



Comprendre le monde,
construire l'avenir®

PAUL SCHERRER INSTITUT



UNIVERSITE PARIS-SUD

ÉCOLE DOCTORALE : MIPEGE 534
Laboratory for Nuclear Materials

DISCIPLINE Chimie

RÉSUMÉ DE THÈSE

Atomic Scale Structural Modifications in Irradiated Nuclear Fuels

soutenue le 11/04/2014

par

Cyprian MIESZCZYNSKI

Modifications structurales à l'échelle atomique dans les
combustibles nucléaires irradiés

Résumé

La conjonction et l'analyse des résultats issus d'essais expérimentaux et de la modélisation des combustibles nucléaires irradiés sont nécessaires pour comprendre l'évolution de leur structure à l'échelle atomique. L'objectif principal de ce travail de thèse porte sur l'étude expérimentale à l'échelle atomique des changements micro-structuraux qui surviennent dans les grains de combustibles de dioxyde d'uranium (UO_2) dopés au sesquioxyde de chrome et dans des grains relativement plus grands par rapport aux grains du combustible standard. Il est par conséquent important de déterminer l'impact du chrome sur le comportement sous irradiation de produits de fission spécifiques (gaz nobles à la fois solubles et insolubles) sur l'évolution structurale de la matrice du combustible irradié. Une partie du travail de thèse concerne aussi les modifications structurelles à l'échelle atomique d'un combustible MOX $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ irradié pour comprendre les changements structurels du combustible à très haut taux de combustion. L'irradiation neutronique et les produits de fission générés influencent conjointement la structure du réseau cristallographique du dioxyde d'uranium. Par conséquent, afin de pouvoir prédire le comportement du combustible au niveau macroscopique, il devient très important de connaître les variations structurelles et le comportement des produits de fission au niveau nanoscopique et atomique. Le point clé est que les techniques modernes issues des microsondes à rayonnement synchrotron (la spectroscopie d'absorption de rayons X et de diffraction de rayons X), appliquées dans ce travail de thèse, ont la capacité de sonder expérimentalement les structures physico-chimiques de l'échelle nanoscopique à l'environnement atomique.

Abréviations:

EPMA	Microsonde Electronique de Castaing	TF	Transformée de Fourier
EXAFS	Absorption de Rayons X Etendu aux Structures Fines	XANES	Absorption de Rayons X Etendu aux Structures Fines
FDR	Fonction de Distribution Radiale	XAS	Spectroscopie d'Absorption de Rayons X
MEB	Microscope Electronique à Balayage	XRD	Diffraction de Rayons X
MET	Microscope Electronique à Transmission	XRF	Fluorescence de Rayons X

1 Introduction

Le combustible nucléaire le plus couramment utilisé dans les réacteurs nucléaires commerciaux est constitué de dioxyde d'uranium faiblement enrichi (en ^{235}U fissile). La fission de l' ^{235}U génère des fragments légers et lourds qui perturbent le réseau cristallin de la matrice du combustible. La performance globale du combustible est associée au rapport oxygène uranium (O/U) de la matrice avec un dioxyde d'uranium initial qui engendre la forme hyper-stœchiométrique UO_{2+x} avec x suivant l'oxydation associée au taux de combustion (également dénommé burn-up).

La performance du combustible standard UO_2 est essentiellement limitée par les phénomènes d'interaction pastille-gaine (IPG), de gonflement du combustible et par le relâchement des gaz de fission. Pour remédier à ces limitations, la tendance actuelle est de fabriquer des combustibles UO_2 avancés. Une stratégie appliquée en vue d'augmenter le taux de combustion consiste à diminuer la pression interne dans les crayons de combustible grâce à des pastilles d' UO_2 à gros grains. En effet dans ces combustibles, la cinétique de relâchement des gaz de fission (essentiellement Kr et Xe) diminue. Les études réalisées dans ce contexte montrent que l'une des options possibles pour augmenter la taille des grains des pastilles sans augmenter la température et le temps de frittage est l'addition de faibles quantités d'additifs. Par l'addition de certains dopants dans la poudre d' UO_2 (par exemple, TiO_2 , Nb_2O_5 , Cr_2O_3 , V_2O_5) la taille des grains et le libre parcours moyen de diffusion sont augmentés, tandis que la surface totale de zone de joints de grains est réduite. En particulier, le dopage de l' UO_2 avec le Cr_2O_3 a été l'objet de nombreuses études depuis une vingtaine d'années; études qui se sont concrétisées par la commercialisation de produits combustibles.

D'autre part le combustible MOX contient des plutoniums fissiles (^{239}Pu et ^{241}Pu) issus du plutonium produit par l'irradiation de l' UO_2 faiblement enrichi en réacteur à eau légère (REL), retraité puis mélangé avec de l' UO_2 pour sa réutilisation en REL. Par conséquent, le combustible MOX est à base d'un mélange d'oxydes d'uranium et de plutonium. En effet, l'irradiation du plutonium comme constituant fissile dans le combustible MOX et l'immobilisation conjointe des produits de fission radioactifs se révèle être l'option actuelle de 'disposition' du plutonium excédentaire.

Alors qu'un travail expérimental important par analyse EPMA, MEB et/ou MET a été réalisé dans le passé en ce qui concerne l'étude des changements structurels dans les matrices de combustible UO_2 ou MOX, l'application de l'analyse de micro-faisceaux synchrotron (μ -XRD et μ -XAS) pour étudier l' UO_2 irradié a été très limitée. Un frein à l'utilisation de ces techniques est relatif aux réglementations dans l'usage de matériaux de haute activité dans la recherche utilisant les installations de rayons X synchrotron. En conséquence, des méthodes spécifiques ont été développées pour la préparation d'échantillons à partir de combustibles irradiés.

Cette thèse présente une analyse approfondie et comparative des résultats de mesures μ -XRD et μ -XAS de combustibles UO_2 standard, dopé au sesquioxyde de chrome (Cr_2O_3) et du MOX, irradiés ou non. Elle présente également l'interprétation des résultats en regard des effets induits par le chrome en tant que dopant ainsi que par la présence de plusieurs produits de fission.

Les paramètres de maille de l' UO_2 et les paramètres de densité d'énergie de déformation élastique dans les matériaux irradiés ou non ont été mesurés et quantifiés. Les données de μ -XRD ont en outre permis l'évaluation de la taille des domaines cristallins et la formation de sous-grains à différentes positions au sein des pastilles de combustibles irradiés. On a également cherché à déterminer le paramètre de maille et l'environnement atomique local du chrome dans des précipités d'oxyde de chrome présents dans les pastilles de combustible non-irradié. La structure locale du Cr dans la matrice du combustible dopé et l'influence de l'irradiation (pour le burnup considéré) sur l'état du chrome dans la matrice de combustible ont été étudiées. Enfin, pour une comparaison du comportement des gaz de fission et du phénomène de résolution induite par l'irradiation dans l' UO_2 standard ou dopé, la dernière partie de ce travail propose une tentative d'analyse de l'environnement atomique du Kr dans ces combustibles irradiés. Le travail effectué par micro-faisceau XAS sur ce gaz de fission concerne la détermination des distances du Kr avec ses proches voisins, une estimation des densités atomiques des gaz de fission dans les agrégats et des pressions internes apparentes dans ces nano-phases de gaz inertes.

