substituant  $N_2^*$  dans l'équation (A5.4) de définition du coefficient d'interdiffusion et en revenant à la variable  $x$  en accord avec l'équation (A5.5), on arrive finalement à l'équation de den Broeder :

$$\boxed{\tilde{D}_{N_2^*} = \frac{(N_2^+ - N_2^-) \mathcal{V}_{m(N_2^*)}}{2t \left( \frac{\partial N_2}{\partial x} \right)_{x=x^*}} \left[ (1-Y^*) \int_{-\infty}^{x^*} \frac{Y dx}{V_m} + Y^* \int_{x^*}^{+\infty} \frac{(1-Y) dx}{V_m} \right]} \quad (\text{A5.18})$$





## **Annexe 6 : Calcul d'incertitudes sur les fractions atomiques de Pu**

**Volume interdiffusion coefficient and uncertainty assessment for polycrystalline materials**, Léchelle J., Noyau S., Aufore L., Arredondo A., Audubert F., Diffusion-Fundamentals.org 17 (2012) 2, pp 1-39.



## Annexe 7 : Valeurs des coefficients d'interdiffusion volumique en fonction de la concentration en Pu

**Coefficient d'interdiffusion de  $\text{UO}_2 - \text{U}_{0,55}\text{Pu}_{0,45}\text{O}_{1,964 \pm 0,002}$  (Recuit à 1494°C avec un potentiel d'oxygène de  $-397 \pm 1 \text{ kJ.mol}^{-1}$ )**

\*Déterminé par la méthode de Hall

Fraction atomique de Pu (%at.)	Incertitude sur la fraction atomique de Pu	$\tilde{D} \text{ (cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$	Incertitude sur $\tilde{D} \text{ (cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$
0,49	0,28	1,793E-15 1,698E-15*	3,626E-16 3,420E-16*
1,00	0,60	1,516E-15	3,002E-16
1,51	0,87	1,389E-15	2,709E-16
2,00	1,08	1,311E-15	2,526E-16
2,51	1,26	1,252E-15	2,384E-16
3,01	1,41	1,206E-15	2,271E-16
3,50	1,52	1,171E-15	2,183E-16
4,01	1,62	1,141E-15	2,104E-16
4,51	1,70	1,115E-15	2,035E-16
5,00	1,75	1,094E-15	1,978E-16
5,50	1,79	1,075E-15	1,923E-16
6,01	1,82	1,058E-15	1,874E-16
6,51	1,83	1,044E-15	1,829E-16
6,99	1,84	1,031E-15	1,790E-16
7,50	1,83	1,020E-15	1,751E-16
8,00	1,82	1,010E-15	1,715E-16
8,50	1,80	1,001E-15	1,682E-16
9,01	1,77	9,929E-16	1,650E-16
9,51	1,74	9,859E-16	1,619E-16
10,01	1,69	9,798E-16	1,590E-16
10,51	1,65	9,745E-16	1,563E-16
11,01	1,60	9,698E-16	1,536E-16
11,49	1,55	9,660E-16	1,511E-16
11,99	1,49	9,627E-16	1,486E-16
12,49	1,42	9,599E-16	1,461E-16
12,99	1,36	9,577E-16	1,437E-16
13,49	1,29	9,560E-16	1,414E-16
13,99	1,22	9,548E-16	1,390E-16
14,49	1,15	9,542E-16	1,367E-16
14,99	1,07	9,540E-16	1,345E-16
15,51	0,99	9,543E-16	1,321E-16
16,01	0,92	9,551E-16	1,298E-16
16,51	0,84	9,564E-16	1,275E-16
17,01	0,76	9,581E-16	1,251E-16
17,51	0,68	9,603E-16	1,228E-16
18,00	0,61	9,630E-16	1,204E-16
18,50	0,53	9,662E-16	1,179E-16
19,00	0,46	9,699E-16	1,154E-16
19,50	0,39	9,740E-16	1,129E-16
20,01	0,32	9,785E-16	1,104E-16
20,51	0,26	9,831E-16	1,084E-16

