

# THÈSE

PRÉSENTÉE A

**L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1**

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par **Régis THOMAS**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR**

Spécialité : physique et chimie de la matière condensée

## **MOX dopé chrome : optimisation du dopage et de l'atmosphère de frittage**

Directeurs de thèse : Jean-Marc HEINTZ et Jean-François SILVAIN

Encadrant CEA : Jacques LEHELLE

Soutenue le 17 Juillet 2013

Devant la commission d'examen formée de :

Mme Michèle PIJOLAT	Professeur de l'École des Mines de St Etienne	Rapporteur
M. Alexandre MAÎTRE	Professeur de l'Université de Limoges	Rapporteur
Mme Laurence BRUNEL	AREVA/La Défense	Examineur
M. Jean-Marc HEINTZ	Professeur de l'Université de Bordeaux 1	Examineur
M. Jacques LEHELLE	Ingénieur de recherche, CEA Cadarache	Examineur
M. Mario MAGLIONE	Directeur de recherche, ICMCB, Bordeaux 1	Président du jury
M. Philippe MARTIN	Ingénieur de recherche, CEA Cadarache	Examineur
M. Jean-François SILVAIN	Directeur de recherche, ICMCB, Bordeaux 1	Examineur
M. Régis CASTELLI	AREVA NC/MELOX	Invité
M. Jean-Jérôme VERMOYAL	EDF SEPTEN	Invité

Sujet de thèse labellisé AREVA Grant

Thèse préparée au sein du Laboratoire des Microstructures et Propriétés du Combustible  
Service Plutonium Uranium et Actinides mineurs – Commissariat à l'Energie Atomique – Centre d'Etudes de CADARACHE

En collaboration avec l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux  
Université de Bordeaux 1





## Remerciements

Cette étude a été réalisée sur le site de Cadarache du Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives (CEA), au sein du Laboratoire des Microstructures et Propriétés du Combustible (LMPC) du Service du Plutonium Uranium et Actinides mineurs (SPUA) du Département d'Etude du Combustible (DEC). Ce projet, labellisé AREVA Grant, a été réalisé dans le cadre du contrat tripartite CEA-AREVA-EdF, en collaboration avec l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB) de l'Université de Bordeaux 1.

A l'issue de ce doctorat, les personnes que je souhaite remercier sont nombreuses, exprimer toute ma gratitude avec les mots justes me semble aujourd'hui bien plus délicat que de rédiger ma thèse.

Je remercie Mme Mireille Bauer, Chargée de projet CEA PERCOX, Mme Laurence Brunel mon encadrante AREVA ainsi que M. Patrick Blanpain, Expert AREVA, pour avoir cautionné la mise en place de ce projet industriel mais également pour leur intérêt à l'égard de mes travaux et la confiance qu'ils m'ont accordée pendant ces trois ans.

J'exprime ma gratitude envers M. Frédéric Adenot, chef du laboratoire LMPC, qui pendant ces trois ans, a toujours suivi l'avancement de mes travaux. Son implication dans le projet a été indispensable à la réussite de ma thèse.

Je souhaite ensuite remercier M. Jacques Léchelle mon encadrant CEA. Son soutien quotidien, sa bonne humeur, sa disponibilité inégalable et ses qualités scientifiques m'ont permis de réaliser cette thèse dans d'excellentes conditions. J'ai beaucoup appris à travailler à tes côtés et je t'adresse toute ma gratitude.

J'adresse mes chaleureux remerciements à M. Jean-Marc Heintz pour avoir accepté de diriger ces travaux en partenariat avec M. Jean-François Silvain.

Mes remerciements se tournent ensuite vers les membres du jury : M. Mario Maglione pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury de thèse, Mme Michèle Pijolat et M. Alexandre Maître, d'avoir immédiatement accepté d'être rapporteurs. Merci à Mme Laurence Brunel, M. Philippe Martin, M. Régis Castelli, M. Jean-Jérôme Vermoyal d'avoir accepté de juger mes travaux. Je vous suis reconnaissant d'avoir porté votre regard d'expert sur mon manuscrit.

L'accomplissement de ce travail de thèse est aussi le fruit d'une collaboration avec le Laboratoire des Lois de Comportement du Combustible (LLCC). J'exprime toute ma reconnaissance à Chantal Riglet-Martial pour son aide à l'établissement du modèle thermodynamique de solubilité ainsi qu'à Philippe Martin pour m'avoir formé aux analyses de Spectroscopie d'Absorption des Rayons X (les longues campagnes d'expériences au synchrotron ANKA en Allemagne sont un des meilleurs souvenirs de ma thèse). Cela a été un réel plaisir de travailler avec vous. Malgré les innombrables sollicitations dont vous faites l'objet, j'ai toujours pu compter sur vous et j'ai pu apprendre de votre savoir-faire complémentaire et avoir toujours quelqu'un à mon écoute tout au long de ma thèse.

Je remercie très sincèrement les docteurs et ingénieurs du LEFCA avec lesquels j'ai travaillé au quotidien, en particulier Laurence Afore pour les analyses microstructurales, Renaud Belin pour la Diffraction des Rayons X, Fabienne Audubert pour ses judicieux conseils, Edith Belval-Hatier pour les analyses d'images, Anne-Charlotte Robisson et Stéphane Vaudez pour la partie fabrication du combustible. Avec une telle équipe d'experts, on ne peut que réussir.

Le travail expérimental sur le plutonium est contraignant. Néanmoins, j'ai pu m'appuyer sur la compétence des techniciens et des agents d'exploitation du LEFCA. Ce travail d'équipe constitue une réelle force et a permis de mener à bien un projet expérimental ambitieux. Je tiens donc à remercier les techniciens des deux laboratoires LMPC et LTEC : Philippe Beaugelin, qui m'a formé au travail en boîte-à-gants et aidé à la mise en œuvre des poudres. Audrey Miard pour les nombreux frittages, la spectrométrie gamma. Marie-Annick Martinez pour son expertise de la céramographie. Yves Marc pour les mesures de densité et dilatométriques. Jean-Christophe Richaud pour la diffraction des rayons X et la mise en place d'expériences, Isabelle Felines, Jean-Michel Untrau et Antoine Arredondo pour les analyses par microsonde électronique. Je remercie également l'équipe de la Gestion des Matières Nucléaires : Thérèse Fournier, Sonia Royère et Élodie Godailler.

J'en profite pour remercier tous mes collègues post-doctorants et thésards pour les bons moments passés ensemble : Mélanie Chollet, Rémy Delorme, Guillaume Champion, Julien Bricout, Thibaut Truphemus, Sébastien Noyau, Romain Vauchy. Un grand merci à Jérôme Allenou, un des instigateurs de mon arrivée au CEA. Je vous souhaite à tous une très bonne continuation.

Je remercie bien sûr mes amis Bretons et Aixois pour leur soutien permanent : Bertrand, Richard, Marion, Aude, Pierre, Adeline, Emilien, Mathieu, Diane, Yohan....ça y est j'ai « fini de colorier les neutrons ».

Je ne saurais terminer mes remerciements sans avoir une pensée pour ma famille et ma belle-famille. Merci pour vos encouragements.

Enfin, la meilleure pour la fin, celle que j'aime chaque jour un peu plus, depuis 9 ans : Hélène. Je sais que je n'ai pas été facile à supporter pendant ces trois ans (surtout à la fin), et malgré tout, tu as été d'un soutien sans faille. Sache que tu es celle qui donne un sens à ma vie. A tes côtés, j'ai pu associer ma thèse au bonheur, ce qui constitue la clef de ma réussite.

# Résumé

## MOX dopé chrome : optimisation du dopage et de l'atmosphère de frittage

CEA Cadarache DEN, DEC, SPUA, LMPC, Saint-Paul-lez-Durance, 13108 France

Dans un contexte d'accroissement des marges de sûreté des réacteurs de générations II et III vis-à-vis des scénarios accidentels, des efforts importants de recherche sont consacrés à l'amélioration de la microstructure du combustible MOX à l'issue de son procédé de fabrication. Les deux caractéristiques microstructurales recherchées sont l'accroissement de l'homogénéité de répartition du plutonium et l'augmentation de la taille de grain. Dans cette optique, une solution envisagée est l'ajout lors du procédé de fabrication et sans modification de celui-ci, de sesquioxyde de chrome  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Une précédente thèse sur le sujet a permis de proposer un modèle d'homogénéisation de la répartition du plutonium suite à l'ajout de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . L'auteur a souligné l'importance de la formation du précipité  $\text{PuCrO}_3$  aux joints de grains lorsque la solubilité du chrome dans la matrice  $(\text{U,Pu})\text{O}_2$  est atteinte. Cependant, les mécanismes d'action du chrome n'ont été étudiés que pour une atmosphère de frittage unique. Plusieurs points restent également à approfondir, notamment la solubilité du chrome et les conditions optimales de formation du précipité  $\text{PuCrO}_3$ .

Dans un premier temps, une étude de la spéciation du chrome solubilisé et précipité dans l'oxyde mixte  $(\text{U,Pu})\text{O}_2$  a été réalisée. Les techniques ayant permis d'analyser directement le chrome sont la microsonde électronique et la spectroscopie d'absorption des rayons X. Il a été montré que le degré d'oxydation et l'environnement du chrome solubilisé sont indépendants de la pression partielle d'oxygène imposée lors du frittage et de la teneur en plutonium de l'oxyde mixte. La nature des précipités et la solubilité du chrome dépendent, quant à eux, de la variable thermodynamique et de la teneur en Pu. Sur la base de ces résultats, un modèle de solubilité du chrome dans l'oxyde mixte  $(\text{U,Pu})\text{O}_{2-x}$  a été construit. Ce modèle a été réalisé en fonction de la teneur en plutonium  $y$  de la solution solide  $(\text{U}_{1-y}\text{Pu}_y)\text{O}_{2-x}$  ( $y = 0,11 ; 0,275$  et  $1$ ) et sur la gamme de potentiel d'oxygène d'intérêt pour le frittage du combustible ( $-445 \text{ kJ.mol}^{-1} < \mu\text{O}_2 < -360 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ). Outre l'optimisation du dopage, ce modèle permet de définir les conditions optimales de formation du précipité  $\text{PuCrO}_3$  en fonction de la teneur en plutonium et de l'atmosphère de frittage.

Dans un second temps, nous avons regardé si les conditions d'obtention du précipité  $\text{PuCrO}_3$  correspondaient à un accroissement de l'homogénéité de répartition du plutonium et une taille de grains maximale. Pour ce faire, des échantillons fabriqués avec ou sans présence de chrome et frittés sous différentes atmosphères ont été étudiés. Il a été mis en évidence que la cinétique d'interdiffusion U-Pu est complètement modifiée en présence de chrome. De plus, suite à l'ajout de chrome, les conditions permettant d'accroître la cinétique d'interdiffusion U-Pu ne sont pas forcément associées à une taille de grain maximale.

A partir de ces résultats, des préconisations pour la mise en œuvre industrielle sont proposées. Elles concernent le choix de l'atmosphère de frittage et la teneur en chrome nécessaire à l'optimisation de la microstructure.

**Mots clefs** : MOX, oxyde mixte, plutonium, dopage, chrome, spéciation, solubilité, homogénéisation, taille de grains, atmosphère de frittage.

**Ce document est diffusé en diffusion restreinte, cette restriction est valable jusqu'au 17/07/2014**

# Abstract

## Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped MOX fuel: doping and sintering atmosphere optimization

CEA Cadarache DEN, DEC, SPUA, LMPC, Saint-Paul-lez-Durance, 13108 France

Optimal use of the Mixed Oxide (U,Pu)O<sub>2</sub> nuclear fuel in pressurized water reactors is mainly limited by the behavior of gaseous fission products during irradiation. Within the MOX microstructure, the probability of fission gas release is increased by the presence of rich localized plutonium areas exhibiting a higher local burn-up. A solution consists in optimizing plutonium distribution within the industrial product and promoting the crystalline growth of the fuel grains. For this purpose, addition of chromium sesquioxide during the manufacturing process is currently considered.

A previous thesis has shown that the best results are obtained for a Cr addition slightly greater than the solubility limit of Cr in (U,Pu)O<sub>2</sub>. In order to explain the enhanced plutonium homogeneity, the author highlighted the formation of PuCrO<sub>3</sub> precipitates at grain boundaries. A sintering model under a reducing atmosphere, with chromium addition, was proposed. However, several points have to be more thoroughly investigated, especially regarding the solubility limit of chromium, as well as the optimal conditions of PuCrO<sub>3</sub> precipitates formation.

In a first part, speciation of solubilized and precipitated chromium in the mixed oxide (U,Pu)O<sub>2</sub> is studied using electron probe microanalysis (EPMA) and X-ray absorption spectroscopy (XAS). It was shown that the oxidation state and the environment of soluble chromium within the (U,Pu)O<sub>2</sub> matrix do not depend on the oxygen partial pressure during sintering, neither on the plutonium content of the mixed oxide. However, both chemical nature of the precipitates and chromium solubility depend on the thermodynamic variable and on the plutonium content.

Based on these results, a chromium solubility model in the mixed oxide (U,Pu)O<sub>2-x</sub> was built using the law of mass action governing solubility equilibria. This model is described as a function of the plutonium content (y) of the solid solution (U<sub>1-y</sub>Pu<sub>y</sub>)O<sub>2-x</sub> (y = 0,11 ; 0,275 et 1) and in the oxygen potential range of interest for MOX fuel sintering (-445 kJ.mol<sup>-1</sup> < μO<sub>2</sub> < -360 kJ.mol<sup>-1</sup>). This thermodynamic model contributes to the optimization of the doping stage of fabrication and defines the optimal conditions of PuCrO<sub>3</sub> precipitates formation.

The aim of the second part is to verify if the thermodynamic conditions of PuCrO<sub>3</sub> formation correspond to an optimal plutonium distribution and grain growth of the mixed oxide. Samples manufactured with and without Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition and sintered under various atmospheres were analyzed. It was shown that the U-Pu interdiffusion kinetics is completely modified with chromium addition. Moreover, with chromium addition, sintering conditions which increase the U-Pu interdiffusion kinetics, do not necessarily correspond to optimal grain growth.

Based on these results, recommendations for the industrial manufacturing process are proposed. They deal with the choice of the sintering atmosphere and doping concentration to obtain an optimized microstructure.

**Key words** : MOX, mixed oxide, plutonium, doping agent, chromium, speciation, solubility, plutonium distribution, grain size, sintering atmosphere

**Ce document est diffusé en diffusion restreinte, cette restriction est valable jusqu'au 17/07/2014**

# SOMMAIRE

<b>Remerciements.....</b>	<b>3</b>
<b>Résumé .....</b>	<b>5</b>
<b>Abstract.....</b>	<b>6</b>
<b>Introduction Générale .....</b>	<b>13</b>
<b>Chapitre I : Etat de l'art des propriétés chimiques du combustible et de l'optimisation de sa microstructure par ajout de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.....</b>	<b>17</b>
<b>1. Contexte et problématique industrielle.....</b>	<b>17</b>
1.1. Principaux procédés de fabrication.....	17
1.1.1. Obtention directe de la teneur finale .....	17
1.1.2. Passage par un mélange mère .....	18
1.1.3. Etapes finales de la fabrication .....	19
1.2. Microstructure du combustible MOX après fabrication .....	20
1.3. Comportement du combustible MOX sous irradiation .....	21
1.3.1. Restructuration sous irradiation .....	21
1.3.2. Création de produits de fission .....	22
1.3.3. Conclusions.....	24
1.4. Objectifs de la thèse : améliorer le produit industriel MOX sans modifier son procédé de fabrication.....	24
<b>2. Généralités sur les systèmes UO<sub>2±x</sub>, PuO<sub>2-x</sub> et (U<sub>1-y</sub>Pu<sub>y</sub>)O<sub>2±x</sub> .....</b>	<b>26</b>
2.1. Diagramme de phase des oxydes MO <sub>2±x</sub> (avec M=U et/ou Pu) .....	26
2.2. Structure cristallographique des oxydes MO <sub>2±x</sub> (avec M=U et/ou Pu).....	28
2.3. Influence de la pression partielle de dioxygène et de la température sur l'écart à la stœchiométrie de l'oxyde mixte (U <sub>1-y</sub> Pu <sub>y</sub> )O <sub>2±x</sub> .....	30
2.4. Défauts ponctuels et défauts complexes dans le système (U,Pu)O <sub>2±x</sub> .....	31
2.4.1. Défauts ponctuels isolés .....	31
2.4.2. Défauts complexes .....	35
2.5. Mécanismes et coefficients d'interdiffusion U-Pu sous conditions réductrices.....	39
2.5.1. Mécanismes de diffusion lors du frittage sous conditions réductrices .....	39
2.5.2. Coefficients d'interdiffusion U-Pu.....	40
<b>3. Synthèse des connaissances sur les combustibles UO<sub>2</sub> et (U,Pu)O<sub>2</sub> en présence de l'adjuvant Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. .....</b>	<b>44</b>
3.1. Le système Cr-O .....	44
3.2. Phénomène de volatilisation du sesquioxyde de chrome massif.....	47
3.2.1. Volatilisation du chrome sous atmosphère oxydante .....	47
3.2.2. Volatilisation du chrome sous atmosphère réductrice.....	48

Ce document est diffusé en diffusion restreinte, cette restriction est valable jusqu'au 17/07/2014

3.3.	Informations disponibles concernant les systèmes U-Cr-O et Pu-Cr-O .....	48
3.3.1.	Composés stables des systèmes U-Cr-O et Pu-Cr-O .....	48
3.3.2.	Le composé PuCrO <sub>3</sub> .....	49
3.3.3.	Récapitulatif .....	52
3.4.	Acquis sur le dopage du dioxyde d'uranium par le sesquioxyde de chrome .....	52
3.4.1.	Formation et composition élémentaire des précipités .....	52
3.4.2.	Activation de la croissance granulaire .....	53
3.4.3.	Forme chimique du chrome solubilisé et mode d'insertion dans la matrice .....	54
3.4.4.	Solubilité du chrome dans le système UO <sub>2</sub> stœchiométrique .....	56
3.4.5.	Impact du chrome sur les paramètres cristallins du réseau fluorine .....	59
3.4.6.	Récapitulatif .....	60
3.5.	Modifications microstructurales induites par l'ajout de Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> au cours du procédé de fabrication de l'oxyde mixte (U,Pu)O <sub>2</sub> de type homogène .....	61
3.5.1.	Impact du chrome sur la morphologie des pores et la taille de grains .....	61
3.5.2.	Influence de la teneur en plutonium sur la taille de grain .....	63
3.5.3.	Formation de précipités en présence de chrome .....	64
3.6.	Modifications microstructurales induites par l'ajout de Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> au cours du procédé de fabrication de l'oxyde mixte de type hétérogène .....	65
3.6.1.	Influence de la localisation initiale du Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sur l'homogénéité de la répartition du Pu au sein d'une pastille de combustible MOX .....	65
3.6.2.	Mécanismes d'interdiffusion U-Pu .....	66
3.6.3.	Impact du chrome sur la taille de grains .....	67
3.6.4.	Evolution de la localisation des précipités de PuCrO <sub>3</sub> et existence d'une teneur en plutonium critique, nécessaire à sa formation .....	68
3.6.5.	Solubilité supposée de l'uranium dans la structure pérovskite PuCrO <sub>3</sub> .....	69
3.6.6.	Impact du chrome sur les paramètres cristallins du réseau fluorine (U,Pu)O <sub>2</sub> .....	70
3.6.7.	Modèle d'homogénéisation du combustible MOX de type hétérogène .....	71
3.6.8.	Récapitulatif .....	73
3.7.	Volatilisation du Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> au cours du cycle thermique de frittage .....	73
3.7.1.	Observations du phénomène de perte de masse du chrome .....	74
3.7.2.	Facteurs influençant le phénomène de volatilisation .....	75