2 Expérimental

Dans cette étude, les analyses des matériaux de combustibles ont été réalisées par microscopie électronique (MEB et EPMA) et différentes techniques de spectroscopie de rayons X (XRF, XRD et XAS) utilisant le rayonnement du synchrotron avec un faisceau focalisé au micromètre.

2.1 Matériaux

Les matériaux non-irradiés et irradiés de cette étude sont de l'UO₂ standard, de l'UO₂ dopé au sesquioxyde de chrome, tous deux de qualité commerciale, et du combustible MOX (Pu,U)O₂ à 4,7% en poids de PuO₂. D'autres détails sont présentés dans le Tableau 1.

Tableau 1: Caractéristiques des échantillons étudiés

Spécimen	Type de combustible	Taux de combustion (MW d kg ⁻¹)	Taille de grain (µm)	²³⁵ U (%)	Cr (µg g ⁻¹)
1	Standard non-irradié	0	10	4,9	< 5
2	Standard irradié	39.3	10	4,9 ^b	< 5
3	Dopé non-irradié	0	48	4,8	1080
4	Dopé irradié	39.6	38 ^a	4,8 ^b	1080
5	MOX non-irradié	0	40	0,8	–
6	MOX irradié	60	30	0,8 ^b	–

^a Valeur indicative moyennée de la taille des grains mesurée au Laboratoire chaud du PSI selon la procédure ASTN-E-112, cette valeur ne représente pas la distribution de la taille des grains en fonction du rayon de la pastille.

^b Teneur initiale.

Le combustible dopé au sesquioxyde de chrome contient ~ 0,16 % en Cr₂O₃ (pour cent en poids) et a une taille de grains ~5 fois plus élevée que celle de l'UO₂ standard.

Le combustible (U,Pu)O₂ a été préparé par un procédé propre au Laboratoire chaud du PSI de gélification interne résultant en petites sphères de combustible. La taille de grain moyenne est de ~40 µm contrairement à celle du combustible commercial MOX MIMAS (mélange mère micronisé) irradié dans le monde entier (~10 µm).

Les matériaux combustibles ont été irradiés en centrales nucléaires suisses jusqu'au taux de combustion souhaité. Les mesures ont été effectuées sur des sous-échantillons préparés à partir de la région centrale (IC) et de la région de périphérie (IR) des pastilles irradiées.

2.2 Analyses par MEB et EPMA.

Les analyses MEB et EPMA ont été effectuées au moyen d'une unité blindée JEOL JXA-8500F à émission de champ et avec des spectromètres à longueur d'onde dispersive. L'analyse quantitative peut être faite avec un faisceau d'électrons à haute énergie de 0,1 μm de diamètre avec une résolution latérale de 1 μm .

Les mesures quantitatives par point ont été réalisées sur des particules et des précipités dans la matrice du combustible non-irradié ou irradié à plusieurs endroits. Les concentrations radiales qui ont été mesurées sont U, Cr, Al et O dans les combustibles non-irradiés et U, Cr, Al, Nd, Cs, Ba, Xe, Zr, Ru, Mo et O dans les spécimens irradiés.

2.3 Mesures par micro- XRF, XRD et XAS

Tous les travaux expérimentaux ont été effectués à la source de lumière suisse (SLS), l'installation du rayonnement synchrotron de l'Institut Paul Scherrer. La taille du faisceau de rayons X focalisé utilisé pour les mesures est comprise entre 1 et 4 μm^2 . Les méthodes expérimentales utilisées sont la μ -XRF, la μ -XRD et la μ -XAS. Les éléments de la matrice analysés dans les combustibles étaient l'uranium, le chrome et le krypton.

3 Résultats et discussion

3.1 Etude du paramètre de maille des combustibles non-irradiés

La Figure 1 présente les résultats des paramètres de maille des deux combustibles d' UO_2 non-irradiés (échantillon 1 et 3).

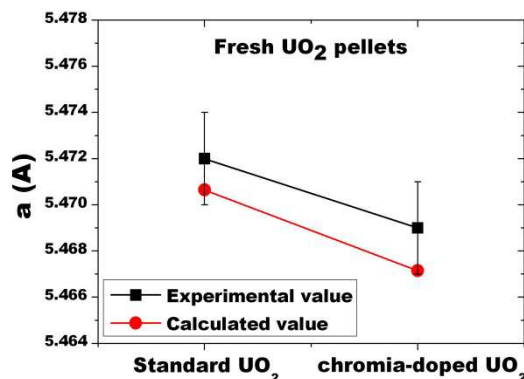


Figure 1: Comparaison des paramètres de maille expérimentaux des combustibles non-irradiés et de leurs valeurs calculées en utilisant l'équation empirique basée sur les rayons ioniques et la différence de charge entre le dopant (Cr^{3+}) et l'atome hôte (U^{4+}) dans la structure dans l' UO_2 . Les données sont présentées en utilisant des symboles et les lignes continues sont ajoutées pour guider l'œil.

Les paramètres de maille sont respectivement de 5.472 et 5.469 Å pour le standard et le dopé. Ces résultats mettent en évidence une légère contraction du réseau fluorite cubique par $\sim 3 \times 10^{-3}$ Å dans le combustible dopé. Pour le combustible MOX vierge (échantillon 5) le paramètre de maille mesuré est 5.454 Å, valeur proche de celle attendue en raison de l'incorporation de Pu dans la maille d'UO₂.

3.2 Analyse de précipités d'oxyde de chrome dans UO₂ dopé non-irradié

Comme déjà mentionné dans le Tableau 1 la teneur en Cr dans le combustible dopé analysé était ~ 1080 µg/g (soit 0,160% en poids de Cr₂O₃). La formation de précipités de Cr₂O₃ n'a pu être évitée en dépit de la température élevée et des conditions de frittage ajustées et appliquées dans le processus de production. Étant donné la relativement faible limite de solubilité de l'oxyde de chrome dans l'UO₂, il est reconnu que l'excès de Cr₂O₃ insoluble précipite toujours à partir de la solution solide pour créer des inclusions de phases secondaires dans la matrice d'UO₂. Une cartographie par EPMA est présentée sur la Figure 2. Caractérisé par imagerie aux rayons X le Cr, avec ses zones intenses (Fig. 2a), se révèle clairement être sous la forme de précipités. Nous avons analysé, en utilisant l'EPMA, dix gros précipités d'oxyde de chrome (≥ 2 µm) répartis à différents endroits de l'échantillon. Dans tous les cas, la composition se révèle être proche de Cr₂O₃, avec une fraction d'Al₂O₃ provenant du lubrifiant utilisé lors de la fabrication.