---

21,01	0,22	9,879E-16	1,065E-16
21,50	0,21	9,929E-16	1,048E-16
22,00	0,23	9,981E-16	1,032E-16
22,50	0,26	1,003E-15	1,017E-16
23,01	0,32	1,009E-15	1,001E-16
23,51	0,38	1,015E-15	9,870E-17
24,00	0,44	1,020E-15	9,731E-17
24,50	0,51	1,026E-15	9,597E-17
25,00	0,58	1,032E-15	9,467E-17
25,51	0,65	1,039E-15	9,336E-17
26,01	0,71	1,045E-15	9,213E-17
26,50	0,78	1,052E-15	9,096E-17
27,00	0,84	1,059E-15	8,982E-17
27,51	0,90	1,066E-15	8,866E-17
28,01	0,96	1,074E-15	8,760E-17
28,50	1,02	1,081E-15	8,656E-17
29,00	1,07	1,089E-15	8,557E-17
29,51	1,13	1,098E-15	8,456E-17
30,01	1,18	1,107E-15	8,364E-17
30,50	1,23	1,116E-15	8,274E-17
31,00	1,27	1,125E-15	8,187E-17
31,51	1,32	1,136E-15	8,101E-17
32,01	1,35	1,146E-15	8,020E-17
32,50	1,39	1,157E-15	7,944E-17
33,01	1,42	1,169E-15	7,867E-17
33,51	1,45	1,181E-15	7,797E-17
34,00	1,47	1,194E-15	7,730E-17
34,50	1,49	1,207E-15	7,666E-17
35,01	1,51	1,222E-15	7,603E-17
35,50	1,52	1,237E-15	7,547E-17
36,00	1,53	1,253E-15	7,494E-17
36,51	1,53	1,271E-15	7,442E-17
37,01	1,52	1,290E-15	7,398E-17
37,50	1,51	1,310E-15	7,357E-17
37,99	1,49	1,331E-15	7,320E-17
38,51	1,46	1,355E-15	7,288E-17
39,00	1,43	1,381E-15	7,262E-17
39,50	1,39	1,408E-15	7,244E-17
40,01	1,34	1,440E-15	7,231E-17
40,50	1,28	1,474E-15	7,228E-17
41,00	1,22	1,513E-15	7,235E-17
41,51	1,14	1,558E-15	7,255E-17
42,01	1,05	1,609E-15	7,290E-17
42,50	0,94	1,668E-15	7,345E-17
42,99	0,83	1,739E-15	7,427E-17
43,51	0,70	1,833E-15	7,557E-17
44,00	0,55	1,953E-15	7,748E-17
44,50	0,39	2,127E-15	8,064E-17
		2,378E-15*	8,754E-17*

---

**Coefficient d'interdiffusion de  $\text{UO}_2 - \text{U}_{0,55}\text{Pu}_{0,45}\text{O}_{1,968 \pm 0,002}$  (Recuit à  $1590^\circ\text{C}$   
avec un potentiel d'oxygène de  $-396 \pm 1 \text{ kJ.mol}^{-1}$ )**

\*Déterminé par la méthode de Hall

Fraction atomique de Pu (%at.)	Incertitude sur la fraction atomique de Pu	$\tilde{D} (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	Incertitude min sur $\tilde{D} (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
0,50	0,10	4,170E-15 4,245E-15*	2,253E-16 2,293E-16*
0,99	0,20	3,708E-15	2,003E-16
1,51	0,29	3,445E-15	1,861E-16
2,01	0,37	3,275E-15	1,769E-16
2,50	0,45	3,149E-15	1,701E-16
3,00	0,52	3,051E-15	1,648E-16
3,51	0,58	2,968E-15	1,603E-16
4,01	0,64	2,902E-15	1,568E-16
4,50	0,69	2,847E-15	1,538E-16
5,00	0,74	2,800E-15	1,513E-16
5,49	0,79	2,759E-15	1,491E-16
6,01	0,83	2,723E-15	1,471E-16
6,50	0,87	2,693E-15	1,455E-16
7,00	0,90	2,667E-15	1,441E-16
7,51	0,94	2,643E-15	1,428E-16
8,01	0,96	2,624E-15	1,417E-16
8,50	0,99	2,607E-15	1,408E-16
8,99	1,01	2,593E-15	1,401E-16
9,51	1,03	2,580E-15	1,394E-16
10,00	1,05	2,570E-15	1,388E-16
10,50	1,07	2,562E-15	1,384E-16
11,01	1,09	2,556E-15	1,381E-16
11,50	1,10	2,552E-15	1,378E-16
12,00	1,11	2,549E-15	1,377E-16
12,51	1,12	2,548E-15	1,376E-16
13,00	1,13	2,549E-15	1,377E-16
13,50	1,14	2,550E-15	1,378E-16
14,01	1,15	2,554E-15	1,380E-16
14,50	1,16	2,559E-15	1,382E-16
15,00	1,16	2,565E-15	1,386E-16
15,51	1,17	2,573E-15	1,390E-16
16,00	1,17	2,583E-15	1,395E-16
16,49	1,17	2,593E-15	1,401E-16
17,01	1,18	2,606E-15	1,408E-16
17,50	1,18	2,620E-15	1,415E-16
17,99	1,18	2,635E-15	1,424E-16
18,51	1,18	2,653E-15	1,433E-16
19,00	1,18	2,672E-15	1,443E-16
19,51	1,18	2,692E-15	1,454E-16
20,00	1,17	2,711E-15	1,465E-16
20,50	1,17	2,731E-15	1,475E-16
21,01	1,17	2,751E-15	1,486E-16
21,50	1,17	2,771E-15	1,497E-16
22,01	1,16	2,791E-15	1,508E-16
22,51	1,16	2,812E-15	1,519E-16
23,00	1,15	2,832E-15	1,530E-16