#### **4. Conclusion.....76**

## **Chapitre II : Mise en œuvre expérimentale ..... 79**

### **1. Introduction.....79**

### **2. Techniques expérimentales .....79**

2.1.	Manipulation en boîte à gants .....	79
2.2.	Matériel pour l'élaboration des céramiques à base de plutonium .....	80
2.2.1.	Mélangeurs et broyeurs .....	80
2.2.2.	Mise en forme et pressage .....	81
2.2.3.	Four de traitement thermique .....	82

**Ce document est diffusé en diffusion restreinte, cette restriction est valable jusqu'au 17/07/2014**

2.3.	Techniques de caractérisation des échantillons .....	83
2.3.1.	Analyses céramographiques .....	83
2.3.2.	Détermination de la taille des grains .....	84
2.3.3.	Détermination de la masse volumique des pastilles frittées .....	85
2.3.4.	Détermination de l'écart à la stœchiométrie en oxygène par thermogravimétrie .....	86
2.3.5.	Analyses à la microsonde électronique (EPMA) .....	86
2.3.6.	Analyses par Diffraction des Rayons X (DRX).....	89
2.3.7.	Mesures dilatométriques .....	90
2.3.8.	Mesures par Spectroscopie d'Absorption des Rayons X (SAX) .....	91
<b>3.</b>	<b>Elaboration des céramiques .....</b>	<b>98</b>
3.1.	Matières premières .....	98
3.1.1.	Le dioxyde d'uranium .....	98
3.1.2.	Le dioxyde de plutonium.....	99
3.1.3.	L'oxyde de chrome.....	101
3.2.	Objectifs de fabrication et choix du procédé de fabrication .....	102
3.3.	Procédé de fabrication.....	103
3.3.1.	Composition chimique des pastilles .....	103
3.3.2.	Synoptique de fabrication.....	104
3.3.3.	Cycle thermique de frittage et débit de gaz .....	106
3.3.4.	Conditions thermodynamiques de maintien isotherme .....	107
3.4.	Calcul du potentiel d'oxygène et incertitude expérimentale .....	107
3.4.1.	Caractéristiques du mélange Argon (95%)- dihydrogène (5%).....	108
3.4.2.	Calcul et incertitude du potentiel d'oxygène sous atmosphère Ar (95%)-dihydrogène (5%) humidifiée.....	108
3.5.	Résumé des lots élaborés.....	110
<b>4.</b>	<b>Caractéristiques des pastilles d'oxydes mixtes dopées à 3000 ppm Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et des références sans additif .....</b>	<b>111</b>
4.1.	Densité.....	111
4.2.	Stœchiométrie en oxygène .....	112
4.3.	Macrographies .....	113
<b>5.</b>	<b>Conclusion.....</b>	<b>115</b>
<b>Chapitre III : Etude de la spéciation du Cr dans l'oxyde mixte (U<sub>1-y</sub>Pu<sub>y</sub>)O<sub>2-x</sub> : établissement d'un modèle de solubilité .....</b>		
		<b>117</b>
<b>1.</b>	<b>Objectifs dans le contexte de l'étude .....</b>	<b>117</b>
<b>2.</b>	<b>Méthodologies.....</b>	<b>118</b>
2.1.	Stœchiométrie des précipités par microsonde électronique .....	118
2.2.	Analyses XAS.....	119
2.2.1.	Echantillons dédiés à l'analyse au seuil K du chrome .....	119
2.2.2.	Exploitation du XANES .....	120

2.2.3.	Exploitation de l'EXAFS.....	123
2.2.4.	Fractions de chrome précipité et solubilisé par analyses XANES.....	124
2.3.	Solubilité du chrome.....	125

### **3. Caractérisation des précipités en fonction de la teneur Pu et de l'atmosphère de frittage..... 127**

3.1.	Oxyde mixte (U <sub>0,89</sub> Pu <sub>0,11</sub> )O <sub>2-x</sub> dopé à 3000 ppm Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	128
3.1.1.	Aspect des précipités.....	128
3.1.2.	Composition élémentaire des précipités.....	130
3.1.3.	Degré d'oxydation et environnement du chrome.....	134
3.1.4.	Composition par analyses XANES.....	137
3.2.	Oxyde mixte (U <sub>0,725</sub> Pu <sub>0,275</sub> )O <sub>2-x</sub> dopé à 3000 ppm Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	139
3.2.1.	Aspect des précipités.....	139
3.2.2.	Composition élémentaire des précipités.....	141
3.2.3.	Degré d'oxydation et environnement du chrome.....	144
3.2.4.	Composition par analyses XANES.....	147
3.3.	Dioxydes de plutonium PuO <sub>2-x</sub> dopé à 3000 ppm Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	148
3.3.1.	Aspect des précipités.....	148
3.3.2.	Composition élémentaire des précipités.....	148
3.3.3.	Degré d'oxydation et environnement du chrome.....	150
3.4.	Bilan de la caractérisation des précipités.....	152
3.5.	Structure cristallographique de la phase (Pu,Am)CrO <sub>3</sub> .....	154

### **4. Caractérisation du chrome « en solution » en fonction de la teneur Pu et du potentiel d'oxygène ..... 156**

4.1.	Résultats de solubilité du chrome.....	156
4.1.1.	Oxyde mixte (U <sub>0,89</sub> Pu <sub>0,11</sub> )O <sub>2-x</sub> dopé à 3000 ppm Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	156
4.1.2.	Oxyde mixte (U <sub>0,725</sub> Pu <sub>0,275</sub> )O <sub>2-x</sub> dopé à 3000 ppm Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	157
4.1.3.	Dioxyde de plutonium PuO <sub>2-x</sub> dopé à 3000 ppm Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	158
4.2.	Spéciation du chrome en solution.....	160
4.2.1.	Etude des spectres XANES.....	160
4.2.2.	Environnement local du Cr solubilisé par EXAFS.....	165
4.3.	Résumé de la caractérisation du chrome « en solution ».....	169

### **5. Proposition d'un modèle thermodynamique de solubilité du Cr ..... 171**

5.1.	Rappel des lois de solubilité établies dans UO <sub>2</sub> .....	171
5.2.	Réactions de solubilisation et lois de variation de la solubilité dans (U, Pu)O <sub>2-x</sub> .....	171
5.2.1.	Solubilité de la phase Cr <sub>(sc)</sub> .....	173
5.2.2.	Solubilité de la phase PuCrO <sub>3(sc)</sub> .....	176
5.2.3.	Solubilité de la phase Cr <sub>2</sub> O <sub>3(sc)</sub> .....	177
5.3.	Exploitation des données expérimentales de solubilité.....	178
5.4.	Formes générales des courbes de solubilité du chrome dans l'oxyde mixte (U,Pu)O <sub>2</sub> .....	178
5.5.	Variations des constantes apparentes de solubilité K <sub>S1</sub> et K <sub>S2</sub> avec la teneur en plutonium.....	183
5.6.	Etude de sensibilité et limite du modèle.....	185

<b>6.</b>	<b>Calcul des fonctions thermodynamiques du composé PuCrO<sub>3</sub> .....</b>	<b>187</b>
6.1.	Données existantes .....	187
6.2.	Etablissement du diagramme de stabilité des phases du système Pu-Cr-O .....	187
<b>7.</b>	<b>Résumé du modèle de solubilité .....</b>	<b>190</b>

## **Chapitre IV : Influence de l'ajout de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de l'atmosphère de frittage sur la microstructure de l'oxyde mixte – Identification de conditions optimales de frittage**

<b>1.</b>	<b>Objectifs .....</b>	<b>191</b>
<b>2.</b>	<b>Evolution microstructurale de l'oxyde mixte à 11% Pu/(U+Pu) sans additif en fonction du potentiel d'oxygène .....</b>	<b>192</b>
2.1.	Conditions thermodynamiques d'étude.....	192
2.2.	Phases en présence après frittage.....	193
2.3.	Stœchiométrie en oxygène .....	195
2.4.	Céramographie.....	196
2.4.1.	Etude avant attaque chimique .....	196
2.4.2.	Etude après attaque chimique sélective UO <sub>2</sub> .....	197
2.4.3.	Etude après attaque chimique (U,Pu)O <sub>2</sub> .....	198
2.4.4.	Origine des « taches sombres » observées par céramographie au sein de la microstructure issue du frittage le plus réducteur (F1).....	199
2.5.	Conclusions des premières analyses des références sans additif.....	200
<b>3.</b>	<b>Evolution microstructurale de l'oxyde mixte (U<sub>0,89</sub>Pu<sub>0,11</sub>)O<sub>2-x</sub> dopé à hauteur de 3000 ppm Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en fonction du potentiel d'oxygène .....</b>	<b>202</b>
3.1.	Conditions thermodynamiques d'étude.....	202
3.2.	Phases en présence après frittage.....	203
3.3.	Stœchiométrie en oxygène .....	204
3.4.	Céramographie.....	208
3.5.	Conclusions des premières analyses des microstructures dopées à 3000 ppm en Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	210
<b>4.</b>	<b>Impact de l'ajout de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de l'atmosphère de frittage sur l'homogénéité de répartition du plutonium .....</b>	<b>211</b>
4.1.	Méthodologie de comparaison de l'homogénéité de la répartition du plutonium .....	211
4.2.	Résultats .....	212
4.2.1.	Oxyde mixte fabriqué sans additif .....	212
4.2.2.	Oxyde mixte dopé à hauteur de 3000 ppm en Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	215
4.3.	Discussion.....	218
4.3.1.	Mécanismes diffusionnels de l'oxyde mixte, fabriqué sans la présence d'additif.....	219
4.3.2.	Mécanismes diffusionnels de l'oxyde mixte dopé à hauteur de 3000 ppm Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	221
<b>5.</b>	<b>Impact de l'ajout de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de l'atmosphère de frittage sur le grossissement granulaire des oxydes mixtes .....</b>	<b>225</b>

5.1.	Méthodologie d'étude de la taille de grains et de leurs distributions .....	225
5.2.	Oxyde mixte de référence.....	226
5.3.	Oxyde mixte dopé à 3000 ppm Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	228
5.3.1.	Oxyde mixte (U <sub>0,89</sub> Pu <sub>0,11</sub> )O <sub>2-x</sub> dopé à 3000 ppm en Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	228
5.3.2.	Oxyde mixte (U <sub>0,725</sub> Pu <sub>0,275</sub> )O <sub>2-x</sub> dopé à 3000 ppm en Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	231
5.4.	Discussion.....	233
5.4.1.	Augmentation de la taille de grains : apparition de sous-populations de taille de grains .....	233
5.4.2.	Mise en évidence d'un phénomène limitant le grossissement granulaire au sein de l'oxyde mixte (U <sub>0,725</sub> Pu <sub>0,275</sub> )O <sub>2-x</sub> dopé et fritté sous atmosphère réductrice (F1) .....	235
5.5.	Conclusions .....	239
5.5.1.	Oxyde mixte de référence.....	239
5.5.2.	Oxyde mixte dopé à 3000 ppm en Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	240
5.6.	Préconisations pour la mise en œuvre industrielle.....	242

**Conclusion générale et perspectives..... 245**

## Introduction Générale

Des efforts importants de recherche sont consacrés aujourd'hui par l'industrie nucléaire à l'amélioration du produit combustible dans l'objectif d'accroître les marges de sûreté des réacteurs de génération II et III. Le comportement des gaz générés par la fission nucléaire des atomes au sein du combustible et leur relâchement au cours de l'irradiation dans le crayon combustible sont des phénomènes limitants et pourraient, à l'avenir, être pris en compte dans les études liées à la sûreté du réacteur. En effet, le relâchement des gaz de fission issus du combustible dans la première barrière de confinement (la gaine), ainsi que le fluage de la gaine sous irradiation, augmentent la pression interne de la gaine avec le risque de dépasser la pression externe imposée par le caloporteur du réacteur. Dans ce cas, le jeu pastille-gaine est susceptible de s'ouvrir engendrant un réchauffement de la partie centrale du combustible et une augmentation du relâchement des gaz de fission, pour arriver, à terme, à une rupture de la gaine.

Parmi les options d'optimisation des combustibles qui sont susceptibles d'améliorer la rétention des gaz de fission, l'augmentation de la taille de grain est une voie étudiée depuis de nombreuses années. Celle-ci permet d'accroître la rétention des produits de fission dans le combustible en allongeant le chemin à parcourir par les gaz de fission jusqu'aux joints de grain où le relâchement est facilité.

Par ailleurs, le relâchement des gaz de fission dans le crayon combustible et plus globalement le comportement thermo-mécanique de l'oxyde sont susceptibles d'être modifiés sur les combustibles fortement irradiés par l'apparition d'un phénomène dit de restructuration de la matière. Ce phénomène se caractérise par une importante évolution microstructurale du combustible : subdivisions des grains initiaux en grains sub-microniques et apparition d'une porosité intergranulaire micronique. Ces zones restructurées contiennent une quantité élevée de gaz de fission, générant de ce fait, des bulles fortement pressurisées. Cette microstructure particulière est qualifiée de « structure HBS (High Burnup Structure) ». Ces bulles de gaz de la zone HBS fortement pressurisées et localisées en position intergranulaire sont susceptibles de jouer un rôle important dans le comportement du combustible sous irradiation et notamment en situations accidentelles.

Les connaissances actuelles sur la formation des zones restructurées permettent d'affirmer que la densité de fission est le paramètre intervenant au premier ordre dans la formation de la structure HBS. Cette densité de fission, représentée en valeur intégrée par le taux de combustion, est directement corrélée à la concentration locale en matière fissile.

Le combustible MOX est fabriqué selon le procédé de fabrication « MELOX PROCESS », appelé également MIMAS (Micronized MASTer blend). Les **pastilles de combustible MOX (Mixed OXide) élaborées selon ce procédé**, présentent des amas plutonifères à teneur en plutonium élevée (~ 3 fois supérieure à la teneur moyenne de la pastille) ; de ce fait les amas plutonifères sont le siège de forts taux de combustion dès le début de l'irradiation et l'apparition de la structure HBS au sein de ces amas plutonifères est précoce. **Ces zones à fortes teneurs en plutonium sont la conséquence directe de la répartition hétérogène du plutonium générée par le procédé de fabrication.**

L'amélioration des performances du combustible MOX vis-à-vis du comportement des gaz de fission nécessite donc une optimisation de sa microstructure tant du point de vue de la répartition du plutonium que de celui de l'augmentation de la taille des grains.

C'est pour répondre à ces problématiques que le combustible MOX dopé a été développé comme source potentielle d'amélioration de la microstructure du MOX. De plus, l'ajout d'additif est une solution compatible avec le procédé industriel de fabrication actuel.

En 1997, Brémier [BRE97] a d'abord utilisé comme additif de frittage pour le MOX le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ). En 2000, le sesquioxyde de chrome,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , a été mis en œuvre par Dubois [DUB03a], [DUB03b] ainsi que l'oxysulfure d'uranium, UOS, par Cécilia [CEC02] et Caranoni [CAR02]. Parmi l'ensemble de ces additifs le sesquioxyde de chrome a été retenu et comme montré par Pieragnoli [PIE07], les meilleurs résultats sont obtenus pour une teneur en chrome supérieure à sa solubilité dans la matrice  $(\text{U,Pu})\text{O}_2$  ( $\text{Cr} \leq 2000$  ppm). Pour expliquer l'amélioration de l'homogénéisation de répartition du Pu l'auteur souligne l'importance de la formation de précipités de  $\text{PuCrO}_3$  aux joints de grain. Sur la base de ces résultats un modèle d'homogénéisation a été proposé et un mode d'introduction du chrome au cours du procédé de fabrication industriel a été préconisé. Pour mieux comprendre l'action du chrome lors du frittage et mieux maîtriser la microstructure des combustibles MOX, il est maintenant nécessaire de déterminer la solubilité du Cr en fonction de la teneur en Pu et des conditions thermodynamiques de frittage, définir le domaine de stabilité du composé  $\text{PuCrO}_3$  responsable de l'amélioration de l'homogénéité de répartition du plutonium et d'étudier l'impact du potentiel d'oxygène sur l'homogénéité de répartition du plutonium et sur la taille de grain.

**Ce travail consiste à proposer un modèle de solubilité du chrome dans la matrice  $(\text{U,Pu})\text{O}_2$  et à dégager des paramètres de fabrication optimisés permettant d'accroître l'homogénéité de répartition du plutonium et la taille de grain.** Il s'agit d'une action labellisée AREVA Grant et soutenue par le projet PERCOX (pour PERformance Combustible OXYde) de l'accord tripartite CEA, AREVA NP et EDF.

Ce manuscrit se décompose en quatre volets :

1. Dans le premier chapitre nous positionnons **le contexte de l'étude et dressons un bilan des connaissances relatives aux combustibles  $\text{UO}_2$  et MOX dopés ou pas au chrome disponibles pour cette étude.** On s'appuie pour cela sur les données de la littérature ouverte, mais aussi sur les travaux menés au CEA. Une analyse critique des données expérimentales est menée.
2. Dans le second chapitre, les **méthodes expérimentales sont exposées.** Dans une première partie, les techniques de caractérisation appliquées au combustible sont présentées. Les techniques avancées ayant permis d'analyser directement le chrome et répondre ainsi aux objectifs sont la microsonde électronique et la spectroscopie d'absorption des rayons X. L'utilisation de cette dernière technique a été possible grâce à la mise en place d'un protocole de transport avec la ligne INE du synchrotron ANKA, en Allemagne. Les précautions et les spécificités liées à l'analyse du chrome, sont présentées. Puis les poudres de départ et le procédé de fabrication des différents matériaux utilisés dans l'étude  $(\text{U}_{0,11}\text{Pu}_{0,89})\text{O}_{2-x}$ ,  $(\text{U}_{0,725}\text{Pu}_{0,275})\text{O}_{2-x}$ ,  $\text{PuO}_{2-x}$ , dopés à 3000 ppm  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ou sans additif, sont présentés.
3. Le troisième chapitre se concentre sur la **caractérisation du chrome au sein des différents matériaux fabriqués.** Le chrome est présent sous la forme de précipités mais est également présent « en solution » dans le matériau. L'utilisation de la microsonde et de la spectroscopie

**Ce document est diffusé en diffusion restreinte, cette restriction est valable jusqu'au 17/07/2014**

d'absorption des rayons X a permis de caractériser l'ensemble de ces formes chimiques du chrome. Les résultats expérimentaux ont permis de proposer un modèle de solubilité du chrome dont la variable thermodynamique est la pression partielle d'oxygène imposée lors du frittage. La solubilité du chrome ainsi que la nature des précipités dépendent de la variable thermodynamique et le modèle permet de définir les limites de formation des différents précipités contenant du chrome.

4. Le quatrième chapitre est axé sur **la caractérisation de la microstructure des différents matériaux fabriqués**. Les caractérisations sont relatives aux phases en présence, à la stœchiométrie en oxygène, à l'homogénéité de répartition en plutonium et à la taille de grain. Il s'agit dans ce chapitre de définir les conditions de frittage pour lesquelles l'homogénéité de répartition en plutonium et la taille de grain sont optimales. Les conditions de frittage permettant d'optimiser ces paramètres sont en lien direct avec le modèle de solubilité présenté dans le chapitre III.

La conclusion générale permet de d'établir la synthèse des principaux résultats obtenus. Ces résultats permettent de proposer des optimisations pour la mise en œuvre industrielle du MOX dopé chrome, notamment en ce qui concerne le mode d'introduction du chrome, sa teneur initiale mais également l'atmosphère de frittage.