Les particules d'oxyde de chrome dans l'échantillon de combustible dopé non-irradié ont également été mesurées par µ-XRD. La Figure 2b présente l'intégration 1-D de l'image de Laue (non représentée). À titre de comparaison, un spectre de diffraction des rayons X micro-faisceau d'un échantillon standard UO₂ est également inclus dans la Fig. 2b. L'encart dans la Figure 2b montre le profil de la ligne de Cr₂O₃ (110) du pic de diffraction. À partir du résidu, les signaux des échantillons standards et dopés en sesquioxyde de chrome sont extraits.

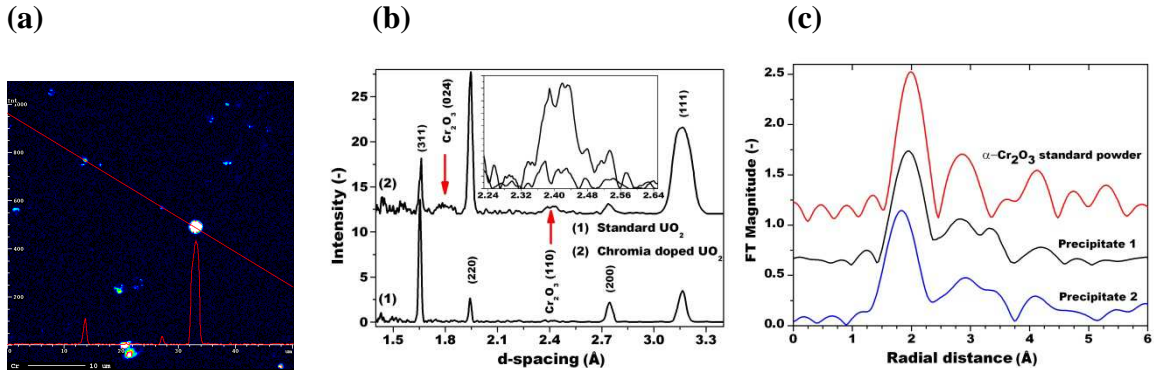


Figure 2: (a) Exemple d'une analyse du Cr d'un précipité par EPMA mesuré à partir de l'échantillon 3. (b) Intégration 1D de l'image diffraction (Laue) des rayons X montrant plusieurs lignes de diffraction pour l' UO_2 dopé. A titre de comparaison, un spectre μ -XRD de l'échantillon standard UO_2 est également inclus dans la figure. (c) Comparaison de la transformée de Fourier de l'EXAFS du seuil K du Cr pour la poudre de α - Cr_2O_3 (référence) et deux précipités de chrome analysés dans l'échantillon de combustible dopé.

Tous les pics intenses des échantillons d' UO_2 standard et dopé peuvent être attribués à une structure fluorite cubique (groupe spatial $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, no. 225) de dioxyde d'uranium. Cependant, deux pics faible intensité (repérés par des flèches à 1,8 et 2,4 Å le long de l'axe x sur la Figure 2b) sont observés pour l'échantillon dopé au sesquioxyde de chrome; ces pics ne sont pas détectés sur l' UO_2 standard. Ils ne correspondent pas à des pics mineurs d' UO_2 ; ils correspondent cependant à la phase de sesquioxyde de chrome. Cette supposition est tout à fait raisonnable puisque les précipités de Cr sont également observés par EPMA sur cet échantillon.

La structure cristalline de Cr_2O_3 est de type de corindon (groupe d'espace $\text{R}\bar{3}\text{c}$, no. 167) et la cellule unitaire hexagonale compacte à température ambiante est donnée par $c_{\text{H}}/a_{\text{H}} = 2,740$. Ici, c_{H} désigne la hauteur de la cellule et a_{H} représente la longueur des côtés de base. Les résultats montrent que ces pics sont en effet originaires de phases polycristallines de Cr_2O_3 , présentant des lignes de diffraction bien résolues: (024) et (110) correspondant aux distances interplanaires (d) de 1,79 et 2,42 Å, respectivement, déterminées avec une précision de $\pm 0,01$ Å. En utilisant la relation pour la structure hexagonale, les paramètres de réseau des particules de sesquioxyde de chrome sont estimés à: $a_{\text{H}} = 4,84$ Å et $c_{\text{H}} = 13,72$ Å. Ces valeurs semblent être quelque peu différentes par rapport à celles reportées dans la littérature pour α - Cr_2O_3 qui sont de $a_{\text{H}} = 4,95$ Å et $c_{\text{H}} = 13,58$ Å pour la cellule standard. La légère différence entre les valeurs peut être

attribuée au niveau de cristallisation des précipités dans le cristal d'UO₂. Il convient également de mentionner que la largeur des deux lignes (024) et (110) des particules de Cr₂O₃ dans le combustible est supérieure à celles ayant été mesurées à partir de l'échantillon de haute pureté de la poudre Cr₂O₃ de référence. Puisque cette largeur élevée est la signature en μ -XRD de précipités fins de Cr₂O₃ dans un état imparfait, on peut conclure sur la présence de défauts dans les précipités de Cr₂O₃ dans l'échantillon étudié. L'environnement atomique local du Cr a également été analysé dans ces particules de phases secondaires en utilisant la technique micro-XAS. Dans la Figure 2c, les transformées de Fourier (TF) de l'EXAFS au K-seuil du Cr enregistrée pour la poudre α -Cr₂O₃ de référence et de précipités d'oxyde de chrome analysés dans l'échantillon de combustible UO₂ dopé, sont présentées. En ce qui concerne l'environnement atomique du Cr, on observe que qualitativement il n'y a pas de différence majeure d'un précipité à l'autre, mais qu'ils diffèrent tous distinctement de la phase de α -Cr₂O₃ pure. Les TF des signaux EXAFS du Cr présentent clairement des différences à bien des égards, ce qui suggère qu'il a des changements structurels notables dans la sphère de coordination du Cr. Les précipités formés dans l'UO₂, présentent des différences quantifiables de longueur de liaison Cr-O et Cr—Cr, de nombre de coordination et de fonction de distribution radiale en comparaison des valeurs de l' α -Cr₂O₃. Dans les précipités de Cr₂O₃, l'analyse EXAFS a révélé que les deux premières couches de coordination Cr-O sont remplies avec environ 4 voisins d'oxygène à une distance moyenne de $1,90 \pm 0,02$ Å, ce qui correspond au sesquioxyde de chrome. Cela diffère de la configuration de la liaison Cr dans le Cr₂O₃ standard et cristallin (six atomes d'oxygène en symétrie octaédrique à une distance moyenne de 1,99 Å). En ce qui concerne la corrélation métal-métal, la plus courte distance Cr-Cr de 2,72 Å, mesurée à partir de particules de chrome, est notamment plus longue que la distance Cr-Cr de 2,64 Å déterminée pour le α -Cr₂O₃ standard. Une explication possible, pour tenir compte de toutes ces observations, est que la taille apparente de ces cristallites de Cr₂O₃, s'accroît lors du refroidissement pour créer des inclusions de phases secondaires et se présentent comme des précipités dans les pastilles d'UO₂ dopé au sesquioxyde de chrome. Les valeurs de σ^2 (facteur de Debye-Waller) de toutes les paires atomiques sont sensiblement plus élevées par rapport à celles de l' α -Cr₂O₃, ce qui implique un désordre structurel et des distorsions dans les précipités