---

23,51	1,15	2,854E-15	1,542E-16
24,00	1,14	2,875E-15	1,553E-16
24,51	1,14	2,898E-15	1,565E-16
25,00	1,13	2,920E-15	1,577E-16
25,50	1,12	2,942E-15	1,589E-16
26,01	1,11	2,967E-15	1,603E-16
26,50	1,11	2,991E-15	1,615E-16
27,01	1,10	3,016E-15	1,629E-16
27,50	1,09	3,041E-15	1,643E-16
28,01	1,07	3,069E-15	1,658E-16
28,51	1,06	3,095E-15	1,672E-16
29,00	1,05	3,123E-15	1,687E-16
29,49	1,04	3,152E-15	1,703E-16
30,00	1,02	3,183E-15	1,720E-16
30,51	1,01	3,216E-15	1,737E-16
31,00	0,99	3,248E-15	1,755E-16
31,51	0,97	3,284E-15	1,774E-16
32,00	0,96	3,319E-15	1,793E-16
32,51	0,94	3,358E-15	1,814E-16
33,00	0,92	3,396E-15	1,835E-16
33,51	0,89	3,439E-15	1,858E-16
34,00	0,87	3,482E-15	1,881E-16
34,51	0,85	3,530E-15	1,907E-16
35,00	0,82	3,578E-15	1,933E-16
35,51	0,80	3,631E-15	1,962E-16
36,00	0,77	3,686E-15	1,991E-16
36,51	0,74	3,747E-15	2,024E-16
37,00	0,71	3,810E-15	2,058E-16
37,51	0,68	3,881E-15	2,096E-16
38,00	0,64	3,954E-15	2,136E-16
38,51	0,61	4,038E-15	2,181E-16
39,00	0,57	4,126E-15	2,229E-16
39,51	0,53	4,227E-15	2,284E-16
40,00	0,49	4,336E-15	2,342E-16
40,50	0,45	4,464E-15	2,411E-16
41,01	0,40	4,611E-15	2,491E-16
41,50	0,36	4,775E-15	2,579E-16
42,01	0,31	4,979E-15	2,690E-16
42,50	0,26	5,219E-15	2,819E-16
43,00	0,21	5,543E-15	2,995E-16
43,51	0,15	5,999E-15	3,240E-16
44,00	0,11	6,705E-15	3,622E-16
44,50	0,07	8,739E-15	4,721E-16
		7,567E-15*	4,087E-16*

---

**Coefficient d'interdiffusion de  $\text{UO}_2 - \text{U}_{0,55}\text{Pu}_{0,45}\text{O}_{1,952 \pm 0,003}$  (Recuit à  $1700^\circ\text{C}$   
avec un potentiel d'oxygène de  $-397 \pm 1 \text{ kJ.mol}^{-1}$ )**

\*Déterminé par la méthode de Hall

Fraction atomique de Pu (%at.)	Incertitude sur la fraction atomique de Pu	$\tilde{D} (\text{cm}^2.\text{s}^{-1})$	Incertitude min sur $\tilde{D} (\text{cm}^2.\text{s}^{-1})$
0,50	0,00	6,937E-15	1,170E-15
		6,587E-15*	8,057E-16*
1,00	0,17	6,506E-15	5,383E-16
1,51	0,26	5,775E-15	4,511E-16
2,00	0,36	5,411E-15	4,049E-16
2,51	0,44	5,166E-15	3,716E-16
3,01	0,51	4,988E-15	3,456E-16
3,50	0,56	4,854E-15	3,244E-16
4,01	0,61	4,746E-15	3,057E-16
4,51	0,64	4,658E-15	2,892E-16
5,01	0,67	4,586E-15	2,742E-16
5,51	0,69	4,527E-15	2,604E-16
6,00	0,70	4,479E-15	2,478E-16
6,50	0,71	4,439E-15	2,355E-16
7,00	0,71	4,406E-15	2,239E-16
7,50	0,70	4,380E-15	2,127E-16
8,00	0,70	4,359E-15	2,018E-16
8,51	0,69	4,344E-15	1,909E-16
9,01	0,67	4,333E-15	1,804E-16
9,51	0,65	4,327E-15	1,701E-16
10,00	0,64	4,325E-15	1,598E-16
10,50	0,61	4,326E-15	1,496E-16
11,01	0,59	4,332E-15	1,392E-16
11,51	0,57	4,341E-15	1,290E-16
12,00	0,54	4,354E-15	1,189E-16
12,51	0,51	4,370E-15	1,087E-16
13,00	0,49	4,390E-15	9,898E-17
13,50	0,46	4,413E-15	8,966E-17
14,01	0,43	4,440E-15	8,099E-17
14,50	0,41	4,471E-15	7,385E-17
14,99	0,38	4,505E-15	6,887E-17
15,51	0,36	4,545E-15	6,705E-17
16,00	0,34	4,587E-15	6,946E-17
16,51	0,31	4,634E-15	7,613E-17
17,00	0,30	4,680E-15	8,489E-17
17,50	0,28	4,727E-15	9,467E-17
18,01	0,27	4,778E-15	1,051E-16
18,50	0,26	4,828E-15	1,147E-16
19,01	0,25	4,881E-15	1,240E-16
19,50	0,25	4,933E-15	1,325E-16
20,00	0,24	4,986E-15	1,414E-16
20,51	0,25	5,040E-15	1,503E-16
21,01	0,25	5,093E-15	1,593E-16
21,50	0,26	5,145E-15	1,682E-16
22,00	0,27	5,199E-15	1,773E-16
22,50	0,28	5,253E-15	1,864E-16
23,01	0,29	5,307E-15	1,956E-16