# Chapitre I : Etat de l'art des propriétés chimiques du combustible et de l'optimisation de sa microstructure par ajout de $\text{Cr}_2\text{O}_3$

Dans ce chapitre, le contexte et la problématique industrielle sont d'abord introduits. Puis, les propriétés générales sur l'oxyde mixte  $(\text{U}_{1-y}\text{Pu}_y)\text{O}_{2+x}$  ne contenant pas de chrome sont rappelées. Ces propriétés couvrent les structures cristallographiques, l'étendue des solutions solides, les défauts (ponctuels et complexes) qu'elles peuvent contenir et qui sont à l'origine de nombreuses propriétés. Ces propriétés permettront d'évaluer et d'interpréter l'impact du chrome sur la chimie et la microstructure du matériau. Ensuite, sont présentés les acquis sur le dopage au chrome dans le dioxyde d'uranium. Bien que la caractéristique recherchée pour le combustible  $\text{UO}_x$  soit uniquement l'augmentation de la taille de grain, la démarche scientifique adoptée pour l'étude du dopage a été appliquée au combustible  $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ . Enfin, les connaissances disponibles sur le combustible  $(\text{U,Pu})\text{O}_2$  en présence de chrome sont présentées.

## 1. CONTEXTE ET PROBLEMATIQUE INDUSTRIELLE

L'ajout de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  au cours du procédé de fabrication du combustible MOX répond à une problématique industrielle précise. Pour décrire ce lien, les deux principaux procédés de fabrication du combustible MOX ainsi que les microstructures résultant de ces procédés de fabrication sont d'abord présentées. Puis, le comportement du combustible MOX sous irradiation, qui découle de sa microstructure après fabrication est introduit. Enfin, le remède envisagé pour améliorer son comportement sous irradiation est analysé, à savoir l'ajout, lors du procédé de fabrication et sans le modifier, de sesquioxyde de chrome,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

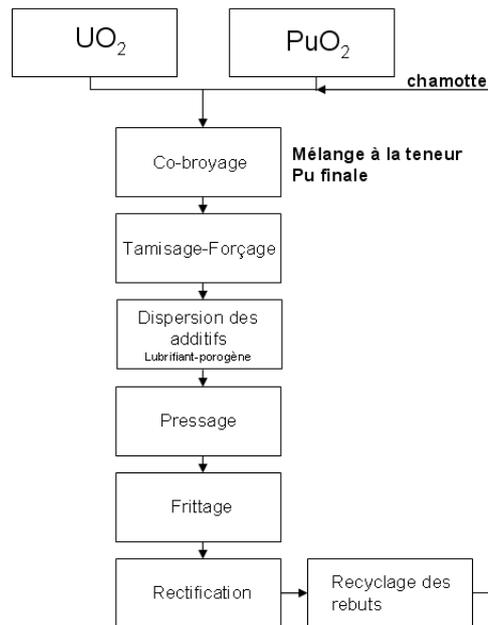
### 1.1. PRINCIPAUX PROCEDES DE FABRICATION

---

Deux principaux procédés de fabrication du combustible MOX sont décrits. Il s'agit des procédés COCA (CObroyage Cadarache) et MELOX Process, appelé également Procédé MIMAS (Mlcronization of MASTER blend). Ces deux procédés possèdent de nombreux points communs mais produisent des microstructures différentes.

#### 1.1.1. Obtention directe de la teneur finale

Pour les premières fabrications du combustible MOX, initiées en 1984, le procédé COCA (CObroyage Cadarache) a été retenu. Ces fabrications ont été réalisées à l'usine Belgonucléaire de DESSEL et à l'Atelier de Technologie du Plutonium (ATPu) à Cadarache. A partir de 1995, l'ensemble des fabrications des combustibles MOX a été regroupé à l'usine MELOX et l'utilisation en réacteur de pastilles MOX issues de ce procédé de fabrication a été abandonnée. Ce procédé consiste en un broyage direct, dans un broyeur à boulets, des poudres  $\text{UO}_2$  et  $\text{PuO}_2$  dans les proportions correspondant à la teneur finale visée en plutonium. La chamotte (recyclage des rebuts de fabrication de pastilles MOX) peut être introduite avant ou pendant le co-broyage du mélange de poudres. Un diagramme synoptique du procédé de fabrication COCA est présenté Figure 1.

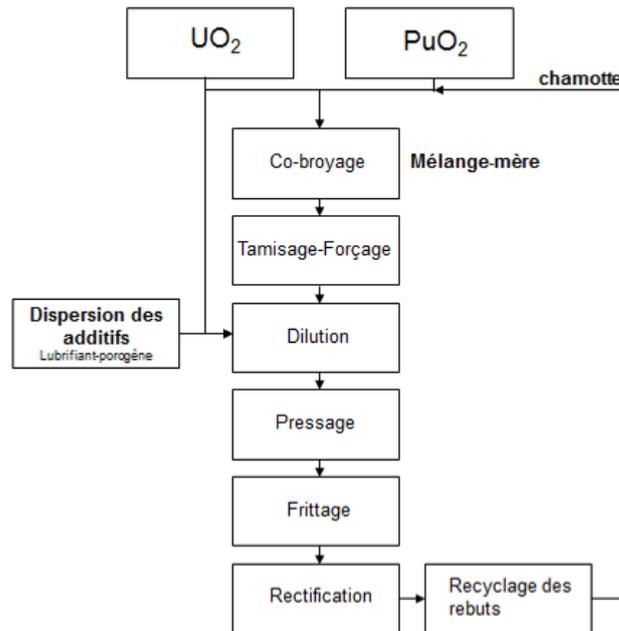


**Figure 1 : Diagramme synoptique du procédé de fabrication COCA**

Le mélange direct à la teneur finale visée en plutonium est la technologie utilisée par la BNFL (British Nuclear Fuels Limited). Le procédé est connu sous le nom de *Short Binderless Route* (SBR). A la différence du procédé COCA, le procédé SBR utilise un broyeur spécifique à haute énergie. De plus, la poudre  $\text{UO}_2$  utilisée pour le procédé SBR provient de la « voie sèche » qui présente une coulabilité insuffisante pour remplir les matrices de presse. Le mélange de poudre subit, avant l'étape de pressage, un traitement de sphéroïdisation qui permet d'améliorer sa coulabilité.

### 1.1.2. Passage par un mélange mère

Cette méthode a été retenue pour le procédé MELOX PROCESS, appelé également MIMAS, qui alimente les crayons utilisés dans les REP du parc français. Ce procédé de fabrication du combustible MOX consiste en la réalisation d'un mélange mère (ou primaire) de poudres  $\text{UO}_2 + \text{PuO}_2$  à 25-30% en Pu, co-broyées pendant 5 heures afin d'obtenir un mélange homogène. Ce mélange est ensuite tamisé pour garantir l'absence de gros agglomérats. Vient ensuite l'étape de dilution, par simple mélange, dans de la poudre d'oxyde d'uranium pour obtenir la concentration en plutonium visée qui est de 5 à 10% en Pu. C'est au cours de cette étape que l'introduction de porogène est privilégiée. La chamotte (recyclage des rebuts de fabrication de pastilles MOX), nécessite quant à elle d'être broyée. Un diagramme synoptique du procédé de fabrication MELOX PROCESS est présenté Figure 2.



**Figure 2 : Diagramme synoptique du procédé de fabrication MELOX PROCESS, appelé également MIMAS (MICronization of MASTer blend)**

La poudre  $\text{UO}_2$ , initiatrice du mélange de poudres  $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$ , est actuellement obtenue par « voie humide ». La poudre s'appelle ADU si elle a été fabriquée à partir de diuranate d'ammonium et AUC si elle a été fabriquée à partir d'urano-carbonate. Cependant, l'usine MELOX intègre de plus en plus, dans ses fabrications, la poudre  $\text{UO}_2$  issue de la voie sèche, qui présente l'avantage de ne pas générer d'effluents lors de sa fabrication.

### 1.1.3. Etapes finales de la fabrication

La majorité des informations de ce paragraphe est issue des références [LAR12], [OUD10]. Le mélange de poudres  $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$ , à la teneur en plutonium visée, est transformé par pressage en comprimés dits « crus » (Figure 3.a). Les comprimés sont de géométrie cylindrique, de section circulaire, et leurs arêtes sont chanfreinées au moulage (forme adaptée des poinçons). Ils présentent deux concavités aux extrémités, appelées « dishing ». Un frittage réactif à haute température est ensuite réalisé (Figure 3.b : 4 heures, à environ  $1740^\circ\text{C}$ , sous atmosphère composée d'Argon, avec 4 à 5 % de  $\text{H}_2$  humidifiée), afin d'obtenir une pastille dense à 95 % de la densité théorique et présentant la stœchiométrie  $\text{O/M}=2$ . Les pastilles sont ensuite contrôlées, et rejetées en cas de non-conformité (Figure 3.c). Les pastilles satisfaisantes sont empilées dans la gaine tubulaire en alliage de zirconium (Figure 3.d). Le crayon final est alors hermétiquement soudé, puis contrôlé à son tour. Les nombreux contrôles, ainsi que la traçabilité associée, permettent de garantir le respect des spécifications client (teneur Pu...).

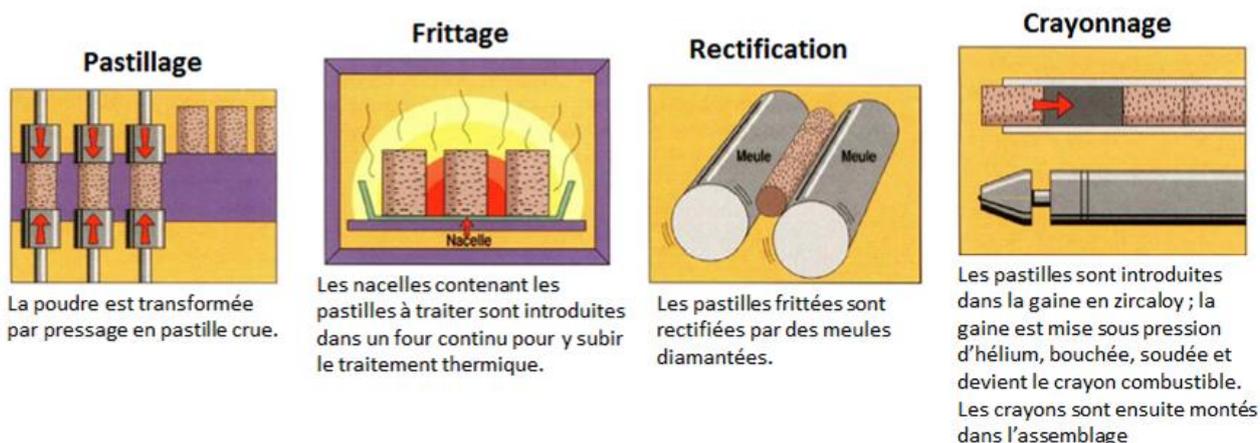


Figure 3 : Etapes finales du procédé de fabrication des pastilles de combustible MOX [LAR12]

### 1.2. MICROSTRUCTURE DU COMBUSTIBLE MOX APRES FABRICATION

Le procédé de fabrication utilisé influe fortement sur la répartition des éléments uranium et plutonium au sein de la microstructure des pastilles. Quel que soit le procédé de fabrication utilisé, des hétérogénéités de répartition des éléments uranium et plutonium sont présentes en leur sein. La Figure 4 compare des cartographies X de l'élément plutonium acquises au sein de la microstructure de combustibles MOX issues du procédé de fabrication (a) MIMAS (b) SBR. Cette figure est extraite de la référence [UFF13].

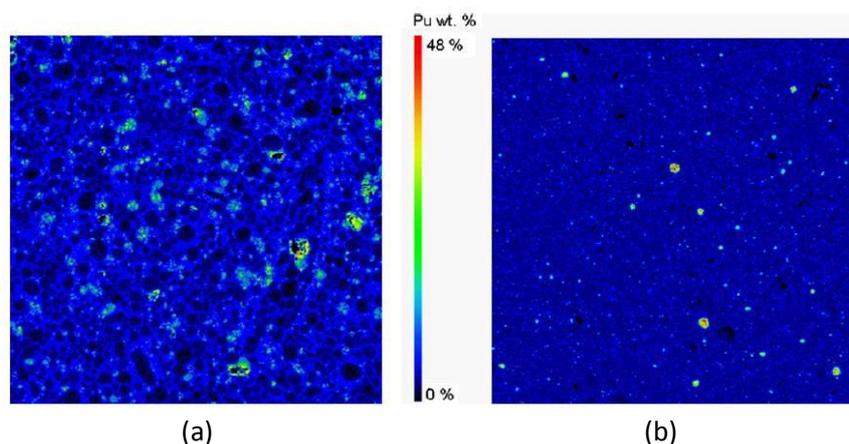


Figure 4 : Cartographies semi-quantitatives de l'élément plutonium au sein de la microstructure de pastilles MOX issues (a) du procédé MIMAS (b) du procédé SBR. La teneur en plutonium est de 9 % pour le procédé MIMAS et de 3,7 % pour le procédé SBR [UFF13]

La microstructure des pastilles issues du procédé de fabrication MIMAS-ADU (Figure 4.a) se caractérise en terme de concentration en plutonium par des hétérogénéités à l'échelle des agglomérats de mélange mère, comprises entre 10 et 100 µm. Une pastille MOX fabriquée selon le procédé de co-broyage-dilution peut être décrite, à cette échelle, à partir de trois zones :

- Une zone dite de « mélange mère », qui apparaît de couleur claire sur la Figure 4.a. Ces zones sont constituées d'agglomérats de composition (U,Pu)O<sub>2</sub> de teneur en plutonium équi-

valente à celle du mélange mère. Ces zones sont également qualifiées « d'amas plutonifères ».

- Une zone dite « uranifère » qui apparaît de couleur noire sur la Figure 4.a. Ces zones sont constituées d'agglomérats de composition  $\text{UO}_2$  dont la teneur en plutonium est quasi-nulle et qui proviennent de la poudre de dilution.
- Une zone dite « d'enrobage » qui apparaît de couleur bleu sur la Figure 4.a. La teneur en plutonium au sein de cette zone est intermédiaire entre celle de la zone de « mélange mère » et celle de la zone « uranifère ». Cette composition témoigne de l'interdiffusion U-Pu au cours du frittage et plus sa fraction volumique est importante, plus la répartition en plutonium est qualifiée d'homogène.

La cartographie de la microstructure de pastille issue du procédé de fabrication SBR (Figure 4.b) montre que, même dans le cas de mélanges aussi intimes et pour une plus faible teneur en plutonium, il y a toujours des sur-concentrations ou sous-concentrations en plutonium et réparties au milieu d'une matrice de concentration sensiblement égale à la concentration visée.

### 1.3. COMPORTEMENT DU COMBUSTIBLE MOX SOUS IRRADIATION

Dans le cœur des réacteurs nucléaires de génération II/III type REP, dits « moxés » les assemblages de crayons cohabitent avec des assemblages  $\text{UO}_x$ . Il est en effet impossible, pour des raisons de sûreté, d'alimenter intégralement un cœur de centrale en assemblages MOX puisque celui-ci possède une réactivité accrue. Un réacteur « moxé » possède 48 assemblages « moxés » sur 157. Ces assemblages sont, par ailleurs, répartis sur des positions stratégiques du cœur et au sein de chaque assemblage « moxé » les crayons ne présentent pas tous la même teneur en plutonium [LAR12], [BAI98]. Les procédés de fabrication doivent donc absolument garantir la teneur finale en plutonium.

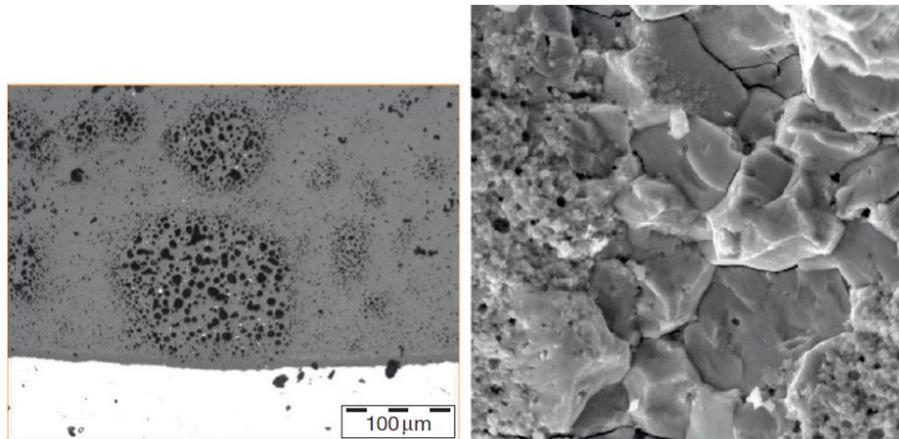
Le mécanisme d'irradiation est à la source de modifications de densité, de morphologie des grains et apporte des effets propres tels que le relâchement des produits de fission. Les deux paragraphes qui suivent présentent ces modifications microstructurales. Nous verrons que la répartition du plutonium et la taille de grain de la microstructure du MOX, à l'issue du procédé de fabrication, sont deux caractéristiques capitales susceptibles de modifier son comportement sous irradiation.

#### 1.3.1. Restructuration sous irradiation

La restructuration est une caractéristique microstructurale des pastilles de combustibles  $\text{UO}_2$  et MOX soumises à de forts taux de combustion (i.e. fortement irradiées). Pour le combustible  $\text{UO}_2$ , la fertilisation neutronique de l'uranium est plus intense en périphérie des pastilles qu'au centre [WGM96]. Le taux de combustion est donc plus élevé en périphérie de pastille, provoquant la formation de défauts à l'échelle atomique. Les conséquences sont à la fois une fragmentation des grains pour évacuer l'énergie des défauts, ce qui conduit à une taille de grain moyenne submicronique et une porosité importante, d'environ 10%. Ce phénomène appelé « effet RIM » provoque la formation d'une microstructure particulière qualifiée de « structure HBS (High Burnup Structure) ».

Dans le cas du combustible MOX, la transformation HBS apparaît plus tôt, au cours du second cycle annuel d'irradiation [BAR12], du fait de la présence d'amas plutonifères. Les amas plutonifères ont en effet une teneur en isotopes fissiles du plutonium plus élevée que la teneur moyenne de la pastille. Pour

un taux de combustion global donné, le taux de combustion local de ces amas est supérieur au taux de combustion moyen. En conséquence, la « structure HBS » apparaît plus rapidement dans les amas plutonifères. Les amas se restructurent sous irradiation : on y observe l'apparition d'une porosité très importante et une diminution de la taille de grain (Figure 5).