d'oxyde de chrome, comme également suggéré par l'analyse μ -XRD. Ces résultats peuvent être expliqués comme étant en partie dus à l'effet de la taille des particules Cr_2O_3 , probablement avec des tailles de cristallites nanoscopiques, nucléées par le refroidissement de la solution solide en excès et créant, par inclusion, des phases de sesquioxyde de chrome dans le combustible UO_2 dopé.

3.3 Etude des paramètres de réseau des combustibles irradiés

D'une manière similaire aux lignes de diffraction des pastilles de UO_2 non-irradiées, les lignes de diffraction mesurées pour les combustibles irradiés sont analysées en détail. Les échantillons examinés sont l'échantillon 2 (IC et IR), l'échantillon 4 (IC et IR) et l'échantillon 6 (IC et IR). Les valeurs expérimentales et calculées du paramètre de maille sont présentées dans le Tableau 2 et représentées graphiquement dans la Figure 3.

Tableau 2: Paramètres de réseau cristallin expérimentaux et calculés pour les échantillons de combustibles dopés ou non à l'oxyde de chrome (non-irradié et irradié) et MOX. Les valeurs de calcul pour le combustible irradié sont à considérer avec précaution compte tenu des effets du Cs, Xe, Rb et Kr.

Spécimens/région	Paramètre cristallin		
	Valeur expérimentale ($\pm 2.0 \times 10^{-3}$) (Å)	Valeur calculée (Å)	
UOx standard	non- irradié	5,472	5,47065
	irradié centre	5,482	5,47449
	irradié rim	5,483	5,47567
UOx dopé	non-irradié	5,469	5,46715
	irradié centre	5,482	5,47099
	irradié rim	5,485	5,47217
MOX	non-irradié	5,454	5,468
	irradié centre	5,487	5,469
	irradié rim	5,456	5,468

Sous irradiation, la constante de réseau moyenne du combustible standard UO_2 , augmente jusqu'à 5.483 Å ce qui est très proche de la constante de réseau de l'échantillon dopé irradié: 5.485 Å avec une précision de $\sim 0,03\%$. Par rapport à la valeur de UO_2 non irradié, la différence des paramètres de réseau est significative et environ égale à 12×10^{-3} Å ($\sim 0,22\%$ de la valeur moyenne) pour les deux combustibles dopé ou non-dopé irradiés. Les modifications structurelles du réseau et le changement de paramètre de maille dans ces deux matériaux (UO_2 dopé et non-dopé) sont similaires. Les différences observées

dans les paramètres de maille sont associées, à l'échelle atomique, aux modifications de structure d' UO_2 causées par les effets d'irradiation.

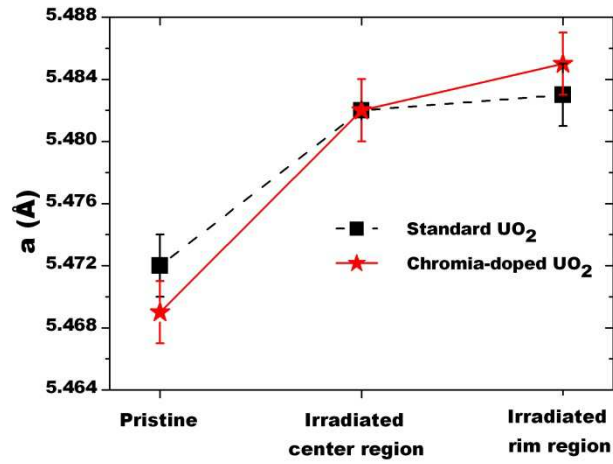


Figure 3: Paramètres de maille des combustibles non-irradiés et irradiés en fonction du taux de combustion qui augmente de gauche à droite; les lignes reliant les points de données sont ajoutées pour guider l'œil.

Sous irradiation, ces combustibles ont subi un certain nombre de changements de micro-structure et de composition en fonction du taux de combustion local et de la température dans le combustible. Ici nous nous sommes intéressés principalement aux changements les plus susceptibles d'influencer les structures du réseau. Dans l'analyse, nous avons considéré principalement les substitutions de cations isovalents et aliovalents des produits de fission en solution solide avec les cations U^{4+} dans la matrice hôte d' UO_2 .

L'analyse montre que les écarts maxima entre la constante de réseau de l' UO_2 non-irradié et irradié, respectivement, pour le centre et les régions de la périphérie de la pastille de combustible, sont seulement de $3,5 \times 10^{-3} \text{ \AA}$ et $4,7 \times 10^{-3} \text{ \AA}$ (sans Kr + Xe), et, de $\sim 3,8 \times 10^{-3} \text{ \AA}$ et $\sim 5,0 \times 10^{-3} \text{ \AA}$ (avec Kr + Xe) pour le combustible dopé. Ces dernières valeurs sont estimées d'une manière conservatrice, compte tenu de petites quantités solubles de Xe ($r: 2,2 \text{ \AA}$) et de Kr ($r: 2,0 \text{ \AA}$), par exemple 0,01 % en poids. Tous ces résultats indiquent que des quantités importantes de produits de fission peuvent être accommodées sans modification importante du réseau. Cependant, le changement prévu de maille du réseau UO_2 dans les combustibles irradiés en raison de la présence successive de produits de fission solubles est faible (de l'ordre de $1-3 \times 10^{-3} \text{ \AA}$ jusqu'à $5 \times 10^{-3} \text{ \AA}$ d'une manière conservatrice), et ne peut être utilisé seule pour expliquer l'accroissement de la constante de réseau de $12 \times 10^{-3} \text{ \AA}$ mesurée. En fait, de fortes concentrations de défauts ponctuels et

de défauts étendus dus aux gaz de fission coexistent dans UO_2 à haut taux de combustion, ce qui augmente ainsi le réseau cristallin comme observé.