---

23,50	0,30	5,360E-15	2,046E-16
24,01	0,32	5,417E-15	2,141E-16
24,50	0,33	5,472E-15	2,231E-16
25,00	0,34	5,528E-15	2,325E-16
25,50	0,35	5,586E-15	2,419E-16
26,01	0,37	5,645E-15	2,513E-16
26,51	0,38	5,704E-15	2,608E-16
27,00	0,39	5,764E-15	2,701E-16
27,51	0,40	5,827E-15	2,800E-16
28,00	0,41	5,889E-15	2,895E-16
28,50	0,42	5,954E-15	2,994E-16
29,01	0,43	6,022E-15	3,096E-16
29,50	0,44	6,089E-15	3,194E-16
30,00	0,45	6,160E-15	3,297E-16
30,50	0,46	6,233E-15	3,401E-16
31,01	0,47	6,308E-15	3,507E-16
31,49	0,47	6,384E-15	3,613E-16
32,01	0,48	6,467E-15	3,726E-16
32,51	0,48	6,551E-15	3,839E-16
33,00	0,48	6,636E-15	3,952E-16
33,51	0,48	6,729E-15	4,074E-16
34,00	0,48	6,822E-15	4,194E-16
34,50	0,48	6,922E-15	4,320E-16
35,01	0,48	7,030E-15	4,454E-16
35,50	0,48	7,138E-15	4,587E-16
36,00	0,47	7,255E-15	4,729E-16
36,50	0,47	7,379E-15	4,877E-16
37,00	0,46	7,511E-15	5,032E-16
37,50	0,45	7,652E-15	5,196E-16
38,00	0,44	7,803E-15	5,368E-16
38,50	0,42	7,967E-15	5,552E-16
38,99	0,41	8,140E-15	5,744E-16
39,51	0,39	8,337E-15	5,960E-16
40,01	0,37	8,550E-15	6,190E-16
40,50	0,35	8,781E-15	6,435E-16
41,01	0,33	9,051E-15	6,718E-16
41,50	0,30	9,345E-15	7,022E-16
42,00	0,28	9,691E-15	7,377E-16
42,50	0,25	1,010E-14	7,787E-16
43,00	0,21	1,060E-14	8,281E-16
43,50	0,18	1,122E-14	8,898E-16
44,01	0,15	1,207E-14	9,713E-16
44,51	0,11	1,336E-14	1,094E-15
		1,463E-14*	5,213E-16*

---



## Annexe 8 : Valeurs des énergies d'activation et des facteurs préexponentiels pour l'interdiffusion U-Pu en fonction de la concentration en Pu