**Figure 5 : Image optique de la structure HBS au sein d'amas plutonifères, à gauche : apparition d'une porosité importante. Image MEB d'une fracture à droite : les grains initiaux ont été remplacés par des grains submicroniques et des bulles de gaz de fission se sont formées [BAR12]**

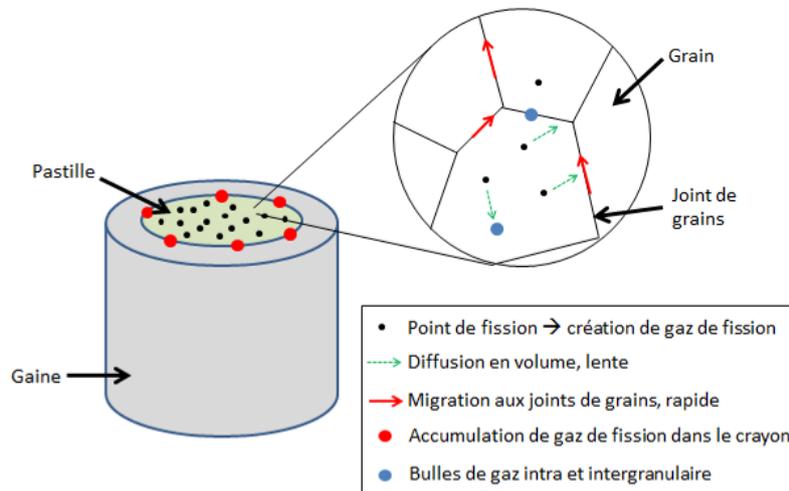
Ces zones restructurées contiennent une quantité élevée de gaz de fission, générant de ce fait, des bulles fortement pressurisée. Ces bulles de gaz de la zone HBS fortement pressurisées et localisées en intergranulaire, sont susceptibles de jouer un rôle important dans le comportement du combustible sous irradiation et notamment en situations accidentelles. Les connaissances actuelles sur la formation des zones restructurées permettent d'affirmer que la densité de fission est le paramètre intervenant au premier ordre. Cette densité de fission (représentée en valeur intégrée par le taux de combustion) étant directement corrélée à la concentration locale en matière fissile. Il est donc intéressant d'augmenter l'homogénéité de répartition du plutonium à l'issue du procédé de fabrication afin de réduire la taille des amas plutonifères. L'augmentation de la taille moyenne des grains au sein des amas semble également retarder l'apparition de la structure HBS [UHN00]. Les défauts se concentrent en effet près des joints de grains, et la diminution de leur surface par unité de volume défavorise la subdivision granulaire.

### 1.3.2. Création de produits de fission

Les produits de fission, générés lors de l'irradiation, sont les produits des réactions de fission amorcées dans les cœurs des réacteurs nucléaires. Parmi les produits de fission créés, on peut trouver des composés sous forme gazeuse tels que le xénon, le krypton, l'iode, l'hélium et le tellure. Le xénon est le gaz de fission majoritaire, il représente environ 30 % des produits de fission gazeux [BAR12]. Ceux-ci peuvent diffuser dans le matériau, ou bien se condenser dans des bulles. L'inconvénient associé à ce relâchement est que la précipitation des bulles aux joints de grains peut engendrer, à fort taux de combustion, une interconnexion des bulles permettant in fine aux produits de fission stockés dans les bulles d'atteindre l'extérieur de la pastille, pour venir se relâcher en dehors de la masse du combustible. Le relâchement des gaz de fission a donc pour conséquence d'augmenter la pression de produits de fission volatils au sein du crayon contenant le combustible. Les éléments tels que l'iode, le césium, le brome ou

le tellure sont de plus corrosifs vis-à-vis de la gaine en zirconium. Limiter le relâchement est donc un gage de sûreté en cas d'incident.

La représentation schématique du comportement des gaz de fission, Figure 6, montre que les joints de grains sont des canaux privilégiés de diffusion des produits de fission. Un combustible à petits grains possède une surface totale de grains supérieure à celle d'un combustible à gros grains, ce qui facilite l'interconnexion des bulles contenant des produits de fission. L'augmentation de la taille de grain permet donc une meilleure rétention des produits de fission gazeux.



**Figure 6 : Représentation schématique du comportement des gaz de fission lors de l'irradiation du combustible [FRA10]**

Par rapport à l'UO<sub>2</sub>, Le MOX relâche de manière différente. Des études spécifiques comme les programmes IFA 642 et MORGANE ont permis de mieux évaluer l'influence de la répartition du plutonium, qui dépend du procédé de fabrication employé et de la teneur en plutonium, c'est à dire de la fraction volumique des amas plutonifères, sur le relâchement des gaz de fission lors de l'irradiation. La conclusion générale de ces programmes est que le combustible MOX MIMAS relâche un peu plus que UO<sub>2</sub>, car il présente une moins bonne conductivité thermique [CAR01], ce qui entraîne une température à cœur plus élevée. Les MOX COCA et MIMAS qui diffèrent en homogénéité de répartition en plutonium à l'échelle micrométrique ont des niveaux de relâchement similaires. Ces conclusions ont également été proposées par White *et al.* [WHI01] qui précisent, à partir de mesures et de simulations, que le relâchement supérieur du MOX est en partie lié à la température mais que le niveau de relâchement global semble indépendant du procédé de fabrication.

La localisation d'une proportion significative du plutonium dans les amas plutonifères implique qu'une majorité des réactions de fissions se produit dans ces amas. Les amas sont donc le siège privilégié de la génération des produits de fission. Les amas de grande taille favoriseraient donc la formation de bulles de gaz de fission qui s'y concentrent. Or, si une telle bulle est interceptée par une fissure, une part majeure des gaz générés par l'amas va pouvoir être relâchée brusquement. Il est donc fondamental de limiter la taille des amas plutonifères pour garantir la Sûreté lors de transitoires thermiques incidentels.

### 1.3.3. Conclusions

Dans un contexte d'amélioration des performances du combustible MOX et d'accroissement des marges de sûreté des réacteurs de génération II et III, en fonctionnement normal et accidentel, l'utilisation optimale du combustible est principalement limitée par les phénomènes de restructuration et de relâchement des produits de fission gazeux.

Le phénomène de restructuration, « structure dite HBS », accroît le risque de libération brutale de gaz de fission lors de transitoires de puissance. La présence, au sein de la microstructure du combustible, d'amas riches en isotopes fissiles du plutonium, conduit à de forts taux de combustion locaux favorisant l'apparition de la structure HBS en leur sein. **Ces amas à fortes teneurs en Pu sont la conséquence directe de la répartition hétérogène du plutonium issue de sa fabrication.** Une solution fiable envisagée est d'optimiser la répartition en plutonium à l'issue du procédé de fabrication ce qui permettrait de réduire la taille des amas riches en plutonium. Une augmentation de la taille de grain à l'issue du procédé de fabrication est également envisagée car cela permettrait d'accroître la rétention des produits de fission en allongeant leur parcours de diffusion jusqu'aux joints de grain où leur relâchement y est facilité. **Ainsi, les combustibles avec une répartition homogène en Pu et à gros grains possèdent des atouts appréciables pour limiter l'apparition de la structure HBS et pour optimiser la durée de vie du combustible aux forts taux de combustion (en limitant le relâchement des gaz de fission).**

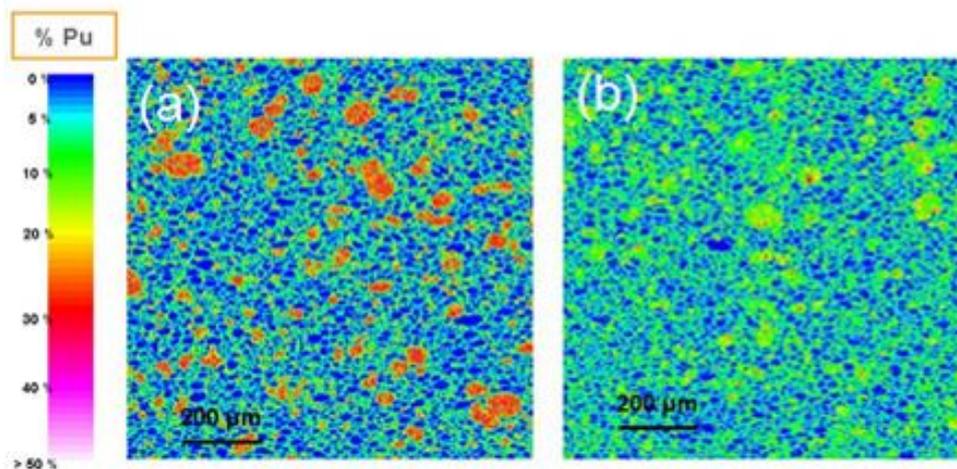
### 1.4. OBJECTIFS DE LA THESE : AMELIORER LE PRODUIT INDUSTRIEL MOX SANS MODIFIER SON PROCEDE DE FABRICATION

L'amélioration du comportement du combustible MOX sous irradiation passe, comme présenté précédemment, par une amélioration de la microstructure du produit après fabrication. Il s'agit d'améliorer la répartition de l'élément Pu et d'augmenter la taille de grain. Une des solutions envisageable est l'ajout d'un dopant au cours du procédé de fabrication du combustible, sans modifier ce procédé. A cette fin, l'addition de plusieurs adjuvants de fabrication (TiO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, S) a été naguère étudiée au CEA en partenariat avec AREVA NC. Des résultats encourageants sont rapportés dans le cas de l'addition de sesquioxyde de chrome (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

L'impact de l'adjuvant Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sur la distribution du plutonium, en cours de frittage du MOX a fait l'objet d'une précédente thèse au Département d'Etude des Combustible (DEC), réalisée par Pieragnoli [PIE07]. Ces travaux ont permis de mettre en évidence, par dopage, une homogénéisation accrue du plutonium et une augmentation de la taille de grains. L'auteur souligne l'importance de la formation de précipités de PuCrO<sub>3</sub> aux joints de grains lorsque la teneur initiale en chrome est supérieure à sa solubilité dans la matrice (U,Pu)O<sub>2</sub>. Sur la base de ces résultats un modèle d'homogénéisation a été proposé et un mode d'introduction du chrome au cours du procédé de fabrication industriel a été préconisé.

La Figure 7 illustre l'impact de l'ajout de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sur la répartition en plutonium, à partir de cartographies X colorisées de quantification en teneur Pu. Ces cartographies sont obtenues à partir de l'analyse de MOX fabriqués à la chaîne-test MELOX de teneur Pu/(U+Pu) proche de 7,7%. Sont représentées à gauche la microstructure d'un échantillon de référence (sans chrome) et à droite celle d'un échantillon dopé à 1450ppm de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [AUF06a]. Cette analyse permet de visualiser la fraction surfacique des zones plutonifères. En présence de chrome, on observe une diminution de la fraction surfacique d'amas de mélange mère (ou d'amas plutonifères représentés en rouge), une nette augmentation de la fraction sur-

facique de la zone d'enrobage (en vert), une diminution de la fraction surfacique d'amas uranifères (en bleu). L'effet homogénéisant du dopant  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  permet d'obtenir une distribution des « phases » qualifiée « d'inversée ». On ne se trouve plus des amas plutonifères dispersés dans une matrice uranifère, mais plutôt des amas uranifères dispersés dans une matrice  $(\text{U},\text{Pu})\text{O}_2$ .



**Figure 7 : Cartographies de l'élément Pu dans un MOX hétérogène à 7,7% Pu/(U+Pu) (a) sans ajout de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (b) avec 1450 ppm  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [AUF06.a]**

Ainsi, l'ajout de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  au cours du procédé de fabrication sans le modifier, permet d'accroître largement l'homogénéité de répartition du plutonium au sein de la microstructure : les amas riches en plutonium sont de taille moins importante et en nombre nettement plus réduit et la proportion de zone d'enrobage, qui témoigne de l'interdiffusion U-Pu lors du frittage, est significativement augmentée. L'interdiffusion U-Pu, accrue suite à l'ajout de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , entraîne également une augmentation de la taille moyenne de grains au sein de la zone d'enrobage ainsi que dans les amas riches en plutonium. De là on peut s'attendre à une amélioration du comportement sous irradiation. Le programme d'étude *Chromox* permettra d'étudier l'influence de l'ajout de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sur le comportement sous irradiation du combustible MOX.

## 2. GENERALITES SUR LES SYSTEMES $\text{UO}_{2+x}$ , $\text{PuO}_{2-x}$ ET $(\text{U}_{1-y}\text{Pu}_y)\text{O}_{2+x}$

Pour étudier l'impact du dopage au chrome sur la microstructure du combustible MOX, il est nécessaire, dans un premier temps, de décrire les propriétés des combustibles  $\text{UO}_{2+x}$  et  $(\text{U}_{1-y}\text{Pu}_y)\text{O}_{2-x}$  non dopés en chrome. La description de leurs propriétés permettra, par la suite, de mieux interpréter l'impact de la présence de chrome sur la chimie du matériau et de mieux comprendre son influence sur la microstructure du combustible.

### 2.1. DIAGRAMME DE PHASE DES OXYDES $\text{MO}_{2+x}$ (AVEC $M=\text{U}$ ET/OU $\text{Pu}$ )

La région d'intérêt du diagramme binaire U-O est présentée Figure 8. Le diagramme montre l'existence de nombreux composés intermédiaires stables en fonction de la température et du ratio O/U. Les principaux composés stables dans ce domaine sont :  $\text{UO}_2$ ,  $\text{U}_4\text{O}_9$ ,  $\text{U}_3\text{O}_7$  et  $\text{U}_3\text{O}_8$ . Ces compositions sont attendues en raison des nombreux degrés d'oxydation que peut prendre l'U (+IV, +V, +IV).  $\text{UO}_{2+x}$  présente un large domaine de stœchiométrie en oxygène qui s'étend depuis les faibles températures jusqu'au point de fusion. L'augmentation de la température a pour effet d'élargir ce domaine qui est compris entre 2,00 et 2,22 à 1073K et 1,60 et 2,30 à 2673 K. Ce large domaine de stœchiométrie montre que la structure fluorine est conservée pour une large gamme de températures et de pressions partielles d'oxygènes. A noter qu'il n'existe pas de composé intermédiaire stable dans le domaine de sous-stœchiométrie de  $\text{UO}_2$  ( $\text{O}/\text{M} < 2$ ).

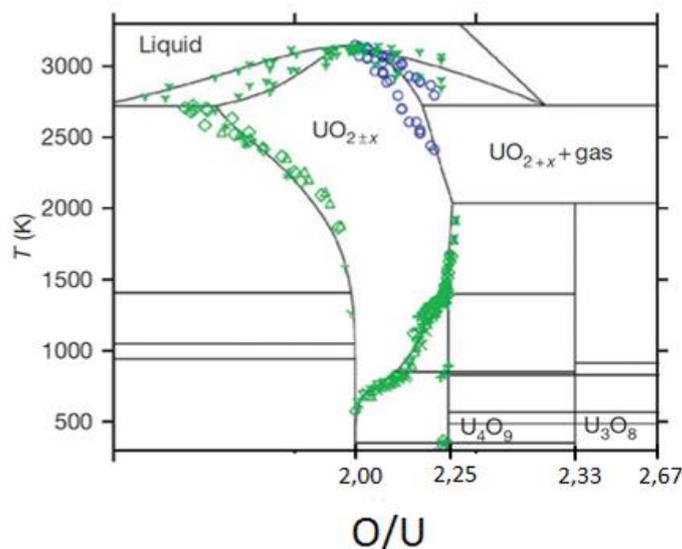


Figure 8 : Diagramme de phases du système U-O dans la région  $\text{UO}_2$ - $\text{U}_3\text{O}_8$  [GUE12]

La région d'intérêt du diagramme binaire Pu-O est présentée Figure 9. Contrairement à l'uranium qui peut être oxydé de l'état de valence +IV à l'état de valence +V et +VI, le plutonium peut être, lui, réduit de l'état de valence +IV à +III. Ainsi, les composés stables apparaissent dans le domaine de sous-stœchiométrie du composé  $\text{PuO}_2$  ( $\text{O}/\text{Pu} < 2$ ). Quatre composés stables en fonction de la température et de la pression partielle d'oxygène sont répertoriés :  $\text{PuO}_2$  ( $\gamma$ - $\text{PuO}_2$ ),  $\text{Pu}_{1,61}$  ( $\alpha'$ - $\text{Pu}_2\text{O}_3$ ),  $\text{PuO}_{1,52}$  ( $\alpha$ - $\text{Pu}_2\text{O}_3$ ) et  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  ( $\beta$ - $\text{Pu}_2\text{O}_3$ ).

Les composés  $\beta$ - $\text{Pu}_2\text{O}_3$  et  $\alpha$ - $\text{Pu}_2\text{O}_3$ , définis pour des ratios  $\text{O}/\text{Pu}=1,5$  et  $1,52$  respectivement, sont stœchiométriques tandis que les composés  $\gamma$ - $\text{PuO}_2$  et  $\alpha'$ - $\text{Pu}_2\text{O}_3$  définis pour des ratios  $\text{O}/\text{Pu}$  de 2 et 1,61

respectivement, possèdent des domaines de non-stœchiométrie. A noter que le composé  $\alpha$ -Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> qui est uniquement défini pour un ratio O/Pu = 1,52 d'après Guéneau *et al.* [GUE08], possède d'après Chikalla *et al.* [CHI64] un domaine de sur-stœchiométrie.  $\gamma$ -PuO<sub>2</sub> possède une plage de sous-stœchiométrie. A température ambiante, elle est comprise entre  $1,995 \leq O/Pu < 2$  d'après Guéneau *et al.* [GUE08] et entre  $1,98 \leq O/Pu < 2$  d'après Chikalla *et al.* [CHI64]. L'augmentation de la température a pour effet d'élargir la plage de sous-stœchiométrie de PuO<sub>2-x</sub> qui, à partir de 1400K, est comprise entre 1,60 et 2. Le composé PuO<sub>1,61</sub> possède, quant à lui, un domaine de sur-stœchiométrie, évoluant en fonction de la température et compris entre 1,61 et 1,69 à 800K.

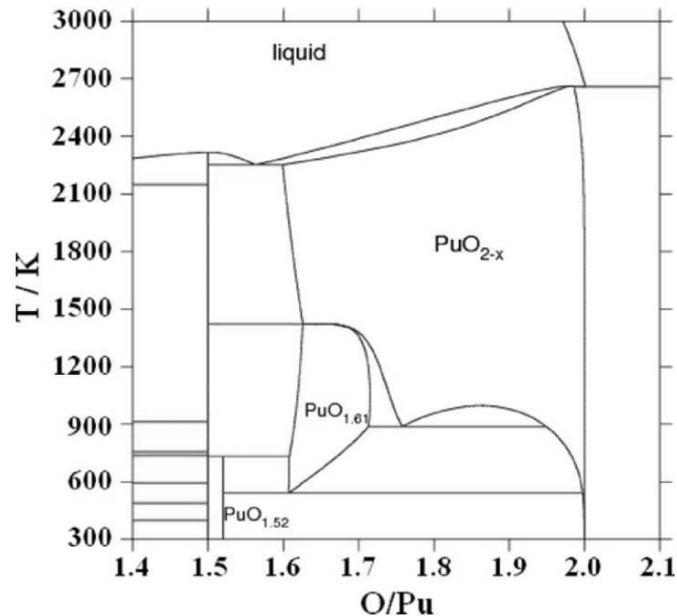


Figure 9 : Diagramme de phases du système Pu-O dans la région Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PuO<sub>2</sub> [GOT11]

Les données cristallographiques (y compris les paramètres de maille à température ambiante) relatives aux composés précédemment décrits sont présentées dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Données cristallographiques des composés du diagramme Pu-O dans la région Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PuO<sub>2</sub> [GUE08].

Composés	Structure	Groupe d'espace	Paramètre de maille (Å)
PuO <sub>2</sub>	Cubique à faces centrées	$Fm\bar{3}m$	a = 5,396(1)
PuO <sub>1,52</sub> ( $\alpha$ -Pu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Cubique centrée	$Ia\bar{3}$	a = 11,045(1)
PuO <sub>1,61</sub> ( $\alpha'$ -Pu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Cubique centrée	$Ia\bar{3}$	a = 10,991(1)
PuO <sub>1,5</sub> ( $\beta$ -Pu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Hexagonale	$P\bar{3}m1$	a = 3,838(1) c = 5,918(1)

Beaucoup moins d'informations sont disponibles pour le diagramme ternaire U-Pu-O. Une portion de ce diagramme à 25°C est présentée Figure 10 [GUE12]. Le domaine de sous-stœchiométrie de l'oxyde MO<sub>2-x</sub> peut être divisé en deux régions : la première région est monophasée de type MO<sub>2-x</sub> et correspond aux teneurs molaires en plutonium inférieures à ~17%. La seconde région est biphasée et s'étend sur tout le domaine des fortes teneurs en plutonium. Dans le domaine de sur-stœchiométrie de l'oxyde MO<sub>2</sub>, on retrouve une évolution proche de celle du binaire U-O. Ainsi, l'oxyde MO<sub>2</sub> présente un écart à la stœchiométrie dans les deux directions. A noter que la transition en température entre le domaine monophasé et biphasé n'a actuellement pas été précisément déterminée. On estime qu'avec

l'augmentation de la température, la zone biphasée régresse vers les fortes teneurs en plutonium pour disparaître au-delà de  $800^\circ\text{C}$  [MAR67].