Le paramètre de maille du combustible MOX non-irradié est sensiblement plus petit que celui calculé et mesuré pour le combustible UOx , ceci étant dû au rayon de Pu^{4+} , plus petit que U^{4+} . Les variations du paramètre avec la position dans le combustible irradié sont repris dans le Tableau 2.

3.4 Tension critique et polygonisation du combustible dans l' UO_2 irradié standard et dopé

Comme la $\mu\text{-XRD}$ permet d'examiner des zones de taille microscopique, elle est des plus appropriée pour l'analyse des tensions uniformes et non-uniformes de grains spécifiques dans le combustible irradié. La Figure 4 (a&b) montre les résultats de l'analyse de la tension des combustibles irradiés standard ou dopé au sesquioxyde de chrome.

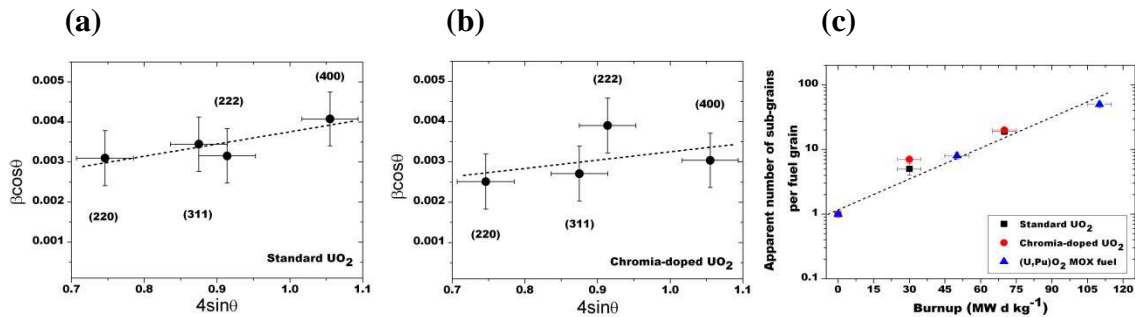


Figure 4: Graphique de Williamson-Hall pour déterminer la valeur ϵ_{nu} dans les grains de combustibles irradiés pour: (a) UO_2 standard, (b) UO_2 dopé. (c) nombre apparent de sous-grains par grains de combustible en fonction du taux de combustion pour les combustibles irradiés. La ligne en pointillé est ajoutée pour guider l'oeil.

La pente de la courbe dans la Fig. 4b donne la micro-dilatation $\epsilon_{\text{nu}} = 2,1 \times 10^{-3}$ pour l'échantillon dopé. La dilatation uniforme du cristal ϵ_c se trouve être d'environ $3,0 \times 10^{-3}$. Celle-ci peut à son tour entraîner une énergie de déformation accumulée d' $U = 6,4 \text{ MJ m}^{-3}$ pour le combustible dopé. Suite à une analyse similaire pour UO_2 standard (échantillon 2, IC), on obtient environ une valeur de $U = 7,1 \text{ MJ m}^{-3}$. Ces grandeurs de tension sont déjà au-delà de la limite de polygonisation du combustible et la formation de sous-grains dans les combustibles irradiés en est la conséquence. Ainsi, le nombre apparent moyen de sous-grains par grain de combustible a été évalué. Ces résultats sont représentés graphiquement dans la Figure 4c. Les résultats montrent une tendance générale: la

polygonisation augmente avec le taux de combustion local. Alors que la polygonisation n'est pas observée dans le combustible non-irradié, elle devient d'autant plus forte que le taux de combustion local augmente. Cependant, un autre facteur important est la température du combustible. Une température élevée, au centre du combustible, peut être responsable d'un effet de 'cicatrisation' qui répare la structure cristalline. Lorsque la tension est suffisamment grande, les grains font l'objet de polygonisation avec des dislocations aléatoires pour réorganiser le grain en réduisant l'énergie de déformation.

3.5 Environnement atomique du Cr en UO_x dopé irradié et non-irradié.

Avant de discuter des résultats quantitatifs d'EXAFS, il est opportun de mentionner quelques points pertinents en vue de l'analyse des données. Comme la structure de l'UO₂ dopé au Cr ne peut être obtenue directement à partir d'un spectre XAS mesuré, des structures modèles doivent être présumées. La fonction de distribution radiale (FDR) simulée correspondant au spectre doit être calculée avec détermination des modèles qui s'adaptent pour le mieux aux données. Dans ce qui suit, nous décrivons d'abord les résultats EXAFS expérimentaux sur le seuil L₃ de l'uranium. Elle est suivie par une comparaison entre les échantillons non-irradiés et irradiés des résultats expérimentaux enregistrés pour le seuil K du Cr, et l'analyse FEFF considérant un comportement de substitution cationique de chrome dans l'UO₂. L'objectif était d'évaluer le nombre et la nature des voisins les plus proches du Cr nécessaires pour reproduire au moins la forme générale du spectre FDR expérimental au seuil K du Cr. Pour le modèle de substitution de l'uranium par le chrome, l'utilisation du seuil L₃ de l'U permet l'analyse FEFF plus simple pour le seuil K du Cr. Cette analyse a fourni la plupart des paramètres pour les cartes de contrôle nécessaires dans le fichier d'entrée de FEFF pour générer pour la structure cristalline du dioxyde d'uranium les estimations quantitatives du seuil K du Cr.

3.5.1 EXAFS de l'uranium au seuil L₃

La Figure 5 présente le spectre EXAFS du seuil L₃ de l'uranium mesuré à partir de l'UO₂ irradié et sa simulation en utilisant le programme FEFF. La première dérivé du spectre, utilisée pour évaluer la position de l'énergie du seuil, révèle une valeur E_0 de 17170 ± 1 eV, elle est conforme aux données publiées pour l'état d'oxydation 4+ de l'U.

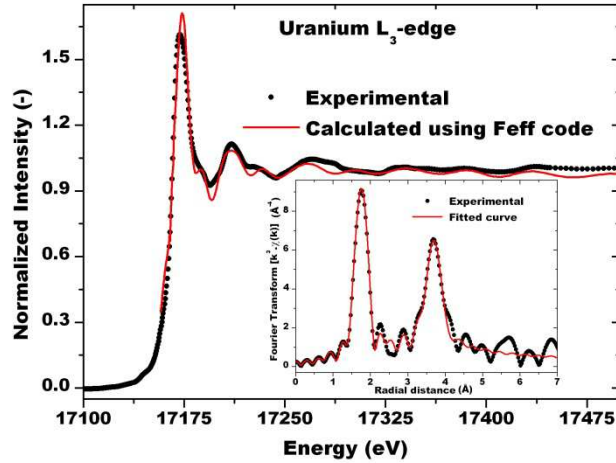


Figure 5: Spectre d'absorption du seuil L_3 de l'uranium mesuré à partir de l' UO_2 irradié corrigé du bruit de fond normalisée. Le spectre est calculé avec FEFF sur la base des paramètres structuraux dérivés de spectres EXAFS adaptés. Dans le médaillon, les modules des fonctions TF-EXAFS pondérées en k^3 sont présentés (non corrigées du déphasage). Les spectres tracés en pointillé et les courbes pleines sont respectivement expérimentaux et modélisés. La fenêtre de calcul est comprise entre 1,2 et 5,2 Å.