Fraction atomique de Pu (%at.)	Incertitude sur la fraction atomique de Pu	Ea (kJ.mol <sup>-1</sup> )	Inc min	Inc max	Ea (eV)	Inc min	Inc max	D <sub>0</sub>	Inc min	Inc max
0,50	0,10	190	6	4	1,97	0,06	0,04	7,97E-10	1,83E-10	8,80E-11
1,00	0,22	205	19	14	2,12	0,19	0,15	1,82E-09	3,60E-09	1,01E-09
1,50	0,32	200	19	14	2,08	0,20	0,15	1,24E-09	2,51E-09	6,96E-10
2,00	0,40	199	19	15	2,06	0,20	0,15	1,09E-09	2,24E-09	6,20E-10
2,50	0,47	199	19	15	2,06	0,20	0,15	1,04E-09	2,16E-09	5,97E-10
3,00	0,53	200	19	15	2,07	0,20	0,15	1,03E-09	2,14E-09	5,92E-10
3,50	0,58	200	19	15	2,07	0,20	0,15	1,02E-09	2,13E-09	5,91E-10
4,00	0,62	200	19	15	2,08	0,20	0,16	1,03E-09	2,17E-09	6,00E-10
4,50	0,65	201	19	15	2,08	0,20	0,16	1,05E-09	2,22E-09	6,13E-10
5,00	0,67	201	19	15	2,09	0,20	0,16	1,07E-09	2,27E-09	6,26E-10
5,50	0,69	202	19	15	2,09	0,20	0,16	1,09E-09	2,34E-09	6,46E-10
6,00	0,71	203	19	15	2,10	0,20	0,16	1,13E-09	2,42E-09	6,70E-10
6,50	0,72	203	19	15	2,11	0,20	0,16	1,17E-09	2,51E-09	6,94E-10
7,00	0,72	204	19	15	2,12	0,20	0,16	1,20E-09	2,61E-09	7,20E-10
7,50	0,73	205	19	16	2,12	0,20	0,16	1,25E-09	2,72E-09	7,51E-10
8,00	0,72	206	19	16	2,13	0,20	0,16	1,30E-09	2,85E-09	7,85E-10
8,50	0,72	206	19	16	2,14	0,20	0,16	1,36E-09	2,98E-09	8,22E-10
9,00	0,72	207	16	20	2,15	0,16	0,20	1,42E-09	8,64E-10	3,13E-09
9,50	0,71	208	20	16	2,15	0,20	0,17	1,48E-09	3,29E-09	9,08E-10
10,00	0,70	209	20	16	2,16	0,20	0,17	1,56E-09	3,47E-09	9,58E-10
12,50	0,63	213	20	16	2,21	0,20	0,17	2,05E-09	4,67E-09	1,29E-09
15,00	0,54	218	19	16	2,26	0,20	0,17	2,90E-09	6,37E-09	1,82E-09
17,50	0,46	224	16	14	2,32	0,17	0,15	4,33E-09	7,27E-09	2,48E-09
20,00	0,41	229	13	11	2,37	0,13	0,12	6,14E-09	6,95E-09	2,95E-09
22,50	0,41	233	10	9	2,41	0,10	0,09	8,14E-09	6,33E-09	3,19E-09
25,00	0,44	236	7	7	2,44	0,08	0,07	1,04E-08	5,40E-09	3,16E-09
27,50	0,49	239	5	5	2,47	0,05	0,05	1,31E-08	4,15E-09	2,78E-09
30,00	0,54	241	3	3	2,50	0,03	0,03	1,61E-08	2,61E-09	1,94E-09
32,50	0,58	244	2	1	2,53	0,02	0,01	1,99E-08	6,88E-10	5,30E-10
35,00	0,60	246	0	0	2,55	0,00	0,00	2,44E-08	1,72E-09	1,75E-09
37,50	0,57	248	2	2	2,57	0,02	0,02	3,05E-08	4,92E-09	5,22E-09
40,00	0,49	250	3	3	2,60	0,03	0,03	3,91E-08	9,43E-09	1,10E-08
42,50	0,34	253	5	4	2,62	0,05	0,05	5,52E-08	1,75E-08	2,23E-08
44,50	0,14	258	7	6	2,68	0,07	0,06	1,03E-07	3,86E-08	5,37E-08



# **TABLE DES MATIERES**



# TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS.....	- 3 -
--------------------	-------

INTRODUCTION.....	- 5 -
-------------------	-------

## CHAPITRE I

REVUE DES CONNAISSANCES SUR LES OXYDES MIXTES $U_{1-y}Pu_yO_{2\pm x}$ .....	- 11 -
-----------------------------------------------------------------------------	--------

I. PROPRIETES DES OXYDES NUCLEAIRES .....	- 13 -
-------------------------------------------	--------

I.1. Diagramme de phases thermodynamique .....	- 13 -
------------------------------------------------	--------

I.1.1. Système binaire U-O.....	- 13 -
---------------------------------	--------

I.1.2. Système binaire Pu-O .....	- 14 -
-----------------------------------	--------

I.1.3. Système ternaire U-Pu-O .....	- 16 -
--------------------------------------	--------

I.2. Structure cristallographique .....	- 18 -
-----------------------------------------	--------

I.3. Ecart à la stœchiométrie .....	- 20 -
-------------------------------------	--------

I.4. Modèles thermodynamiques d'estimation de l'écart à la stœchiométrie.....	- 27 -
-------------------------------------------------------------------------------	--------

I.4.1. Modèle de Lindemer et Besmann .....	- 27 -
--------------------------------------------	--------

I.4.2. Modèle de la FUELBASE .....	- 29 -
------------------------------------	--------

II. DIFFUSION A L'ETAT SOLIDE DANS LES OXYDES NUCLEAIRES .....	- 30 -
----------------------------------------------------------------	--------

II.1. Autodiffusion dans les oxydes $U_{1-y}Pu_yO_{2\pm x}$ .....	- 30 -
-------------------------------------------------------------------	--------

II.1.1. Généralités .....	- 30 -
---------------------------	--------

II.1.2. Autodiffusion de U et Pu dans $U_{1-y}Pu_yO_{2\pm x}$ .....	- 32 -
---------------------------------------------------------------------	--------

II.1.2.1. $UO_2$ stœchiométrique.....	- 32 -
---------------------------------------	--------

II.1.2.2. $UO_{2+x}$ et $U_{0,85}Pu_{0,15}O_{2+x}$ .....	- 34 -
----------------------------------------------------------	--------

II.1.2.3. $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$ .....	- 36 -
--------------------------------------	--------

II.1.2.4. Conclusion .....	- 37 -
----------------------------	--------

II.1.3. Autodiffusion en volume du $^{238}Pu$ dans $U_{0,82}Pu_{0,18}O_{2\pm x}$ .....	- 38 -
----------------------------------------------------------------------------------------	--------