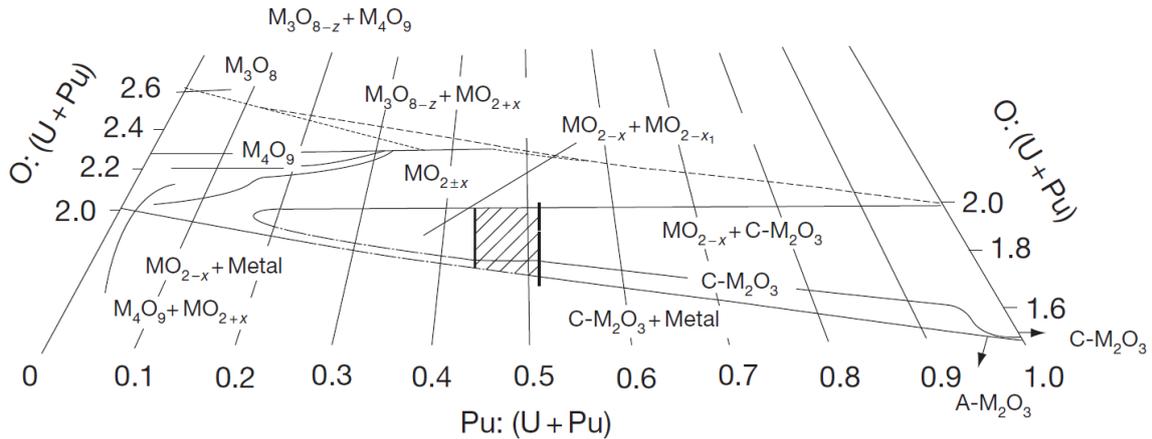


Figure 10 : Diagramme ternaire U-Pu-O à  $25^\circ\text{C}$  et pression atmosphérique [SAR70] et extrait de [GUE12]

## 2.2. STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE DES OXYDES $\text{MO}_{2\pm x}$ (AVEC $M=\text{U}$ ET/OU $\text{Pu}$ )

Les oxydes  $\text{UO}_{2+x}$ ,  $\text{PuO}_{2-x}$ , ainsi que l'oxyde mixte  $(\text{U}_{1-y}\text{Pu}_y)\text{O}_{2\pm x}$ , cristallisent dans une structure de type fluorine ( $\text{CaF}_2$ ) de groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$ . Le motif élémentaire peut être décrit de deux façons. Dans la première, les cations métalliques (uranium et plutonium) forment un réseau cubique à faces centrées dans lequel les anions  $\text{O}^{2-}$  occupent tous les sites tétraédriques (Figure 11.a) [OLA76]. La seconde façon de décrire la maille cristalline est de considérer le sous-réseau oxygène comme réseau principal dans lequel les cations métalliques occupent la moitié des sites de coordinance cubique (Figure 11.b) [OLA76], ce qui est bien sur strictement équivalent.

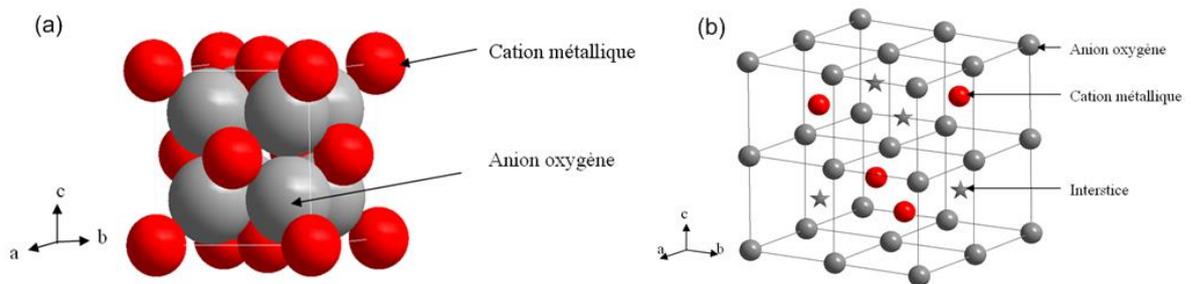


Figure 11 : La structure de l'oxyde mixte  $(\text{U}_{1-y}\text{Pu}_y)\text{O}_{2\pm x}$ . (a) Structure cfc du sous-réseau cationique à la composition nominale. (b) Sous-réseau anionique montrant les sites cationiques de coordinance cubique, les sites anioniques de coordinance tétraédrique et les sites interstitiels de coordinance cubique

Les valeurs des rayons ioniques des espèces U, Pu, Am et O sont présentées dans le Tableau 2.

**Tableau 2 : Rayons ioniques des espèces U, Pu, Am et O selon Shannon [SHAN69]**

Ion	Coordinance	Rayon ionique (Å)
O <sup>2-</sup>	IV	1,38
	VI	1,40
	VIII	1,42
U <sup>4+</sup>	VIII	1,00
U <sup>5+</sup>	VIII	0,89
Pu <sup>3+</sup>	VI	1,00
Pu <sup>4+</sup>	VI	0,86
	VIII	0,96

Les cations Pu<sup>4+</sup> et U<sup>4+</sup> en coordinance 8 (cubique) présentent des rayons ioniques proches, c'est pourquoi ils peuvent facilement se substituer l'un à l'autre dans le réseau cristallin. Cette substitution donne lieu à la formation d'une solution solide (U<sub>1-y</sub>Pu<sub>y</sub>)O<sub>2</sub> dans laquelle les cations métalliques sont distribués aléatoirement dans le sous-réseau cationique, et dont la teneur en plutonium (y) s'étend sur un large domaine [OLA76]. Une revue des données à température ambiante [TRU12] montre que la variation du paramètre de maille, en fonction de la teneur en Pu, de la solution solide (U<sub>1-y</sub>Pu<sub>y</sub>)O<sub>2</sub> stœchiométrique (O/M=2) est linéaire et comprise entre les paramètres de maille des phases UO<sub>2</sub> et PuO<sub>2</sub>. Cette variation linéaire du paramètre de maille en fonction de la teneur en plutonium est appelée loi de Végard, i.e.  $a$  (Å) = 5,4700 - 0,074 y<sub>Pu</sub> [KON10].

Les diagrammes de phases binaires et ternaires, présentés Figure 8, 9 et 10, montrent que l'oxyde mixte (U<sub>1-y</sub>Pu<sub>y</sub>)O<sub>2±x</sub> possède en dehors de la stœchiométrie (O/M=2) un très large domaine d'existence en fonction de la température et de la pression partielle d'oxygène. Dans le domaine sous-stœchiométrique, l'évolution de l'écart du paramètre de maille  $\Delta a$  (nm) de la solution solide (U<sub>1-y</sub>Pu<sub>y</sub>)O<sub>2-x</sub> par rapport à la loi de Végard est donnée par la relation suivante, en fonction de la teneur en plutonium y et de l'écart à la stœchiométrie x [KON10] :

$$\frac{\Delta a}{x} = 0,0285 + 0,028 \cdot y_{Pu}$$

Haschke et al. [HAS00] ont montré qu'il existait une relation donnant les variations du paramètre de maille de PuO<sub>2-x</sub> en fonction de l'écart à la stœchiométrie (O/Pu). Cette relation est cependant uniquement graphique. À la composition nominale (O/Pu=2), il est de 0,5396 nm [MOR06].

### 2.3. INFLUENCE DE LA PRESSION PARTIELLE DE DIOXYGENE ET DE LA TEMPERATURE SUR L'ECART A LA STOECHIMETRIE DE L'OXYDE MIXTE (U<sub>1-y</sub>Pu<sub>y</sub>)O<sub>2±x</sub>

L'enthalpie libre molaire partielle du dioxygène communément appelée potentiel d'oxygène, varie fortement en fonction de l'écart à la stœchiométrie. Pour une composition donnée de l'oxyde mixte Pu/(U+Pu), le potentiel d'oxygène dépend de la température. La pression partielle d'oxygène du mélange gazeux en équilibre à l'interface solide-gaz s'exprime de la manière suivante :

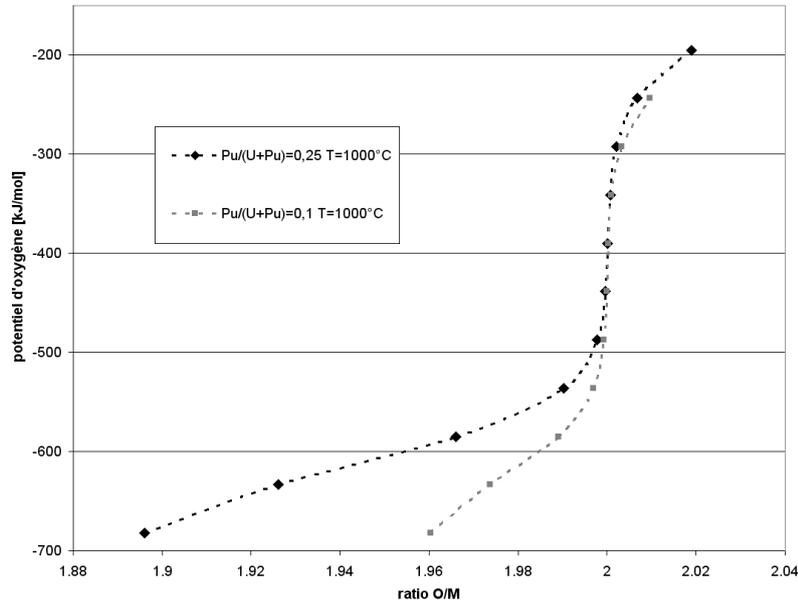
$$\Delta\bar{G}(O_2) = \Delta\bar{H}(O_2) - T\Delta\bar{S}(O_2) = RT \ln(P(O_2))$$

Où  $p(O_2)$  est la pression partielle d'oxygène exprimée en bar.  $\Delta\bar{G}(O_2)$  est exprimé en J/mol,  $\Delta\bar{H}(O_2)$  et  $\Delta\bar{S}(O_2)$  sont respectivement l'enthalpie et entropie de dissolution de O<sub>2</sub> dans l'oxyde mixte, exprimés en J.mol<sup>-1</sup> et J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>. T est la température en Kelvin et R la constante des gaz parfaits.

Des modèles thermodynamiques tels que le « modèle de la solution solide idéale à 15 pôles » proposé par De Franco [FRA76], le « modèle des solutions solides sub-régulières » proposé par Lindemer et Besmann [BES85], [LIN85], [BAL89], ou encore le « modèle de solution solide régulière à sous-réseaux ioniques » développé par Guéneau « et al. » [GUE12] en utilisant la méthode CALPHAD [SAU98] permettent de calculer le potentiel d'oxygène de (U,Pu)O<sub>2±x</sub> en fonction de l'écart à la stœchiométrie, du rapport Pu/(U+Pu) et de la température.

Le modèle des îlots est le plus ancien. Il est valable pour des valeurs Pu/(U+Pu) allant de 0 à 30%, des écarts à la stœchiométrie inférieurs à 0,06 et des températures comprises entre 800°C et 1100°C. Le domaine de validité du modèle de Lindemer et Besmann est plus étendu. Les teneurs en plutonium sont équivalentes mais la température peut être comprise entre 800°C et 2200°C et la plage d'écarts à la stœchiométrie s'étend de  $x = -0,1$  à  $x = +0,1$ . **Le modèle le plus communément utilisé aujourd'hui, est le modèle thermodynamique de « solution solide (U,Pu)O<sub>2</sub> régulière à sous-réseaux ioniques » intégrée à la base de données « Fuelbase ».** La base de données est mise à jour en permanence par les valeurs les plus récentes.

La Figure 12 est un exemple d'évolution du potentiel d'oxygène du système (U<sub>1-y</sub>Pu<sub>y</sub>)O<sub>2±x</sub> en fonction de l'écart à la stœchiométrie à T = 1000°C et ce, pour différentes teneurs en plutonium. Les courbes ont été obtenues à partir du programme de calcul d'équilibre thermochimique SAGE (Solgasmix-based Advanced Gibbs Energy minimizer). Pour ce graphique, le programme a utilisé la base de données pour (U<sub>1-y</sub>Pu<sub>y</sub>)O<sub>2±x</sub> établie à partir du modèle de Lindemer et Besmann (modèle RKMP de solutions solides sub-régulières).



**Figure 12 : Potentiel d'oxygène du système  $(U_{1-y}Pu_y)O_{2\pm x}$  à différentes teneurs Pu en fonction du ratio O/M. Valeurs obtenues à partir du programme de calcul d'équilibre thermochimique SAGE en utilisant une base de données établie à partir du modèle des solutions solides sub-régulières de Lindemer et Besmann**

La Figure 12 indique que l'oxyde mixte stœchiométrique ( $O/M = 2$ ) est stable pour un large domaine de potentiel d'oxygène. En dehors de ce domaine de stœchiométrie, la modification des états de valence des cations métalliques entraîne un équilibre des charges ioniques qui conduit à un excès ou un défaut en oxygène (augmentation ou diminution du rapport O/M).

## 2.4. DEFAUTS PONCTUELS ET DEFAUTS COMPLEXES DANS LE SYSTEME $(U,Pu)O_{2\pm x}$

### 2.4.1. Défauts ponctuels isolés

Nous venons de voir que le changement de valence de part et d'autre de la composition  $O/M = 2$  conduit à l'apparition d'un excès d'un défaut en oxygène, autrement dit de défauts ponctuels. Dans les oxydes mixtes, les défauts du sous-réseau anionique prédominent (lacunes d'oxygène et interstitiels d'oxygène). Il est important de connaître l'évolution de ce type de défauts ponctuels en termes de concentration car ils gouvernent les mécanismes de diffusion, de densification et de croissance granulaire [BER98]. Ces défauts ponctuels peuvent être soit isolés soit se regrouper pour former deux types de défauts composés : les défauts de Frenkel (création d'une lacune et d'un interstitiel associé) et les défauts de Schottky (création simultanée de deux lacunes anioniques pour une lacune cationique). En utilisant la nomenclature de Kröger-Vink des défauts ponctuels isolés, leurs équations bilan de formation s'écrivent :

Défaut de Schottky :

$$0 = 2V_O^{\bullet\bullet} + V_M^{\prime\prime\prime}$$

Défaut de Frenkel :

$$M_M^X = V_M^{\prime\prime\prime} + M_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet}$$

$$O_O^X = V_O^{\bullet\bullet} + O_i^{\prime\prime}$$

Dans cette nomenclature,  $M_M^x$  et  $O_O^x$  représentent respectivement un cation uranium ou plutonium et un anion oxygène en position normale sur leurs sous-réseaux respectifs. L'indice  $i$  désigne un ion en position interstitielle.  $V_O$  et  $V_M$  représentent respectivement une lacune oxygène et une lacune métallique. Les différences de charges par rapport au réseau normal sont représentées par « ' » si elles sont négatives, « • » si elles sont positives et « × » si elles sont neutres.

#### 2.4.1.1. Evolution de la concentration en défauts ponctuels

Chaque défaut ponctuel entraîne une augmentation de l'enthalpie libre du cristal d'une quantité  $\Delta G_f = \Delta H_f - T\Delta S_f$  appelée enthalpie libre de formation du défaut. A une température donnée, il existe une concentration thermodynamique d'équilibre en défauts ponctuels qui s'exprime de la manière suivante :

$$C_d = A \exp(-\Delta G_f / kT)$$

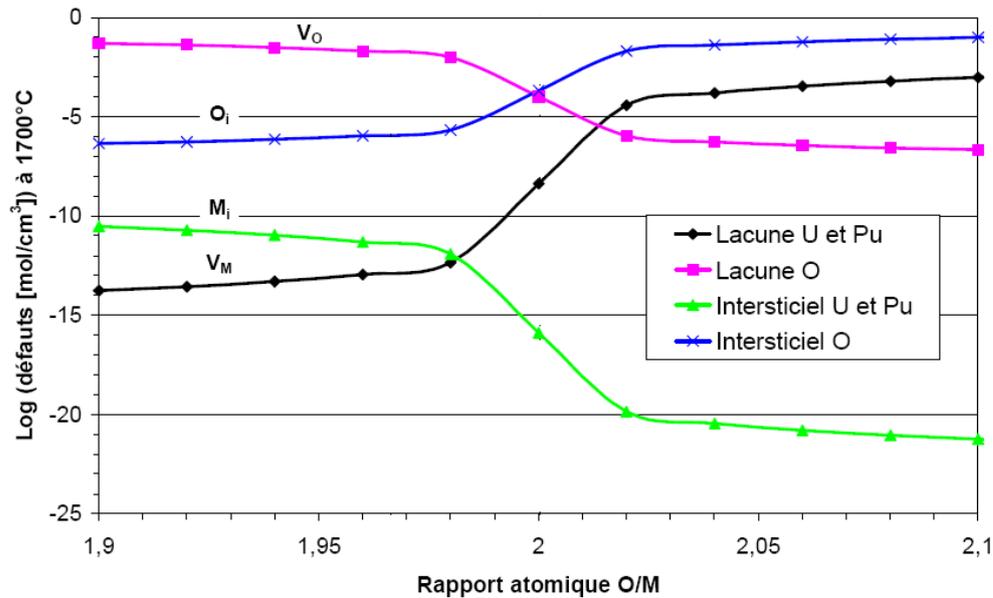
Où  $T$  est la température,  $k$  est la constante de Boltzmann ( $8,617 \cdot 10^{-5}$  eV.K) et  $A$  un facteur dépendant de la stœchiométrie du système. La concentration en défauts varie donc avec la température et le potentiel d'oxygène. Matzke et al. [MAT87] ont appliqué ce modèle thermodynamique classique au système  $MO_{2\pm x}$ . Ils ont établi des équations (Tableau 3) de concentrations en défauts ponctuels en fonction de l'écart à la stœchiométrie et de l'enthalpie de formation du défaut. Ces équations ont été établies sur la base d'expériences de diffusion analysées dans le cadre du modèle des défauts ponctuels. Le raisonnement pour l'établissement de ces équations est le suivant [CRO05]: on connaît expérimentalement les coefficients de diffusion de l'uranium et de l'oxygène et leur variation avec la stœchiométrie. En supposant que les défauts ponctuels soient responsables de l'écart à la stœchiométrie et de la diffusion, alors la variation des coefficients de diffusion permet de suivre la concentration en défauts ponctuels. Ce modèle « classique » d'évolution de la concentration en défauts ponctuels est appelé Point Defect Model (PDM).