Pour une analyse quantitative de l'EXAFS expérimental, la procédure d'ajustement a été adoptée. Le FDR résultante est présentée en encart sur la Figure 5. Une bonne corrélation peut être observée entre les spectres expérimentaux et calculés. Les analyses FEFF s'adaptent aux TF- EXAFS. Elles révèlent la présence de rétrodiffusion pour des distances U-O de $2,36 \pm 0,03$ Å, U – U de $3,83 \pm 0,02$ Å et U – O de $4,41 \pm 0,03$ Å correspondant aux trois premiers trajets de diffusion simple. Les nombres de voisin de l'U absorbeur sont d'environ 8, 11 et 24 avec des facteurs de DW de $(4 \pm 1) \times 10^{-3}$, $(6 \pm 2) \times 10^{-3}$ et $(13 \pm 2) \times 10^{-3} \text{ Å}^{-2}$ respectivement, pour ces couches. Il ressort de nos résultats que la faible teneur en chrome dans les grains d' UO_2 dopé ne produit pas de signal EXAFS pour les paires U – Cr, l'uranium étant l'atome absorbeur, en raison de très faibles activités de rétrodiffusion à partir d'atomes dopants. Au contraire, l'étude EXAFS au seuil du chrome de l' UO_2 dopé est en mesure de fournir la signature de la couche de la coordination Cr - U comme discuté dans la section suivante.

3.5.2 EXAFS du Cr au seuil K

Les données expérimentales des seuils d'absorption K du Cr, et les fonctions $\chi(k)$ et FDR extraites des oscillations EXAFS de combustibles non-irradiés et irradiés sont présentées sur la Figure 6. Le profil et la position des seuils, XANES, l'EXAFS et les courbes d'amplitude TF sont similaires pour les deux échantillons examinés. Ces résultats

démontrent que l'environnement du chrome est analogue dans les deux échantillons et qu'aucun changement majeur n'a lieu dans la structure locale du Cr lors de l'irradiation, du moins pour un taux de combustion moyen des pastilles de combustible de $\sim 40 \text{ MW d kg}^{-1}$.

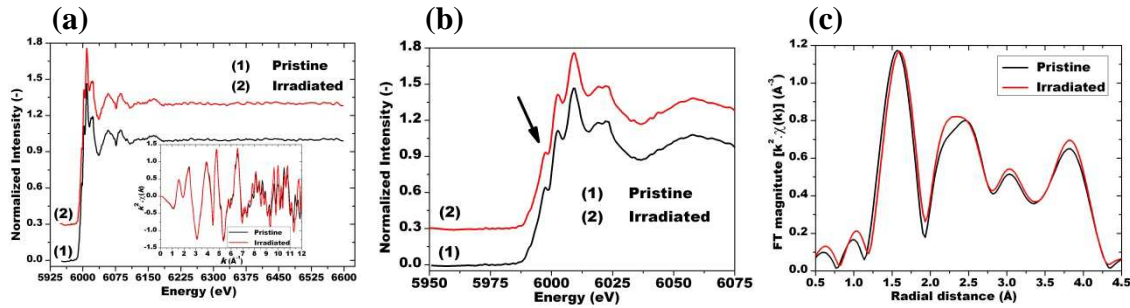


Figure 6: (a) Spectres d'absorption des rayons X, corrigés du bruit de fond et normalisés, enregistrés au seuil K du Cr pour des combustibles UO_2 dopé non-irradiés et irradiés. Les spectres sont décalés verticalement pour plus de clarté. L'encart montre les oscillations EXAFS pondérées en k^2 en chevauchement pour les deux échantillons. (b) Le zoom de la partie XANES est comparé pour les deux échantillons. Le pré-pic discuté dans le texte est marqué par une flèche. (c) Résultats de TF-EXAFS (sans correction de déphasage) effectués dans la région de vecteur d'onde $2,0 - 9,5 \text{ \AA}^{-1}$.

L'énergie du seuil d'absorption du Cr est de $E_0 = 6000,5 \pm 1,0 \text{ eV}$ dans les échantillons. Ce spectre indique que l'état apparent d'oxydation du Cr dans l' UO_2 dopé est $3+$. Cependant, un épaulement à 5996 eV (maximum) est à noter dans la région XANES (Fig. 6b, marqué par une flèche). L'origine de cette structure supplémentaire est encore inconnue. Sur la base de la littérature elle pourrait être attribuée à du Cr^{2+} , cependant la transition de symétrie $1s \rightarrow 4s$ est interdite. Dans la suite, une analyse EXAFS du seuil K de Cr pour les environnements locaux du chrome dans la matrice UO_2 est discutée.

Les courbes d'amplitude TF présentée sur la Figure 6c montrent qu'il existe plusieurs couches de coordination des voisins du chrome. Toutefois, les contributions des couches individuelles autour du Cr ne sont pas faciles à résoudre à l'exception de la première (Fig. 6c). Pour l'affectation des différents voisins du Cr, la fonction de distribution radiale pour l'échantillon d' UO_2 dopé non-irradié a été analysée. Les enveloppes d'amplitude théoriques et des fonctions de phase ont été obtenues par des simulations FEFF basées sur le modèle de structure de l' UO_2 de référence substitué au Cr, comme indiqué précédemment. L'affectation de caractères distincts sur la TF à $2,4 \text{ \AA}$ (voir Fig. 6c) exige une contribution Cr - Cr ce qui ne peut être négligée dans l'ajustement de la courbe a priori. Nous n'avons pas d'explication simple pour ce faible signal du Cr dans les données

de TF du Cr analysées. Nous émettons l'hypothèse qu'il reflète les contributions de quelques nanoparticules de Cr_2O_3 non dissoutes dans l' UO_2 dopé comme déjà confirmé par la cartographie EPMA du combustible non-irradié (voir les sections précédentes). Dans cette perspective, des combinaisons linéaires ont été testées sur les TF des spectres EXAFS du Cr, en utilisant les chemins de diffusion calculés par FEFF pour l' UO_2 substitué au Cr et pour la référence de $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$. Les distances moyennes Cr–O et Cr – U déterminées dans UO_2 dopé sont $2,02 \pm 0,03 \text{ \AA}$ et $3,75 \pm 0,04 \text{ \AA}$, respectivement, avec pour nombre de voisins $6,0 \pm 0,5$ et $11,0 \pm 1,0$. Ce résultat signifie que des distorsions locales de réseau s'installent autour du Cr dues aux grandes variations de longueur de la liaison allant de 0,1 à 0,3 \AA en fonction de la proximité du Cr avec les atomes d'oxygène et d'uranium à des distances inférieures à celles prévues. Il faut noter que les valeurs idéales des plus proches distances cristallographiques U–O et U – U dans le dioxyde d'uranium sont respectivement de 2,36 et 3,86 \AA . La diminution de la coordination ainsi que des distances Cr–O et Cr – U dans l' UO_2 dopé peuvent être expliquées par les effets de compensation de charge résultant de l'incorporation de Cr^{3+} sur les sites d' U^{4+} et par la différence de taille des cations.