II.1.3.1. Méthodologie.....	- 38 -
-----------------------------	--------

II.1.3.2. Résultats.....	- 40 -
--------------------------	--------

II.2. Interdiffusion U-Pu dans le système $UO_{2\pm x} - U_{1-y}Pu_yO_{2\pm x}$ .....	- 42 -
---------------------------------------------------------------------------------------	--------

II.2.1. Généralités .....	- 42 -
---------------------------	--------

II.2.2. Interdiffusion U-Pu en volume dans le système $UO_{2\pm x} - U_{0,82}Pu_{0,18}O_{2\pm x}$ .....	- 43 -
---------------------------------------------------------------------------------------------------------	--------

II.2.3. Interdiffusion U-Pu avec contribution des joints de grains dans le système $UO_{2\pm x} - U_{1-y}Pu_yO_{2\pm x}$ .....	- 46 -
III. CONCLUSION .....	- 52 -

## CHAPITRE II

<b>ELABORATION DE CERAMIQUES DENSES ET HOMOGENES DE COMPOSITION <math>U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}</math></b> .....	<b>- 55 -</b>
I. INTRODUCTION.....	- 57 -
II. OPTIMISATION DU PROCEDE D'ELABORATION.....	- 59 -
II.1. Matières premières .....	- 59 -
II.1.1. Poudre de $UO_2$ .....	- 59 -
II.1.2. Poudre de $PuO_2$ .....	- 60 -
II.2. Manipulation en milieu radioactif .....	- 61 -
II.3. Essais de mélange et mise en forme .....	- 62 -
II.4. Suivi dilatométrique du frittage .....	- 64 -
III. Influence du potentiel d'oxygène sur le frittage réactif de $UO_2 - 45\% PuO_2$ .....	- 74 -
III.1. Effet sur la composition chimique .....	- 74 -
III.2. Effet sur la densité.....	- 79 -
III.3. Effet sur la microstructure .....	- 81 -
IV. SUBSTRATS DE $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$ POUR LES ETUDES DE DIFFUSION .....	- 83 -
IV.1. Protocole d'élaboration .....	- 83 -
IV.2. Caractérisation chimique.....	- 84 -
IV.2.1. Détermination du degré d'oxydation et des fractions molaires .....	- 86 -
IV.2.2. Exploitation des spectres EXAFS .....	- 89 -

## CHAPITRE III

<b>ETUDE DE L'AUTODIFFUSION DU <math>^{242}Pu</math> DANS <math>U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}</math></b> .....	<b>- 93 -</b>
I. PREPARATION DES SUBSTRATS POUR LES ESSAIS D'AUTODIFFUSION .....	- 95 -
I.1. Préparation et caractérisation des substrats de $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$ .....	- 95 -
I.2. Réalisation des dépôts minces de $^{242}Pu$ .....	- 98 -
I.3. Recuits de diffusion .....	- 98 -
I.4. Mise en place des échantillons pour l'analyse SIMS.....	- 101 -

II. QUALIFICATION DE L'ANALYSE SIMS SUR UN OXYDE MIXTE $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$ DE REFERENCE .....	- 102 -
II.1. Généralités .....	- 102 -
II.2. Détermination des conditions d'analyse SIMS .....	- 104 -
II.3. Validation des conditions d'analyse SIMS .....	- 110 -
III. DETERMINATION DES COEFFICIENTS D'AUTODIFFUSION .....	- 112 -
III.1. Analyse des profils de diffusion .....	- 112 -
III.1.1. Caractéristiques de la couche mince de $^{242}Pu$ .....	- 112 -
III.1.2. Etude des profils de diffusion .....	- 114 -
III.2. Modélisation des profils d'autodiffusion .....	- 119 -
III.3. Analyse des résultats .....	- 123 -
III.3.1. Coefficients d'autodiffusion du Pu dans l'oxyde mixte $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$ .....	- 123 -
III.3.2. Energie d'activation et facteur préexponentiel .....	- 124 -
III.3.3. Comparaison à la littérature .....	- 126 -
III.4. Conclusions et perspectives .....	- 129 -

## CHAPITRE IV

### ETUDE DE L'INTERDIFFUSION U-Pu DANS LE SYSTEME $UO_2 - U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$ .....

I. ESSAIS D'INTERDIFFUSION .....	- 133 -
I.1. Préparation des couples d'interdiffusion .....	- 133 -
I.1.1. Elaboration des substrats de $UO_2$ .....	- 133 -
I.1.2. Elaboration des substrats de $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$ .....	- 133 -
I.1.3. Préparation des surfaces .....	- 134 -
I.2. Recuits d'interdiffusion .....	- 135 -
I.3. Caractérisation des couples d'interdiffusion .....	- 136 -
I.3.1. Préparation .....	- 136 -
I.3.2. Caractérisation par microscopie optique .....	- 137 -
I.3.3. Caractérisation par spectroscopie d'absorption des rayons X .....	- 139 -
I.3.3.1. Matériaux $UO_2$ .....	- 139 -
I.3.3.2. Matériaux $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$ .....	- 142 -
I.3.3.3. Conclusion .....	- 148 -
I.3.4. Analyse des profils par microsonde électronique .....	- 149 -
II. MODELISATION DES PROFILS D'INTERDIFFUSION .....	- 154 -