**Tableau 3: Modèle classique (PDM) de l'évolution de la concentration en défauts élémentaires en fonction de l'écart à la stœchiométrie [MAT87]**

<b>Concentration en défauts dans MO<sub>2-x</sub></b>
$[V_O] = \frac{x}{2} \text{ en considérant } x/2 \gg [V_O]_{\text{thermique}}$ $[O_i] = \left(\frac{2}{x}\right) \exp(-\Delta G_{FO} / kT)$ $[V_M] = \left(\frac{4}{x^2}\right) \exp(-\Delta G_S / kT)$ $[M_i] = \frac{x^2}{4} \exp[-(\Delta G_{FU} - \Delta G_S) / kT]$
<b>Concentration en défauts dans MO<sub>2</sub></b>
$[O_i] = 2[V_O] = \sqrt{2} \exp[-\Delta G_{FO} / 2kT]$ $[V_M] = 2 \exp[-(\Delta G_S - \Delta G_{FO}) / kT]$ $[M_i] = \frac{1}{2} \exp[-(\Delta G_{FU} + \Delta G_{FO} - \Delta G_S) / kT]$
<b>Concentration en défauts dans MO<sub>2+x</sub></b>
$[O_i] = x, \text{ en considérant } x \gg [O_i]_{\text{thermique}}$ $[V_O] = \frac{1}{x} \exp[-\Delta G_{FO} / kT]$ $[V_M] = x^2 \exp[-(\Delta G_S - 2\Delta G_{FO}) / kT]$ $[M_i] = \frac{1}{x^2} \exp[-(\Delta G_{FU} + 2\Delta G_{FO} - \Delta G_S) / kT]$

Symboles utilisés : V : lacunes, O : oxygène, M : métal, i : interstitiel, ΔG : enthalpie de formation de défaut, FO : défaut de Frenkel d'oxygène, FU : défaut de Frenkel d'uranium, S : défaut de Schottky.

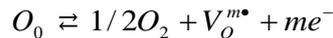
Matzke *et al.* [MAT87] ont déduit de ce modèle des valeurs d'enthalpie de formation des défauts élémentaires. Cependant, seule l'énergie de formation des paires de Frenkel d'oxygène a été véritablement déterminée expérimentalement et de nombreuses valeurs expérimentales sont référencées allant de 3,5 eV [MAT87] à 5,8 eV [TET85], ce qui témoigne de l'incertitude des mesures. Grâce aux expressions des concentrations et à leurs énergies de formation, il est ainsi possible de suivre leurs évolutions en fonction de l'écart à la stœchiométrie. Dubois [DUB03b] présente sur la base du modèle de Matzke, un calcul d'évolution de la concentration en défauts élémentaires à 1700°C en fonction du rapport O/M (Figure 13).



**Figure 13 : Evolution de la concentration en défauts ponctuels dans le système (U,Pu)O<sub>2±x</sub> en fonction de l'écart à la stœchiométrie pour une température de 1700°C [DUB03b]. Les courbes sont obtenues à partir du modèle (PDM) de Matzke [MAT87]**

○ **Domaine sous-stœchiométrique :**

Dans ce domaine, les lacunes d'oxygène sont les défauts prédominants dans le sous-réseau anionique. L'équation de formation des lacunes d'oxygène est la suivante :



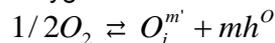
Les lacunes d'oxygène peuvent être isolées ou regroupées en défauts de type Schottky. La présence de lacunes d'oxygène peut induire la présence d'interstitiels métalliques dans le réseau cationique. Le nombre d'interstitiels métalliques reste très faible.

○ **Composition nominale stœchiométrique :**

A la stœchiométrie, la concentration en lacunes anioniques est égale à la concentration en oxygène interstitiel. Le défaut majoritaire est la paire de Frenkel d'oxygène (création d'une lacune et d'un interstitiel associé). La concentration en défauts dans le sous-réseau cationique ( $V_M$ ,  $M_i$ ) est négligeable à la stœchiométrie nominale.

○ **Domaine sur-stœchiométrique :**

Les ions oxygène en position interstitielle constituent les défauts prépondérants dans le sous-réseau anionique. L'équation de formation d'atomes oxygène interstitiels est la suivante :



L'introduction d'atomes oxygène ionisés induit dans le sous-réseau cationique la présence de lacunes métalliques en faible quantité. Catlow [CAT79] a montré par des calculs théoriques que pour  $x < 0,01$  les atomes d'oxygène additionnels/interstitiels occupaient les sites vacants de coordinance cubiques (c.f. Figure 11.b).

### 2.4.1.2. Limites du modèle

Des méthodes de calcul complexes de structure électronique « ab initio » développées dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont été introduites dans le but de calculer les énergies de formation des défauts ponctuels du système UO<sub>2+x</sub> [CRO01], [FRE05], [GEN08b].

Crocobette et al. [CRO01] ainsi que Freyss et al. [FRE05], qui ont été les premiers à introduire ces méthodes pour UO<sub>2+x</sub> et à les comparer aux données expérimentales de Matzke, ont utilisé les approximations LDA (Approximation de Densité Locale) et GGA (Approximation de Gradient Généralisé) respectivement. Bien que les valeurs d'énergies de formation calculées par ces auteurs soient en accord avec les fourchettes expérimentales, l'évolution de la concentration en défauts, analysée en appliquant le modèle de défauts ponctuels développé par Matzke, n'a pas permis de reproduire la domination des interstitiels d'oxygène sur toute la gamme de sur-stœchiométrie. Les auteurs en concluent que la variation de la stœchiométrie ne peut pas être décrite uniquement par des changements de concentration en défauts ponctuels isolés comme proposé par Matzke. Ils soulignent l'importance de considérer qu'il se forme non pas des défauts ponctuels isolés, mais aussi des agrégats de défauts dits complexes.

Plus tard, Geng et al. [GEN08b], ont effectué des calculs ab initio dans le cadre de la théorie DFT en utilisant l'approximation LSDA+U (approximation de la densité locale polarisée en spin). Contrairement aux approximations GGA et LDA, les calculs des énergies de formation des défauts prévoient, en appliquant le modèle des défauts ponctuels, la prédominance des défauts d'oxygène pour toutes les sur-stœchiométries de UO<sub>2+x</sub>. Cette méthode de calcul diffère des précédentes par un traitement plus approprié dans les codes de calcul des électrons 5f du dioxyde d'uranium.

Le modèle classique d'évolution de la concentration en défauts ponctuels, basé sur la loi d'action de masse, a été établi en supposant que les défauts ponctuels pilotent l'écart à la stœchiométrie et la diffusion. Toutefois, il n'est valable que pour des défauts ponctuels isolés car il est basé sur l'hypothèse que les défauts voisins n'interagissent pas entre eux. Or, même pour de faibles écarts à la stœchiométrie, des interactions non négligeables entre défauts se produisent. Ces interactions de type coulombiennes induisent des distorsions de réseau et provoquent la formation d'agrégats de défauts dits complexes. Le modèle classique de défaut ponctuel utilisé par Matzke n'est donc valable que pour de faibles écarts à la stœchiométrie. Des méthodes de calculs complexes ont été introduites dans le but de déterminer les énergies de formation des défauts ponctuels. De ces méthodes, il apparaît essentiel de mieux considérer le rôle des électrons de valence, notamment celui des électrons 5f.

### 2.4.2. Défauts complexes

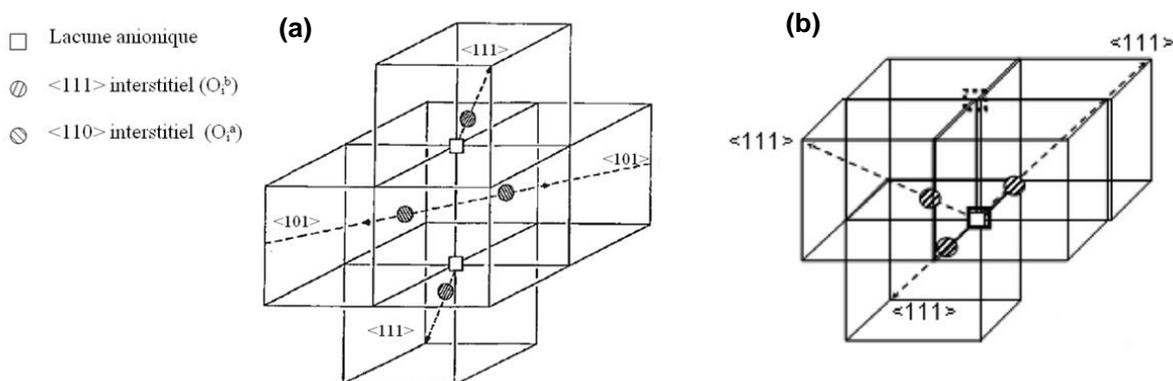
Dans le domaine de non-stœchiométrie et sous l'effet d'interactions, les défauts forment des structures complexes appelés « clusters ». Aussi complexes que soient ces défauts, leurs descriptions reposent néanmoins sur l'association de défauts ponctuels.

#### 2.4.2.1. Domaine sur-stœchiométrique

La description des défauts complexes dans (U,Pu)O<sub>2+x</sub> repose sur la similitude des systèmes UO<sub>2+x</sub> et (U,Pu)O<sub>2+x</sub>. Les défauts structuraux complexes dans le système (U,Pu)O<sub>2+x</sub> sont décrits en considérant le modèle de Willis. Willis [WIL63] a mis en évidence par diffraction neutronique sur un monocristal d'UO<sub>2</sub>

légèrement sur-stœchiométrique ( $x = 0,13$ ) un cluster de défauts oxygène. Ce modèle de défaut complexe correspond à la combinaison de deux types d'interstitiels oxygènes dans la même maille :  $\text{O}_i^a$  et  $\text{O}_i^b$ . Les deux interstitiels oxygène  $\text{O}_i^a$  issus de la phase gazeuse déplacent deux atomes du sous-réseau oxygène  $\text{O}_i^b$  laissant ainsi deux sites vacants. La maille contient, au final, quatre interstitiels et deux lacunes. Les interstitiels ne se situent pas exactement dans la position interstitielle naturelle (sites interstitiels de coordinance cubique, *c.f.* Figure 11) mais sont décalés de cette position d'environ 1 Å le long de l'axe  $\langle 110 \rangle$  pour  $\text{O}_i^a$  et  $\langle 111 \rangle$  pour  $\text{O}_i^b$ . Une représentation schématique de ce défaut complexe est montrée Figure 14.a. Ce défaut est souvent noté  $2(\text{O}_i^a \text{O}_i^b \text{V}_o)^m$  avec  $m$  la charge du complexe. A noter que des clusters de type (1 : 2 : 2), (4 : 3 : 2) sont également proposés dans la littérature [GEN08c].

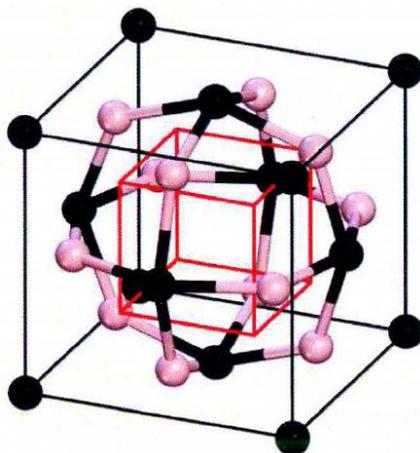
Des calculs de structure électronique ab initio [GEN08a] basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et utilisant l'approximation LSDA+U, suggèrent que le défaut de Willis n'est pas énergétiquement stable. D'après les auteurs, le défaut de Willis dégénérerait en une lacune entourée de trois interstitiels de type  $\text{O}_i^b$  (Figure 14.b).



**Figure 14 : Représentation (a) du cluster de défauts oxygène de Willis (2 : 2 : 2) et (b) de sa relaxation énergétiquement plus stable V-30'' [GEN08a]**

Andersson et al. [AND09] ont prédit à partir de calculs ab initio, l'existence du défaut  $(\text{V}-30'')_2$  par combinaison de deux défauts V-30''. Cependant, d'après [CHE10], la concentration de ce défaut est négligeable sur toute la gamme de sur-stœchiométrie.

Aux forts écarts à la stœchiométrie, le défaut proposé comme stable est le cuboctaèdre COT-v [GEN08b]. Il est représenté Figure 15. L'un des arguments en faveur de l'existence de ce modèle structural est qu'il a permis d'interpréter les expériences de diffraction neutronique sur les composés  $\text{U}_4\text{O}_9$  et  $\text{U}_3\text{O}_7$  [GAR06]. Il serait donc à l'origine des phases oxydées de  $\text{UO}_2$  et présent à proximité du changement de phase ( $x = 0,25$ ). D'après Chen et al. [CHE10] la stabilité énergétique du cuboctaèdre serait accrue par incorporation d'un oxygène au centre de la structure. Ce dernier complexe est noté COT-o.



**Figure 15 : Représentation du cuboctaèdre (COT-v) U<sub>6</sub>O<sub>12</sub> [GEN08b] En noir les atomes d'uranium, en rouge les atomes d'oxygène. Le cube rouge indique les positions théoriques des ions oxydes**

Les domaines de stabilité, les changements possibles dans la forme et la taille, les taux d'association/dissociation en fonction de l'écart à la stœchiométrie et de la température de ces clusters sont toujours des sujets d'actualité et sujets à des controverses. Les calculs de structure électronique *ab initio* basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et utilisant l'approximation LSDA+U ont permis aux auteurs [GEN08a], [GEN08b], [GEN08c], [CHEN10] de développer un nouveau scénario d'équilibres thermodynamiques de défauts dans le système UO<sub>2+x</sub>. 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 de défauts qui coexisteraient et dont certains existeraient dans des états métastables. Les stœchiométries correspondant aux frontières de stabilité des différents défauts complexes ne sont cependant pas encore clairement identifiées et font actuellement l'objet de recherches approfondies.

#### 2.4.2.2. Domaine sous-stœchiométrique

La description des défauts complexes dans (U,Pu)O<sub>2-x</sub> repose sur la similitude des systèmes PuO<sub>2-x</sub> et (U,Pu)O<sub>2-x</sub>. Il existe cependant très peu d'informations dans le domaine de sous-stœchiométrie de l'oxyde mixte. Aucun défaut complexe n'a d'ailleurs été observé expérimentalement dans ce domaine de stœchiométrie. Atlas et al. [ATL65], qui ont établi un modèle thermodynamique statistique, ont d'abord suggéré que la plupart des défauts dans PuO<sub>2-x</sub> étaient des ions interstitiels de plutonium à l'état 4+. Cheureau et al. [CHE76], qui obtiennent des valeurs expérimentales pour PuO<sub>2-x</sub> en parfait accord avec celles d'Atlas, les ont interprétées quant à eux, en considérant un défaut complexe composé de deux lacunes d'oxygène. Schimtz [SCH75] propose pour PuO<sub>2-x</sub> un défaut complexe résultant de l'association d'une lacune d'oxygène une fois ionisée et d'un ion Pu réduit à son état trivalent. Cette hypothèse est plus plausible que les précédentes car, dans le domaine de sous-stœchiométrie, la réduction de Pu<sup>4+</sup> en Pu<sup>3+</sup> entraîne la formation de lacunes d'oxygène afin de respecter la neutralité électrique. Il est alors raisonnable d'estimer que les lacunes d'oxygène auront tendance à s'associer aux cations plutonium réduits. La structure de ce complexe est la suivante :  $[Pu' - V_o^\bullet - Pu^\times]$ .

Afin de tenir compte de l'association des défauts en « cluster » et pour expliquer le comportement de PuO<sub>2-x</sub> proche de la limite de la transition de phase PuO<sub>2-x</sub> (CFC) - Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (CC), Manes et Pozzi [MAN76] proposent un modèle statistique dont l'originalité repose sur l'hypothèse de la formation de groupements quasi-moléculaires de zones d'ordre à courte distance. Le premier de ces dé-

fauts  $[Pu' - V_o^{**} - Pu']$ , résultant de l'association d'une lacune doublement chargée et de deux ions Pu réduits, devient un cluster d'ordre 0. Par la suite, des clusters d'ordre croissant vont former des micro-domaines, déformant la structure CFC jusqu'à la rupture. Ce modèle est en excellent accord avec le diagramme de phase Pu-O jusqu'à la phase de structure hexagonale Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Marin [MAR88] indique que les clusters « Manes-Schmitz » ne seraient stables que jusqu'à une certaine valeur de concentration à partir de laquelle ils se transformeraient en domaines présentant la phase hexagonale Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les auteurs ont proposé l'évolution schématique du Tableau 4.

**Tableau 4 : Relations schématiques entre les concentrations de clusters et l'existence de domaines de Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en fonction de l'abondance relative d'atomes de Pu à la valence +III [MAR88]**

$Pu^{3+} / (Pu^{3+} + Pu^{4+})$	0	0,5	1
<b>Concentration en « cluster »</b> $[Pu' - V_o^{**} - Pu']$			
<b>Concentration en Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>			

Noyau [NOY12] a récemment démontré par analyses EXAFS que les défauts complexes dans le domaine de sous-stœchiométrie de (U<sub>0,55</sub>, Pu<sub>0,45</sub>)O<sub>2-x</sub> étaient répartis de manière non aléatoire au sein de la structure fluorine. L'auteur propose que ces clusters résultent de l'association d'une lacune doublement chargée et de deux ions Pu réduits.

Beauvy [BEA92] a montré que les défauts complexes classiquement utilisés  $[Pu' - V_o^* - Pu^x]$  et  $[Pu' - V_o^{**} - Pu']$  sont à prendre en compte dans le cas de l'oxyde mixte (U<sub>1-y</sub>Pu<sub>y</sub>)O<sub>2-x</sub> au-delà d'une concentration atomique en plutonium de 15%. En dessous de 15 % atomique de plutonium, des défauts complexes tels que  $(Pu' - V_o^*) + e^-$  seraient à considérer.

Ainsi, il est communément admis que les défauts complexes, dans le domaine de sous-stœchiométrie de l'oxyde mixte, résultent de l'association des lacunes d'oxygène associées à des cations de Pu réduits. Cependant, cette hypothèse n'a jamais été vérifiée par l'expérience.

## 2.5. MECANISMES ET COEFFICIENTS D'INTERDIFFUSION U-Pu SOUS CONDITIONS REDUCTRICES

Les défauts ponctuels et complexes précédemment décrits gouvernent les mécanismes de diffusion entre les ions U et Pu au sein de l'oxyde mixte (U,Pu)O<sub>2-x</sub>. Ce paragraphe décrit d'abord les mécanismes d'interdiffusion U-Pu sous conditions réductrices. Puis, le lien entre les coefficients d'interdiffusion disponibles dans la littérature et la nature des défauts complexe est présenté.

### 2.5.1. Mécanismes de diffusion lors du frittage sous conditions réductrices

Dans le cas de l'oxyde mixte (U,Pu)O<sub>2-x</sub>, c'est la diffusion des cations qui contrôle d'un point de vue cinétique les mécanismes de transport de masse. Au cours du frittage, les phénomènes de densification, de formation de la solution solide et de grossissement granulaire entrent en concurrence. Les travaux de Mendez [MEN95] portant sur la diffusion à l'interface d'un couple UO<sub>2</sub>/PuO<sub>2</sub> sous forme de poudre comprimée, ont montré que sous conditions réductrices, l'espèce la plus diffusante est le Pu (entraînant un effet Kirkendall). À l'interface UO<sub>2</sub>/PuO<sub>2</sub>, l'auteur a observé, coté UO<sub>2</sub>, la présence d'une zone de petits grains correspondant au fait que Pu migre loin de l'interface entre les grains d'UO<sub>2</sub> et limite la croissance de ces derniers. L'uranium, par contre, ne semble pas diffuser dans les joints de grain de l'oxyde de plutonium. La migration intergranulaire du plutonium prend place au cours de la densification, dès la montée en température et ce, jusqu'au palier de frittage. La croissance granulaire, côté UO<sub>2</sub>, qui apparaît à la fin du second stade de densification se trouve limitée cinétiquement par le processus de diffusion intergranulaire de Pu. **La diffusion en volume de U et Pu, nécessaire à la formation de la solution solide, apparaît à température élevée (1400°C-1500°C) au cours du dernier stade de densification. C'est un phénomène lent par rapport à la diffusion intergranulaire du Pu.** Mendez a montré qu'au cours d'un palier de frittage de quatre heures, l'interdiffusion volumique se fait sur de très courtes distances et dans les zones dans lesquelles les grains d'UO<sub>2</sub> et de PuO<sub>2</sub> sont suffisamment petits (< μm) pour former la solution solide pendant ce palier.