Un procédé de filtrage de Fourier a également été appliqué pour analyser la première couche d'oxygène, le voisin le plus proche du Cr, dans la matrice d' UO_2 non irradiée et irradiée afin de déterminer la moyenne des longueurs de liaison et les nombres de coordination autour des atomes de chrome. Les résultats montrent que le Cr dissous dans UO_2 non-irradié est entouré par $6,2 \pm 0,5$ atomes d'oxygène à une distance moyenne de $2,02 \pm 0,02 \text{ \AA}$ ce qui est proche du nombre de coordination du Cr: $6,0 \pm 0,5$ et de la longueur moyenne de liaison Cr–O : $2,05 \pm 0,02 \text{ \AA}$ dans le UO_2 dopé irradié. Ces résultats sont la preuve expérimentale directe que l'incorporation du Cr^{3+} dans les sites d' U^{4+} perturbe à la fois les systèmes cation-anion et cation-cation dans le réseau d' UO_2 et que nos résultats fournissent des informations à l'échelle atomique quantitative de ces processus. Il semble que pour 0,160 % en poids d'oxyde de chrome dans UO_2 , le désordre atomique autour du Cr généré par le dopage est important, comme en témoigne la réduction du nombre de coordination et la distance interatomique entre Cr et les atomes d'oxygène les plus proches. Ce désordre atomique n'est pas modifié par l'irradiation (pour le taux de combustion étudié ici).

3.6 Résultats d'analyse du krypton.

Les spectres d'absorption du krypton ont été enregistrés pour les deux échantillons irradiés: UO_2 et UO_2 dopé. Les transformées de Fourier des signaux EXAFS ont révélé les positions des atomes voisins les plus proches: $\sim 3,66 \text{ \AA}$ (UO_2) et $\sim 3,59 \text{ \AA}$ (UO_2 dopé). L'analyse de la densité de Kr pour la structure cubique à faces centrées est fondée sur la présence de Xe seulement autour du Kr. Le rapport atomique Xe/Kr, correspondant à celui déduit de la littérature pour le taux de combustion des combustibles étudiés, est de ~ 10 . Pour cette structure et les distances Kr–Xe mesurées, les densités atomiques de ~ 28.8 and ~ 30.6 atomes nm^{-3} sont respectivement déduites.

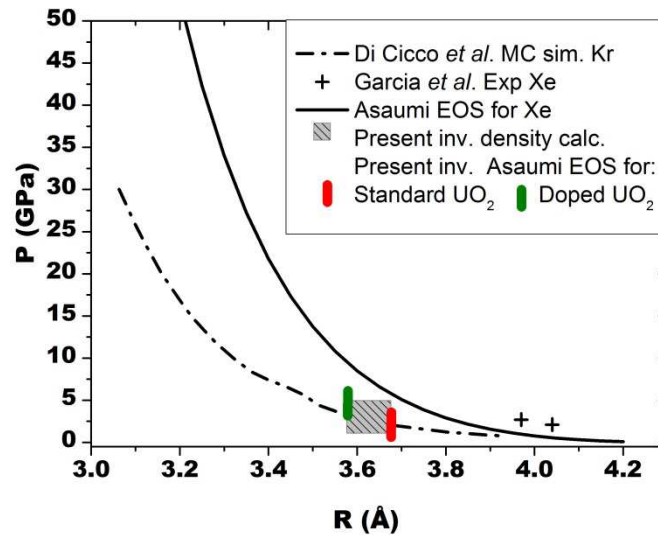


Figure 7: Pression apparente en fonction de la distance entre atomes de gaz inertes.

Sur la base d'études précédentes rapportées dans la littérature portant sur le Xe et le Kr, et les estimations des densités en nombre d'atomes par unité de volume des combustibles UO_2 et UO_2 dopé irradiés, les pressions internes des gaz peuvent être comparées avec les résultats des calculs de pression internes obtenus en utilisant l'équation d'état de type Birch-Murnaghan. Ce résultat peut être expliqué comme une conséquence de la plus grande quantité d'atomes de Xe et de Kr retenus dans le combustible dopé par rapport au combustible standard. Les résultats obtenus sont également présentés et comparés (sur la Figure 7) avec les calculs théoriques de la littérature pour des cristaux de Xe et de Kr purs et avec des données expérimentales d'échantillons UO_2 implantés au xénon. Les résultats

indiqueraient une densité de gaz rare légèrement plus élevée (ainsi que de la pression) dans le cas du combustible dopé.

Il ne serait pas exact de dire que la pression mesurée provient exclusivement de bulles de tailles micrométriques que l'on détecte par EPMA (limite de résolution). En raison de la préparation de l'échantillon et de la taille des particules analysées de l'ordre de 10 μm , une partie des gaz de fission a été libérée. Les phases analysées sont celles d'agrégats et de nano-bulles intactes restées dans les échantillons ultra-minces après préparation. Le signal XAFS mesuré implique la proximité des atomes de Kr et de Xe. S'ils ne sont pas dans des bulles de plusieurs μm de taille, ils doivent être soit quasi dissouts dans la masse (mais le voisin détecté est le Xe) soit en agrégats de taille nanoscopique à haute densité et pression.