II.1. Calcul du profil d'interdiffusion en concentration molaire .....	- 154 -
II.2. Détermination de la fonction modélisant les profils d'interdiffusion.....	- 156 -
II.3. Méthodes de calcul .....	- 158 -
II.3.1. Méthode de Boltzmann-Matano .....	- 158 -
II.3.2. Méthode de den Broeder.....	- 159 -
II.3.3. Méthode de Hall .....	- 161 -
III. DETERMINATION DES COEFFICIENTS D'INTERDIFFUSION VOLUMIQUE.....	- 162 -
III.1. Effet de la concentration en plutonium .....	- 162 -
III.2. Effet de la température sur le coefficient d'interdiffusion volumique .....	- 169 -
<b>CONCLUSION.....</b>	<b>- 175 -</b>
<b>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>- 185 -</b>
<b>ANNEXES .....</b>	<b>- 197 -</b>
ANNEXE 1 : TECHNIQUES EXPERIMENTALES .....	- 199 -
I. Méthodologie et matériel mis en œuvre.....	- 199 -
I.1. Mélangeur et broyage.....	- 199 -
I.2. Presse et mise en forme.....	- 199 -
I.3. Four de frittage.....	- 199 -
II. Techniques de caractérisation.....	- 201 -
II.1. Détermination de la compacité des échantillons .....	- 201 -
II.2. Préparation céramographique .....	- 201 -
II.3. Détermination de la taille des grains .....	- 203 -
II.4. Mesure de retrait au cours d'un cycle de frittage .....	- 204 -
II.5. Analyse par microsonde électronique et diffraction des rayons X.....	- 205 -
II.5.1. Procédure de décontamination des échantillons .....	- 205 -
II.5.2. Analyse à la microsonde électronique .....	- 205 -
II.5.3. Analyse par diffraction des rayons X .....	- 206 -
II.6. Spectroscopie d'absorption des rayons X.....	- 206 -
II.6.1. Principe .....	- 206 -
II.6.2. Préparation des échantillons .....	- 209 -
II.6.3. Réalisation des mesures .....	- 209 -
II.6.4. Traitement du signal XANES .....	- 210 -



II.6.5. Traitement du signal EXAFS .....	- 210 -
II.7. Microscopie confocale à champ étendu.....	- 210 -
II.7.1. Principe.....	- 210 -
II.7.2. Caractéristiques du capteur optique CHR .....	- 213 -
ANNEXE 2 : POUDRES MISES EN ŒUVRE .....	- 215 -
I. Poudre de UO <sub>2</sub> de référence TU2-792 .....	- 215 -
II. Poudre de UO <sub>2</sub> de référence CNV2005 .....	- 217 -
III. Poudre de PuO <sub>2</sub> de référence M401 .....	- 218 -
ANNEXE 3 : CORRECTION DES COORDONNEES DES POINTS DANS LE REPERE DE LA MICROSONDE ET DETERMINATION DE L'ANGLE ENTRE LE PROFIL D'ACQUISITION ET LE FRONT DE DIFFUSION .....	- 219 -
ANNEXE 4 : VALEURS DES VARIABLES D'AJUSTEMENT POUR MODELISER LES PROFILS D'INTERDIFFUSION .....	- 221 -
ANNEXE 5 : METHODES DE CALCUL DES COEFFICIENTS D'INTERDIFFUSION .....	- 223 -
I. Méthode de Boltzmann-Matano .....	- 223 -
I.1. Résolution analytique de la méthode de Boltzmann-Matano par la fonction modélisant les profils d'interdiffusion .....	- 224 -
I.1.1. Expression analytique de l'abscisse du plan de Matano .....	- 225 -
I.1.2. Expressions analytiques du coefficient d'interdiffusion.....	- 226 -
II. Méthode de den Broeder.....	- 229 -
ANNEXE 6 : CALCUL D'INCERTITUDES SUR LES FRACTIONS ATOMIQUES DE Pu .....	- 233 -
ANNEXE 7 : VALEURS DES COEFFICIENTS D'INTERDIFFUSION VOLUMIQUE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN Pu .....	- 235 -
ANNEXE 8 : VALEURS DES ENERGIES D'ACTIVATION ET DES FACTEURS PREEXPONENTIELS POUR L'INTERDIFFUSION U-Pu EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN Pu.....	- 241 -





## RESUME

Le procédé de fabrication envisagé pour les combustibles d'oxydes mixtes  $U_{1-y}Pu_yO_{2\pm x}$  des réacteurs de génération IV est emprunté à la métallurgie des poudres et repose donc principalement sur des phénomènes de transport de matière activés lors de l'étape de frittage. La détermination des coefficients de diffusion des espèces uranium et plutonium est essentielle à la compréhension et à la maîtrise de ces phénomènes de transport. Dans ce contexte, une méthodologie d'étude originale a été développée permettant d'approfondir les connaissances sur l'autodiffusion et l'interdiffusion des espèces métalliques uranifère et plutonifère dans l'oxyde mixte à 45%at. en plutonium ( $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$ ).