Dans son étude Mendez [MEN95] a également étudié l'effet du potentiel d'oxygène sur l'interdiffusion U-Pu à l'interface du couple UO<sub>2</sub>-PuO<sub>2</sub> cru. Comme le montrent les cartographies de spectroscopie par dispersion en longueur d'onde (WDS) de l'élément Pu, présentées Figure 16, la diffusion intergranulaire semble fortement dépendante de la pression partielle d'oxygène imposée lors du frittage. L'auteur indique que la diffusion intergranulaire du plutonium, après frittage à 1750°C – 370 kJ.mol<sup>-1</sup>, s'étend sur une distance de 50 μm alors qu'après frittage à 1750°C, -520 kJ.mol<sup>-1</sup> elle ne s'étend que sur 25 μm environ.

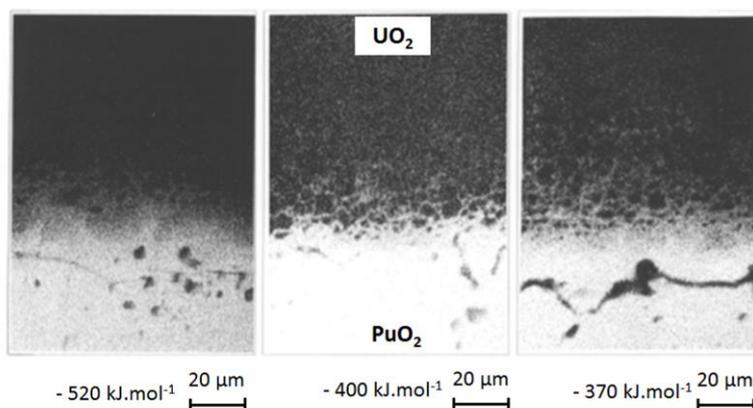


Figure 16 : Cartographies WDS de l'élément Pu à l'interface d'un couple UO<sub>2</sub>-PuO<sub>2</sub> issu de frittages sous différentes atmosphères [MEN95]

## 2.5.2. Coefficients d'interdiffusion U-Pu

La méthodologie expérimentale employée par Mendez, à savoir l'utilisation de pastilles crues, ne permet pas de déduire des valeurs de coefficient d'interdiffusion fiables. En effet, les coefficients d'interdiffusion reflètent aussi des phénomènes de densification et de grossissement granulaire qui impactent l'interdiffusion et sont dépendants de la granulométrie des poudres initiales. L'utilisation de couples préalablement densifiés est un prérequis pour déterminer des coefficients d'interdiffusion. Dans le cas des couples de monocristaux, seule la diffusion volumique intervient alors que dans le cas de couples de polycristaux, la diffusion volumique et la diffusion intergranulaire interviennent.

La Figure 17 synthétise les données expérimentales disponibles, en fonction du potentiel d'oxygène, sur les coefficients d'interdiffusion entre couples de monocristaux UO<sub>2</sub>/PuO<sub>2</sub> (bande grise sur la Figure 17.a) et de couples de polycristaux préalablement densifiés UO<sub>2</sub>/PuO<sub>2</sub> (Figure 17.a) et UO<sub>2</sub>/(U<sub>1-y</sub>Pu<sub>y</sub>)O<sub>2-x</sub> (Figure 17.b). Les résultats obtenus sur les monocristaux (bande grise sur la Figure 17.a) montrent que le coefficient d'interdiffusion volumique présente un minimum pour une valeur du rapport O/M proche de 1,998. Dans un oxyde mixte idéal ce minimum devrait correspondre à la stœchiométrie exacte (O/M=2,000). Cependant, dans un système réel les impuretés et l'américium de décroissance, peuvent déplacer le potentiel d'oxygène auquel le minimum est observé [RUE01], [NOY12]. La variation du coefficient d'interdiffusion volumique depuis la valeur basse serait la conséquence de la modification du degré d'oxydation des cations uranium et plutonium (c.f. § 2.3) impactant donc la nature des défauts complexes à l'origine des mécanismes d'interdiffusion volumique. Dans le domaine de sous-stœchiométrie de l'oxyde mixte (O/M<2,000), l'augmentation du rapport Pu<sup>3+</sup>/(Pu<sup>3+</sup>+Pu<sup>4+</sup>) a pour effet d'augmenter l'interdiffusion volumique U-Pu. Matzke [MAT87] a suggéré que Pu<sup>3+</sup>, de rayon ionique plus grand que Pu<sup>4+</sup>, diffuserait plus rapidement que les « petits » ions Pu<sup>4+</sup> du fait de la formation de défauts complexes dans le domaine de sous-stœchiométrie de l'oxyde mixte. Comme présenté dans le paragraphe 2.4.2.2, dans ce domaine, le défaut prédominant  $[Pu' - V_o^{**} - Pu']$  résulterait de l'association d'une lacune doublement chargée et de deux ions Pu réduits [MAN76], [BEA92], [MAR88], [NOY12].

Les données expérimentales de **coefficient d'interdiffusion global, volumique et intergranulaire**, entre couples de polycristaux UO<sub>2</sub>/PuO<sub>2</sub> et UO<sub>2</sub>/(U<sub>1-y</sub>Pu<sub>y</sub>)O<sub>2-x</sub> présentées Figure 17.a et Figure 17.b, sont relativement dispersées. Cette dispersion est probablement liée à la différence de taille de grains et d'homogénéité de répartition du Pu entre les pastilles constituant les couples, ces différences varient souvent eux-mêmes au cours de l'interdiffusion. Pour les couples UO<sub>2±x</sub>/PuO<sub>2-x</sub> (Figure 17.a), bien que les valeurs soient peu nombreuses, il semblerait qu'il existe, comme dans le cas de couples de monocristaux, une valeur minimale du coefficient d'interdiffusion global. Cependant, cette valeur minimale se situerait à un potentiel d'oxygène moins élevé que dans le cas de l'interdiffusion volumique, représentée par la bande grise. Pour les couples UO<sub>2</sub>/(U<sub>1-y</sub>Pu<sub>y</sub>)O<sub>2-x</sub> (Figure 17.b), on observe une forte dépendance du coefficient d'interdiffusion global en fonction du potentiel d'oxygène. L'existence d'un minimum n'est pas clairement observée. Cependant les auteurs ont extrapolé la position de ce minimum en traçant la courbe en trait plein sur la Figure 17.b, pour une concentration en plutonium de 17 %. Les valeurs de O/M y sont reportées. Si la tendance de cette courbe est vérifiée, il semblerait que le minimum corresponde à un rapport O/M de 1,98. La similarité de l'ensemble des courbes obtenues suggère que les mécanismes de diffusion sont les mêmes, à savoir une diffusion via des clusters de type  $[Pu' - V_o^{**} - Pu']$  dans le domaine de la sous-stœchiométrie.

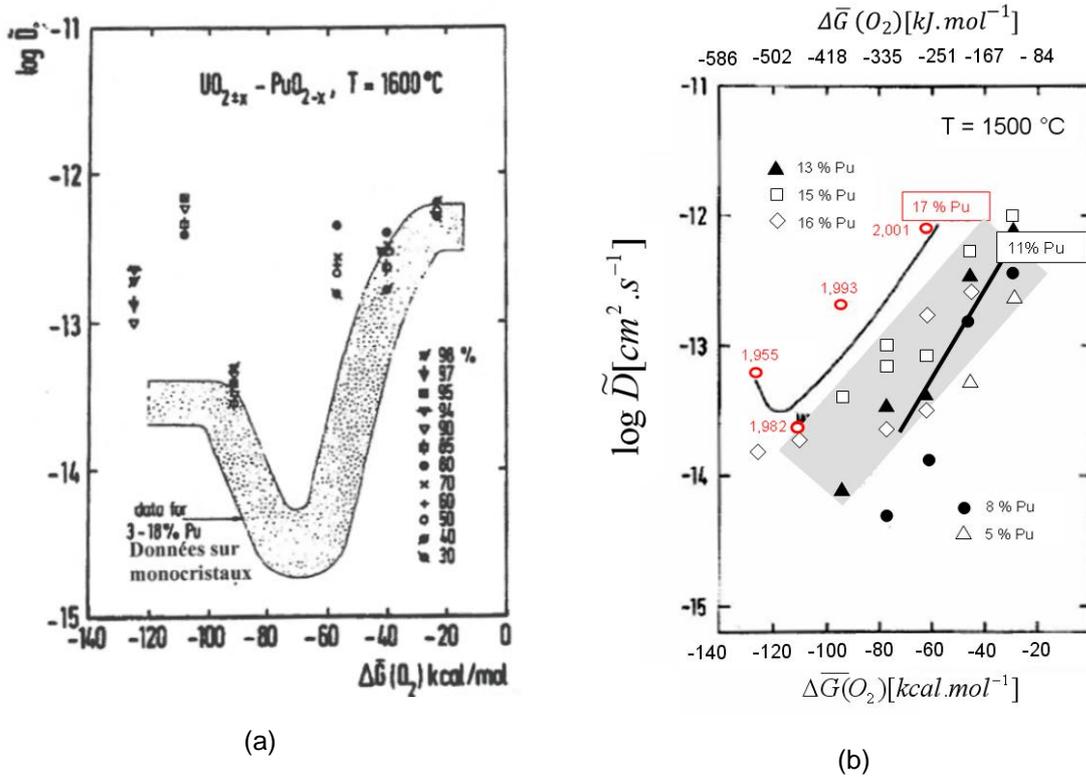


Figure 17 : (a) Coefficient d'interdiffusion global ( $cm^2.s^{-1}$ ) pour le système  $UO_{2\pm x}-PuO_{2-x}$  polycristallin à  $1600^\circ C$  en fonction du potentiel d'oxygène [MAT86] comparé aux valeurs obtenues sur couples de monocristaux (b). Coefficient d'interdiffusion global ( $cm^2.s^{-1}$ ) pour le système  $UO_{2\pm}-(U_{1-y}Pu_y)O_{2-x}$  polycristallin à  $1500^\circ C$  en fonction du potentiel d'oxygène [GLA82]

A partir des expériences d'interdiffusion globale (volumique et intergranulaire) dans des couples de polycristaux  $UO_{2\pm x}-PuO_{2-x}$  et  $UO_2/(U_{1-y}Pu_y)O_{2-x}$ , le coefficient d'interdiffusion volumique pour les matrices constituant les couples a été déduit par la méthode d'Oishi et Ichimura [OIS79]. La Figure 18 présente la variation du coefficient d'interdiffusion volumique en fonction du potentiel d'oxygène et il est applicable aux matrices  $UO_2$  avec une faible teneur en Pu,  $(U_{0,8}Pu_{0,2})O_{2-x}$  et  $PuO_{2-x}$  contenant de faibles concentrations en U. D'après les calculs par la méthode d'Oishi et Ichimura, le coefficient d'interdiffusion volumique est dépendant du potentiel d'oxygène. L'existence d'une valeur minimale pour un rapport O/M proche de 1,980 a été récemment confirmée par une étude du coefficient d'interdiffusion volumique obtenu à partir de couples polycristallins et réalisée au laboratoire [NOY12].

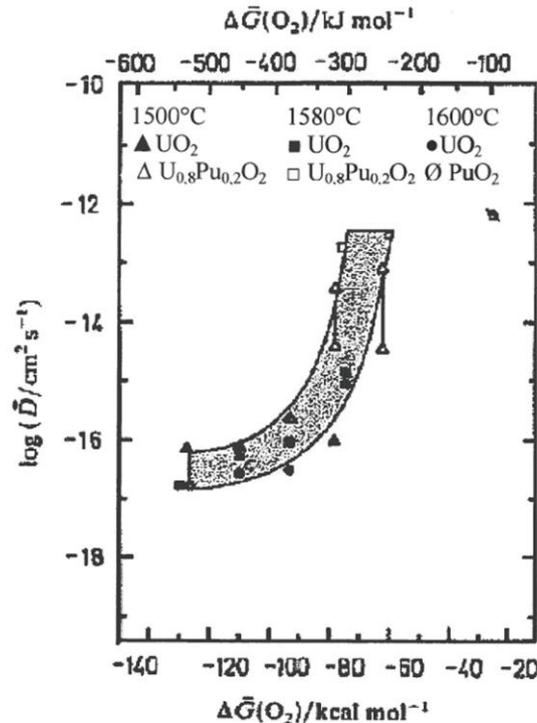
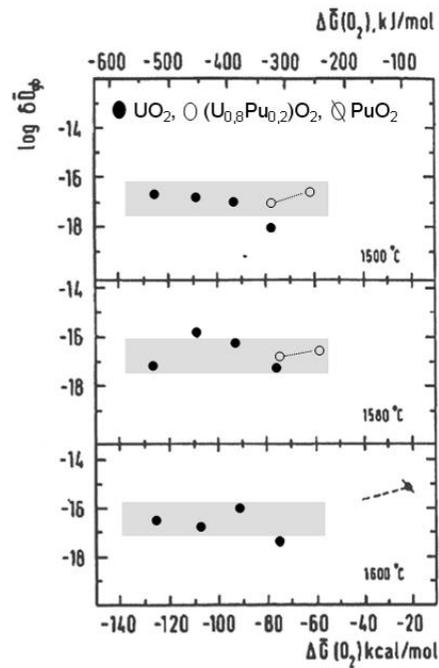


Figure 18 : Coefficients d'interdiffusion volumique calculés par la méthode d'Oishi et Ichimura pour les matrices  $\text{UO}_2$  présentant de faibles concentrations en Pu,  $(\text{U}_{0,8}\text{Pu}_{0,2})\text{O}_{2-x}$  et  $\text{PuO}_{2-x}$  présentant de faibles concentrations en U à différentes températures et en fonction du potentiel d'oxygène [MAT87]

C'est toujours à partir des expériences d'interdiffusion globale, volumique et intergranulaire, sur des couples de polycristaux  $\text{UO}_{2+x}\text{-PuO}_{2-x}$  et  $\text{UO}_2/(\text{U}_{1-y}\text{Pu}_y)\text{O}_{2-x}$ , que le coefficient d'interdiffusion intergranulaire a été déduit par la méthode d'Oishi et Ichimura [OIS79]. La Figure 19 présente la variation de ce coefficient d'interdiffusion intergranulaire en fonction du potentiel d'oxygène et est applicable pour des matrices  $\text{UO}_2$  avec une faible teneur en Pu,  $(\text{U}_{0,8}\text{Pu}_{0,2})\text{O}_{2-x}$  et  $\text{PuO}_2$  présentant de faibles concentrations en U. D'après les calculs par la méthode d'Oishi et Ichimura, le coefficient d'interdiffusion intergranulaire semble, quant à lui, indépendant du potentiel d'oxygène. Ce résultat apparaît en contradiction avec les données expérimentales de Mendez [MEN95] qui indiquent que la diffusion intergranulaire du plutonium, après frittage à  $1750^\circ\text{C}$ ,  $-370 \text{ kJ.mol}^{-1}$  s'étend sur une distance de  $50 \mu\text{m}$  alors qu'après frittage à  $1750^\circ\text{C}$ ,  $-520 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , elle ne s'étend que sur  $25 \mu\text{m}$  environ (c.f. Figure 16).

Cependant, les méthodologies expérimentales sont différentes. Dans un cas, les couples sont pré-densifiés [MAT87] alors que dans l'autre, ils sont seulement comprimés [MEN95]. En conséquence, la densité de joints de grains, nombre par unité de volume, est bien plus élevée dans le cas de la mise en œuvre de pastilles crues. Si la diffusion intergranulaire est sensible au potentiel d'oxygène, cela sera bien plus visible que sur un matériau préalablement densifié, à gros grains. De plus, lors de la mise en œuvre de pastilles crues, les phénomènes de densification et de grossissement granulaire, s'ajoutent aux phénomènes d'interdiffusion et ont un impact sur la contribution de la diffusion intergranulaire. **Puisque la densification [KUT99], [KUT01], [KUT00] et le grossissement granulaire [HUE95] sont dépendants du potentiel d'oxygène, le coefficient d'interdiffusion intergranulaire dépendrait également du potentiel d'oxygène.** Il est donc probable que les études sur le coefficient d'interdiffusion intergranulaire n'aient pas permis d'obtenir des valeurs fiables. Oishi et Ichimura [OIS79] font par ailleurs l'hypothèse

d'une taille de grain unique donc constante, pour la détermination du coefficient d'interdiffusion ce qui est difficilement applicable au système réel.



**Figure 19 : Coefficient d'interdiffusion intergranulaire ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ) calculé par la méthode d'Oishi et Ichimura, à partir de couples de pastilles pré-densifiées, à différentes températures et en fonction du potentiel d'oxygène [MAT87]**

Les études de coefficients d'interdiffusion U-Pu globaux, menées à partir de couples polycristallins préalablement densifiés, indiquent qu'il existe une valeur minimale du coefficient de diffusion pour un rapport O/M proche de 1,98. Les coefficients d'interdiffusion volumique et intergranulaire, sur les matrices constituant ces couples, ont été calculés par la méthode Oishi et Ichimura. D'après ces études, le coefficient d'interdiffusion intergranulaire, qui est le phénomène de diffusion prépondérant lors du frittage de l'oxyde mixte, serait indépendant du potentiel d'oxygène alors que le coefficient d'interdiffusion volumique dépendrait, lui, du potentiel d'oxygène. L'indépendance du coefficient d'interdiffusion intergranulaire avec le potentiel d'oxygène apparaît en contradiction avec des études expérimentales menées à partir de pastilles crues. Cette contradiction pourrait signifier que les valeurs de coefficients d'interdiffusion intergranulaire de la littérature ne seraient pas fiables. En effet, lors de la mise en œuvre de pastilles préalablement densifiées et à gros grains, la densité de joints de grain est nettement plus faible que lors de la mise en œuvre de pastille crues. Cela pourrait limiter l'observation d'une éventuelle évolution en fonction de la variable thermodynamique  $\text{PO}_2$ . De plus, il est connu que les phénomènes de densification, de croissance granulaire, dépendent considérablement du potentiel d'oxygène et agissent sur les phénomènes d'interdiffusion. En conséquence, l'ensemble de ces phénomènes serait dépendant de la pression partielle d'oxygène.

### 3. SYNTHÈSE DES CONNAISSANCES SUR LES COMBUSTIBLES UO<sub>2</sub> ET (U,Pu)O<sub>2</sub> EN PRÉSENCE DE L'ADJUVANT Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Après avoir exposé les données fondamentales disponibles sur les systèmes Cr-O, U-Cr-O et Pu-Cr-O, nous proposons une synthèse des informations obtenues suite à l'ajout de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lors du procédé de fabrication de deux combustibles : le dioxyde d'uranium UO<sub>2</sub> et l'oxyde mixte (U,Pu)O<sub>2</sub>. Comme nous le verrons, l'ajout de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> au cours du procédé de fabrication du combustible va fortement modifier la microstructure.