4 Conclusions

Cette thèse se focalise sur l'étude des modifications structurales à l'échelle nanoscopique et atomique de matériaux de combustible nucléaire avant et après irradiation. L'étude expérimentale a été réalisée pour un ensemble de combustibles UO_2 standard, UO_2 dopé au Cr_2O_3 et de combustible MOX (U,Pu) O_2 non irradiés et irradiés dans des réacteurs nucléaires en Suisse. L'un des principaux objectifs de ce travail était d'étudier l'environnement à l'échelle atomique du chrome comme dopant dans des pastilles de combustible UO_2 dopé au chrome non-irradié et l'influence de l'irradiation sur le chrome dans les combustibles irradiés. Sur la base de la bibliographie, il est apparu que le mécanisme de base de l'incorporation du chrome dans le réseau UO_2 reste encore difficile à cerner malgré les nombreux travaux déjà réalisés. D'autre part la structure à l'échelle atomique du chrome n'est pas connue dans les combustibles irradiés dopés au sesquioxyde de chrome. Beaucoup de questions demeurent quant à la nature et la configuration des défauts de structure formés lors de l'irradiation des combustibles dopés au chrome et le rôle du chrome sur l'évolution structurale du combustible ainsi que sur la nucléation et la croissance des phases de gaz de fission ; questions qui sont essentielles vis à vis de l'évaluation des performances du combustible dopé en service. La compréhension de ces phénomènes passe par l'analyse du développement structurel à l'échelle atomique dans les combustibles sous irradiation. Pour cette raison, une série

d'analyses par micro-sonde à rayons X synchrotron et la modélisation des données expérimentales ont été effectuées. Les principaux résultats et leur interprétation sont résumés ci-dessous :

- L'évolution du paramètre de maille UO_2 a été analysée pour tous les échantillons de combustibles irradiés et non-irradiés. Les valeurs des paramètres de maille mesurées ont été comparées avec celles prédites par la théorie. Dans l'analyse des données, le rôle du Cr en tant que dopant et l'impact de plusieurs produits de fission résultant des effets d'irradiation ont été examinés. Les tendances observées sont que, dans l' UO_2 non-irradiée le paramètre de réseau diminue légèrement en raison du dopage au Cr_2O_3 , il augmente cependant dans les matériaux irradiés. Tous les échantillons irradiés se comportent d'une manière similaire (pour les taux de combustion étudiés) avec l'expansion du réseau d' UO_2 survenant lors de l'irradiation, où aucun effet induit par le Cr ne semble significatif, alors que les défauts induits par irradiation prévalent.
- Les densités d'énergie de déformation élastiques dans les combustibles irradiés ont été évaluées sur la base de la déformation du réseau cristallin de UO_2 et de la tension non-uniforme. L'origine de la tension est considérée comme étant la même pour les échantillons non dopé et dopé, ainsi que les défauts des cristallites d' UO_2 irradiées, dont les plus importants sont les dislocations. La déformation du réseau pour l' UO_2 dopé au sesquioxyde de chrome est d'environ 0,4%, ce qui n'est pas très différent du résultat correspondant aux échantillons de UO_2 non-irradié. Ce résultat confirme que le dopage à l'oxyde de chrome n'a pas d'effet néfaste vis-à-vis de ce paramètre. Le comportement de la structure de l' UO_2 standard et de l' UO_2 dopé est assez similaire pour un taux de combustion moyen de 40 MW d kg^{-1} .
- L'amplitude des déformations mesurées dans tous les échantillons irradiés s'inscrit déjà dans un régime de polygonisation des combustibles. En conséquence, la subdivision des grains d' UO_2 a été clairement mise en évidence dans les expériences et quantifiée. La polygonisation du combustible a été observée et dépend du taux de combustion local. Pour les combustibles non-irradiés, la polygonisation n'a évidemment pas été détectée. Au centre des pastilles irradiées, une certaine polygonisation a été détectée localement. L'effet le plus prononcé se

située à la périphérie des pastilles irradiées. Une détermination quantitative du nombre apparent de sous-grains par grain d'UO₂ a été possible durant le travail de thèse. Aucune différence significative n'a été trouvée entre le combustible dopé et non-dopé.

- La présence de précipités de chrome non solubilisé a été mise en évidence par EPMA dans les pastilles non irradiées et facilement détectés par micro-faisceau de lumière synchrotron. La composition de ces particules déterminée par EPMA s'avère être très proche de Cr₂O₃. Les résultats XAS ont montré que l'état d'oxydation du Cr dans les précipités est Cr³⁺. D'après les résultats de la diffraction des rayons X, les précipités Cr₂O₃ dans l'UO₂ sont l'objet de désordres structuraux et ont une structure en réseau déformée par rapport à celle du cristal hexagonal Cr₂O₃ de référence. Le détail des résultats d'analyse de micro-EXAFS montre que la longueur de la liaison des deux premières couches de Cr-O se trouvant sur le plan *ab* de sa cellule du cristal hexagonal est raccourcie pour l'oxyde de chrome précipité tandis que celle de la première paire Cr - Cr située le long de l'axe *c* est légèrement allongée.

- La structure atomique locale du chrome dans les grains d'UO₂ dopé a également été analysée. Le chrome a un état d'oxydation Cr³⁺ dans les grains d'UO₂ à l'état irradié et non irradié. Les expériences EXAFS ont clairement démontré que la structure locale autour du chrome est analogue dans le UO₂ dopé non-irradié et irradié et qu'aucun changement majeur n'a lieu sur l'état du Cr durant l'irradiation, au moins jusqu'à un taux de combustion moyen de ~ 40 MW d kg⁻¹. Cette information s'avère de nature précieuse en ce qui concerne la performance du combustible pour des burn-up plus élevés qu'examinés ici et aussi pour le comportement du combustible dopé en service. Les données XAS expérimentales ont été analysées en détail en supposant une substitution uranium-chrome. Une réduction importante dans la longueur de liaison adjacente Cr-O d'environ 0,3 Å dans l'UO₂ dopé non-irradié par rapport à la longueur de liaison idéale U-O dans UO₂ serait attendue en raison de la variation des interactions coulombiennes effectives résultant du remplacement de U⁴⁺ par Cr³⁺ et de la différence de taille des cations. La contraction de la plus courte distance Cr - U est de ~0,1 Å par rapport à

la distance U-U dans le volume d'UO₂. Il est établi dans le présent travail que l'incorporation de Cr dans l'UO₂ perturbe à la fois les systèmes cation-anion et cation-cation dans le réseau d'UO₂. Ces résultats fournissent des informations quantitatives à l'échelle atomique de ces processus.

- Les données d'absorption de rayons X du krypton dans le dioxyde d'uranium des combustibles irradiés standard et dopé ont été enregistrées avec succès. Les distances des plus proches voisins du Kr obtenues par transformée de Fourier des spectres EXAFS aux seuils K du Kr des deux échantillons ont été utilisées pour calculer la densité d'atomes par unité de cellule et les pressions internes correspondantes. Les résultats obtenus pour le combustible dopé montrent que la densité et la pression interne correspondante sont plus importantes que celles du combustible standard, ce qui peut suggérer une rétention plus forte des gaz de fission dans le combustible dopé.

Afin d'affiner les résultats et la qualité des échantillons, des améliorations sont nécessaires. Les suggestions et recommandations dans ce cadre ainsi que pour la poursuite des travaux d'expérimentation sont: l'utilisation d'une unité de faisceau d'ion focalisé (FIB) pour la préparation de micro échantillons, l'optimisation de la géométrie et de la détection sur la ligne de micro-XAS et l'analyse d'échantillons pour des taux de combustion plus élevés pour élargir le champ d'étude de ce travail.