L'étude de l'élaboration de céramiques  $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$  par co-broyage d'un mélange de poudre  $UO_2 - 45\% PuO_2$  a montré la forte influence du potentiel d'oxygène de l'atmosphère de frittage sur la densité, la microstructure et la répartition du plutonium au sein de celle-ci. Des conditions de mise en forme et de traitement thermique optimisées permettant d'obtenir des céramiques denses et homogènes en plutonium (pré-requis pour les études de diffusion) ont ainsi été définies. Les analyses XAFS indiquent la présence d'amas de lacunes réparties de manière non-aléatoire pouvant former des clusters de type  $[Pu^{+III} - V_O^{\bullet\bullet} - Pu^{+III}]$ , sans exclure la présence d'interstitiels métalliques.

Les données cinétiques (coefficients de diffusion, énergie d'activation) propres à l'autodiffusion du plutonium en volume et aux joints de grains dans les céramiques  $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$  ont été déterminées dans le domaine de températures 1472 – 1697°C pour un potentiel d'oxygène égal à  $-395 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . L'étude a été réalisée en couplant la mise en œuvre d'une couche mince de  $^{242}\text{Pu}$  et la caractérisation par SIMS des profils de diffusion du plutonium au sein du substrat fritté. L'ensemble des résultats montre que la diffusion du plutonium se fait *via* un mécanisme de déplacement d'interstitiel et/ou de clusters, et est la même en volume et aux joints de grains.

De manière complémentaire, les phénomènes d'interdiffusion dans le système  $UO_2 - U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$  ont été étudiés dans l'intervalle de température 1494 – 1700°C en utilisant le même potentiel d'oxygène que pour les essais d'autodiffusion. Les coefficients d'interdiffusion en volume ont été identifiés par trois méthodes analytiques et numériques différentes à partir de la modélisation des profils d'interdiffusion. Les données cinétiques ainsi déterminées en fonction de la concentration en plutonium ont révélé qu'un minimum du coefficient d'interdiffusion était observé pour un écart à la stœchiométrie de  $-0,01$ . Cet extremum correspondrait à un changement de la nature des défauts majoritaires et donc à une modification des mécanismes de diffusion.

*Mots-clés* : Autodiffusion, Interdiffusion, Plutonium, Uranium, Oxyde mixte, SIMS, Frittage, Potentiel d'oxygène.

## ABSTRACT

The considered elaboration process for the  $U_{1-y}Pu_yO_{2\pm x}$  mixed oxides fuel of the generation IV nuclear reactors is borrowed from the powder metallurgy and thus is mainly based on matter transport phenomena activated during sintering. The determination of the uranium and plutonium diffusion coefficients is critical to understand and master well such transport phenomena. In this context, an original study methodology was developed, allowing improving the self-diffusion and the interdiffusion knowledge of the uranium and plutonium species in the mixed oxide containing 45 at. % of plutonium ( $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$ ).

The elaboration study of the ceramics  $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$  by co-grinding of the  $UO_2 - 45\% PuO_2$  powder mixing showed the strong influence of the oxygen potential within the sintering atmosphere on the density, the microstructure and the plutonium repartition inside of it. Optimised shaping and thermal treatment conditions aiming to dense with a homogeneous plutonium repartition ceramics (prerequisites for the diffusion studies) were thus defined. XAFS analyses reveal the presence of vacancy heaps non-randomly divided being able to form clusters of  $[Pu^{+III} - V_O^{\bullet\bullet} - Pu^{+III}]$ , without excluding the presence of metallic interstitials.

The kinetic data (*i.e.* diffusion coefficients, activation energy) proper to the volume and grain boundary self-diffusion of plutonium in the  $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$  ceramics were determined in the 1472 – 1697°C temperature range for an oxygen potential equal to  $-395 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . The study was carried out by coupling the deposit of a thin layer of  $^{242}\text{Pu}$  and the SIMS characterisation of the diffusion profiles of the plutonium inside the sintered substrates. Body of evidence demonstrated that the plutonium diffuses into the volume and the grain boundaries *via* an interstitials and/or a cluster mechanism.

Moreover, interdiffusion phenomena within the  $UO_2 - U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$  system were studied in the 1494 – 1700°C temperature range with a similar oxygen potential than for the self-diffusion study. The volume interdiffusion coefficients were obtained by three analytic and numeric methods from the modeling of the interdiffusion profiles. The kinetic data computed as a function of the plutonium concentration showed a minimum of the interdiffusion coefficient for a stoichiometric deviation of  $-0.01$ . This extremum would correspond to a change of the majority defect nature and thus to a modification of the diffusion mechanisms.

*Keywords* : Self-diffusion, Interdiffusion, Plutonium, Uranium, Mixed oxide, SIMS, Sintering, Oxygen potential.