#### 3.1. LE SYSTÈME CR-O

Le diagramme binaire du système Cr-O établi par Taylor et al. [TAY90] présenté Figure 20.a est représentatif de l'ensemble des données expérimentales disponibles dans la littérature [OLS53], [TOK91], [JOH68], [BAN80]. Ol'Shanskii et Shleplov [OLS53] ont mentionné la présence d'une réaction monotectique entre le Cr métallique et la phase liquide à 1857°C, ainsi que la présence d'un eutectique entre le Cr métallique et l'oxyde Cr<sub>3</sub>O<sub>4</sub> à 1652°C pour un rapport Cr/O de 1. La réaction envisagée est  $Cr + Cr_3O_4 \rightleftharpoons 4CrO(l)$ . En suivant la cinétique de réaction entre Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Cr, Toker et al. [TOK91] ont confirmé l'existence de cet eutectique. Ces auteurs ont observé, après 15 minutes de traitement thermique, une couche liquide de type CrO(l) autour des particules de Cr, isolant celles-ci des grains de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> n'ayant pas réagi. Au bout de 30 minutes, le liquide et la phase Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ont complètement été consommés au profit de la formation des deux phase Cr et Cr<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

L'oxyde Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est stable dans une large gamme de température. Sa structure cristallographique est présentée Tableau 5. Il n'existe pas de composé intermédiaire entre le Cr métallique et l'oxyde Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en dessous d'environ 1650°C. Matsui et al. [MAT85] ont mentionné l'existence de l'oxyde sous-stœchiométrique Cr<sub>2</sub>O<sub>3-x</sub> à faibles pressions partielles d'oxygène. Leurs travaux montrent qu'à partir de 900°C et pour une pression partielle d'oxygène inférieure à 10<sup>-5</sup> Pa, le rapport O/Cr, déterminé par analyse thermogravimétrique, est inférieur à 1,5. Les auteurs suggèrent que la réduction du composé correspond à la formation de Cr interstitiel. Le chrome interstitiel serait neutre aux faibles écarts à la stœchiométrie et chargé 3+ aux écarts supérieurs à 0,0015. Par la suite, Povoden et al. [POV06] ont modélisé la sous-stœchiométrie du composé à partir des données expérimentales de Matsui et al. [MAT85]. Selon ces auteurs, l'écart à la stœchiométrie maximum est de  $x = 0,098$  et se produit à 1645°C.

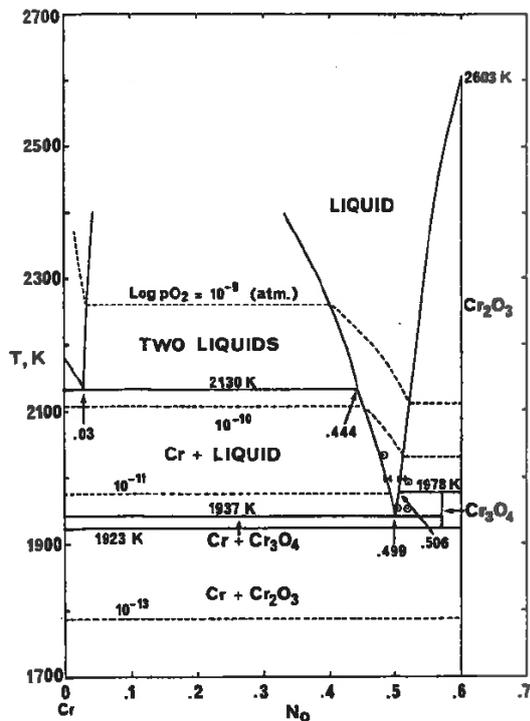
Le domaine d'existence et la stabilité du composé défini Cr<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ont été examinés par plusieurs auteurs. Toker [TOK91] a conclu à partir d'observations microstructurales et de considérations thermodynamiques que le composé défini Cr<sub>3</sub>O<sub>4</sub> existait dans un domaine de température restreint entre 1650 et 1705°C. Ainsi, le composé Cr<sub>3</sub>O<sub>4</sub> se formerait à 1650°C selon une réaction eutectoïde ( $Cr_2O_3 + Cr + 1/2 O_2 \rightleftharpoons Cr_3O_4$ ) et se décomposerait à 1705°C selon une réaction péritectique en formant Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + liquide. Plus tard, Lam [LAM00] a prouvé la stabilité de la phase Cr<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en examinant la microstructure d'échantillons recuits contenant du chrome et 2930 ppm d'impuretés oxygène. Sa structure cristallographique n'a pas pu être étudiée du fait de son instabilité à température ambiante même après une trempe. Cependant, cette phase est stabilisée en présence de fer [HIL55]. Sa structure cristallographique stabilisée en présence de fer est présentée dans le Tableau 5.

**Tableau 5 : Structure cristallographique des composés du diagramme binaire Cr-O**

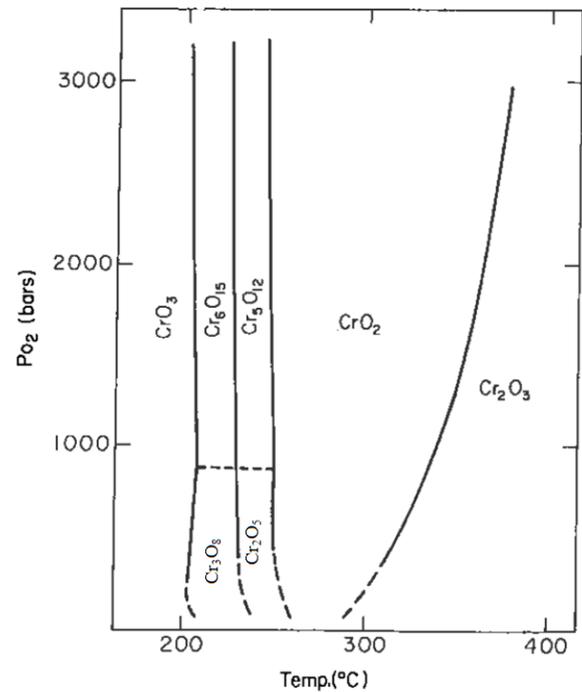
Composé défini	Structure	Groupe d'espace	Paramètres de maille (pm)
Cr	Cubique centré	Im-3m prototype W	a = 288,4
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Rhomboédrique	R-3c prototype α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	a = 535,0
Cr <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Quadratique centrée	I41/amd prototype Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	a = 614,5 c = 755

D'autres oxydes à base de chrome, stables sous haute pression d'oxygène, sont répertoriés dans la littérature (Figure 20.b). À pression atmosphérique et pour des températures supérieures à 300-400°C, ces différents oxydes se décomposent pour donner l'oxyde Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (CrO<sub>3</sub> se décompose à 197°C pour donner Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à pression atmosphérique). Notons également que Kim et Manthiram [KIM97] rapportent l'observation de CrO<sub>2-δ</sub> (0 < δ < 0,5) amorphe.

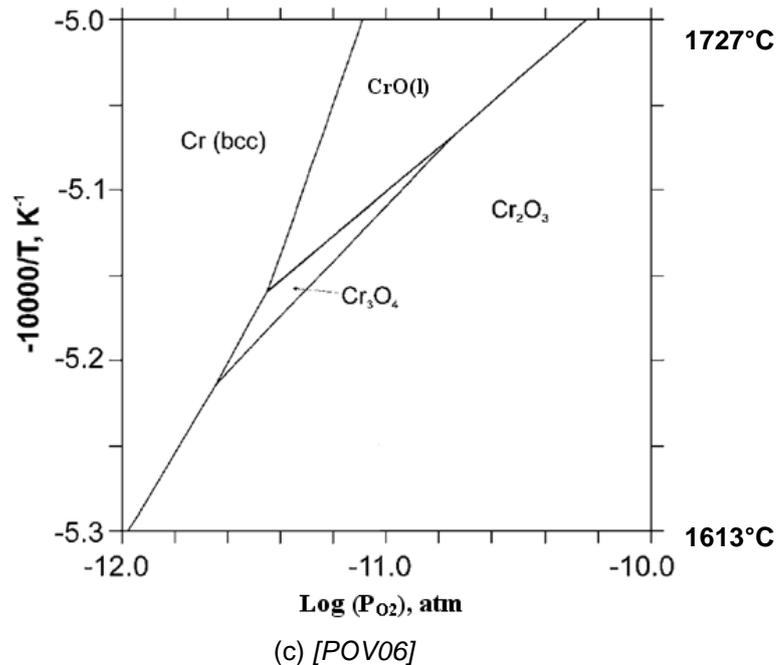
En ce qui concerne la solubilité de l'oxygène dans le chrome métallique, elle n'est significative qu'au-dessus de 1200°C [CAP57]. Récemment, Povoden et al. [POV06] ont modélisé, sur la base des données expérimentales de Caplan et al. [CAP57], la solubilité de l'oxygène dans le chrome. Leur travaux ont permis de déterminer une solubilité maximale de 800 ppm atomiques à 1665°C.



(a) [TAY90]



(b) [WIL67]



**Figure 20 : Diagramme de phases et d'Ellingham du système Cr-O**

Le diagramme de stabilité présenté Figure 20.c a été établi par Povoden et al. [POV06], sur la base de calculs thermodynamiques. Il est en parfaite adéquation avec les données expérimentales de Toker et al. [TOK91] qui ont réalisé l'étude la plus exhaustive sur ce système. Une attention particulière doit être portée à ce diagramme car il est valable dans les conditions de frittage des céramiques nucléaires, plus particulièrement celles du MOX. En effet, le frittage s'effectue aux alentours de 1700°C sous atmosphère réductrice : mélange Ar + 4,6% H<sub>2</sub> humidifié. Les pressions partielles d'oxygène correspondantes varient de 10<sup>-14</sup> à 10<sup>-10</sup> atm. Ainsi, dans ce domaine de pression partielle et de température, le chrome peut se trouver sous la forme métallique ou sous forme d'oxyde Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(s), Cr<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(s), CrO(l). Dans le composé Cr<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(s), le Cr<sup>2+</sup> coexiste avec le Cr<sup>3+</sup>, les degrés d'oxydation du chrome susceptibles d'être rencontrés dans les conditions de pression et de température utilisés lors de la fabrication de combustible MOX sont donc 0, +2 et +3.

#### ○ Incertitudes concernant le système Cr-O

Povoden et al. [POV06] ont obtenu des variations significatives sur la position de plusieurs points fondamentaux du diagramme binaire Cr-O :

- La position de l'eutectique ( $\text{Cr} + \text{Cr}_3\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{CrO(l)}$ ) est, selon eux, à 1665°C pour une fraction molaire d'oxygène de 0,497 (O/Cr = 0,497).
- La température de la réaction monotectique entre le Cr solide et la phase liquide serait de 1844°C. Le domaine d'existence de la phase Cr<sub>3</sub>O<sub>4</sub> s'étendrait de 1645 à 1700°C.

Concernant le diagramme d'Ellingham Cr-O, l'existence de la phase liquide CrO(l) à température élevée a été récemment confirmée par des analyses thermiques différentielles, notamment par l'apparition d'un pic exothermique lié à la cristallisation de la phase lors du refroidissement d'une pastille de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [PER12]. Pour les valeurs de potentiel d'oxygène utilisées, ce pic exothermique apparaît à 1663°C au lieu de 1700°C comme prévu par le diagramme Cr-O établi par Toker [TOK91]. Les auteurs précisent que la présence d'impuretés dans les poudres de départ stabiliserait la phase liquide [PER12]. Au cours de

cette étude l'existence de la phase Cr<sub>3</sub>O<sub>4</sub> n'a pas été mis en évidence, probablement car son domaine d'existence est trop restreint.

Ces informations, montrent que seulement quelques données thermodynamiques sont disponibles pour la phase Cr<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et la phase liquide CrO dans les diagrammes de phases de la littérature. Cela se traduit par des variations significatives sur la position des eutectiques, des domaines de stabilité de l'oxyde Cr<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et CrO. De plus, la présence d'impuretés métalliques dans les poudres déplacerait les lignes d'équilibre du diagramme d'Ellingham Cr-O.

## 3.2. PHENOMENE DE VOLATILISATION DU SESQUIOXYDE DE CHROME MASSIF

### 3.2.1. Volatilisation du chrome sous atmosphère oxydante

Wang et al. [WAN60], ont étudié la sublimation d'un échantillon dense de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à température élevée sous différentes atmosphères, par la technique de vaporisation libre de Langmuir. Leurs travaux ont montré que le taux de sublimation est très peu dépendant de l'atmosphère utilisée (CO, O<sub>2</sub> ou sous vide). Sous vide, les auteurs estiment que les espèces gazeuses pouvant se former sont Cr(g), CrO(g), CrO<sub>2</sub>(g) et éventuellement Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(g). D'après la technique de vaporisation libre de Langmuir, le taux de sublimation  $m$  en g.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup> est lié à la pression de vapeur saturante en équilibre  $P_{eq}$  (atm) par la relation :

$$\alpha_s \cdot P_{eq} = m \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}}$$

Où  $\alpha_s$  est le coefficient de sublimation,  $M$  (g.mol<sup>-1</sup>) est la masse molaire moyenne d'espèces sublimées,  $T$ (K) la température. Les points expérimentaux, ont permis de relier le taux de sublimation  $m$  à la température par une loi de type :

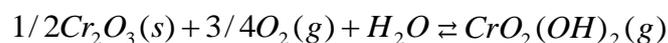
$$\log(m) = -23950 \frac{1}{T} + 7,7$$

La valeur moyenne de  $m$  à 1500K vaut 5,4.10<sup>-9</sup> g.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup> et 2,5.10<sup>-6</sup> g.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup> à 1800K.

Plus récemment [GRA71], [YOU05], ont rapporté que l'utilisation d'une atmosphère oxydante (présence de O<sub>2</sub>) à température élevée, favorisait la formation de l'espèce volatile CrO<sub>3</sub>(g). Sous atmosphère oxydante, CrO<sub>3</sub> serait la principale espèce gazeuse, elle se formerait à partir de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> selon la réaction :



Sous atmosphère oxydante et en présence de vapeur d'eau l'espèce CrO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> se formerait selon l'équation :



Graham et al. [GRA71] ont mentionné que la formation de cette dernière espèce gazeuse augmentait de près de 65% le taux de sublimation du sesquioxyde de chrome.

### 3.2.2. Volatilisation du chrome sous atmosphère réductrice

La volatilisation du sesquioxyde de chrome massif sous atmosphère oxydante ou sous vide a été présentée en fonction de la température dans le paragraphe 3.2.1. Cependant, les atmosphères utilisées pour le frittage des céramiques nucléaires sont réductrices. Sous atmosphère réductrice et à température élevée le sesquioxyde de chrome se sublime également. Les espèces volatiles sont toutefois différentes.

Des calculs thermodynamiques réalisés par Pieragnoli [PIE07] à partir du logiciel HSC Chemistry ont permis de rendre compte de la pression partielle des espèces gazeuses en équilibre avec Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(s) ou Cr(s) dans les conditions thermodynamiques de frittage. Les atmosphères réductrices utilisées lors du frittage correspondent à des pressions partielles d'oxygène comprises entre 10<sup>-14</sup> et 10<sup>-11</sup> atm (- 520 < μO<sub>2</sub> < - 410 kJ.mol<sup>-1</sup> à 1700°C). Dans ces conditions, la pression de vapeur saturante de Cr(g) augmente significativement dès 1400°C. Ainsi, sous atmosphère réductrice et à partir de 1400°C, un phénomène de perte de masse en chrome, due à sa volatilisation sous la forme de Cr(g), peut-être observé. Ces calculs sont en accord, avec ceux de Peres et al. [PER12] qui ont étudié les pressions d'équilibre des espèces gazeuses Cr(g), CrO(g), CrO<sub>2</sub>(g), CrO<sub>3</sub>(g) en fonction de la température et dans une gamme de pression partielle plus large et comprise entre 10<sup>-20</sup> et 10<sup>-11</sup> atm (- 750 < μO<sub>2</sub> < - 410 kJ.mol<sup>-1</sup> à 1700°C). Les résultats ont montré que le chrome à l'état gazeux est l'espèce la plus susceptible de se volatiliser et ce, quelle que soit la phase solide considérée. Il a également été montré que plus la pression partielle d'oxygène est faible (dans la gamme 10<sup>-20</sup> < PO<sub>2</sub> < 10<sup>-11</sup> atm), plus la pression d'équilibre du Cr(g) est importante. Ainsi, il semblerait que la volatilisation du Chrome sous forme de Cr(g) soit accrue sous conditions réductrices. Ce dernier point a été confirmé par des expériences de thermogravimétrie réalisées sur des pastilles de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> massif [PER12]. Les résultats ont montré que la volatilisation du chrome était dépendante des conditions thermodynamiques de frittage. Pour un frittage réalisé dans le domaine de la phase Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la perte de chrome s'élève à 1,8 % de la masse initiale. Pour un frittage réalisé dans le domaine du Cr(s), la perte de masse du chrome s'élève à 31 % de la masse initiale. Ainsi, les conditions les plus réductrices, correspondant à la stabilité du Cr(s) sur le diagramme d'Ellingham Cr-O, favorisent la volatilisation du Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par réduction de ce dernier en Cr(s) suivie d'une sublimation du métal.

## 3.3. INFORMATIONS DISPONIBLES CONCERNANT LES SYSTEMES U-CR-O ET PU-CR-O

### 3.3.1. Composés stables des systèmes U-Cr-O et Pu-Cr-O

Il n'existe pas dans la littérature de diagrammes ternaires concernant ces deux systèmes U-Cr-O et Pu-Cr-O. Cependant plusieurs phases ternaires stables ont été identifiées par différents auteurs. Les différentes phases et leur domaine de stabilité sont présentés dans le Tableau 6.

**Tableau 6 : Composés stables des systèmes U-Cr-O et Pu-Cr-O identifiés dans la littérature**

	Référence	Température (°C)	atmosphère
UCrO <sub>4</sub>	[FEL62], [SAM82]	1200<T<1600	air
CrU <sub>3</sub> O <sub>10-x</sub> (x~3)	[SAM82]	T<700	air
UCr <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	[HOE71]	T<950	air
PuCrO <sub>3</sub>	[RUS60]	1500°C	Réductrice
PuCrO <sub>3</sub>	[PIE07]	1250<T<1700	Réductrice

Ce document est diffusé en diffusion restreinte, cette restriction est valable jusqu'au 17/07/2014

Le composé  $\text{UCr}_2\text{O}_6$  a été obtenu sous air pour des conditions de synthèse hydrothermale : réaction entre  $\text{UO}_3$  solide et du nitrate de chrome liquide. Pour des températures supérieures à  $950^\circ\text{C}$ , le composé se décompose en  $\text{UCrO}_4$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Le composé  $\text{CrU}_3\text{O}_{10-x}$  a été obtenu par mélange de poudre  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et  $\text{UO}_2$ . Il se décompose au-dessus de  $700^\circ\text{C}$  en  $\text{UCrO}_4$  et  $\text{U}_3\text{O}_8$ . Le composé  $\text{UCrO}_4$  se forme quantitativement sous atmosphère oxydante (air) dans le domaine  $1200\text{-}1600^\circ\text{C}$  soit par réaction entre  $\text{U}_3\text{O}_8$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ou alors par réaction entre  $\text{UO}_2$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Sous atmosphère réductrice ou sous vide, le composé  $\text{UCrO}_4$  se décompose en  $\text{UO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Dans les conditions de pressions et de températures mises en œuvre lors de la fabrication de pastilles MOX, le seul composé répertorié dans la littérature susceptible de se former est  $\text{PuCrO}_3$ . Son analogue dans le système U-Cr-O,  $\text{UCrO}_4$ , n'est pas stable en atmosphère réductrice. Le composé  $\text{PuCrO}_3$  peut être synthétisé à partir de poudres  $\text{PuO}_2$  et  $\text{CrO}_3$  sous hydrogène [RUS60] ou  $\text{PuO}_2 + \text{Cr}$  et/ou  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sous atmosphère réductrice dans une large gamme de température et de pression partielle d'oxygène [PIE07].

### 3.3.2. Le composé $\text{PuCrO}_3$

#### 3.3.2.1. Conditions thermodynamiques favorables à sa formation

Une étude de la cinétique de retrait du mélange  $\text{PuO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ , en proportions stœchiométriques (ratio Cr/Pu de 1), par dilatométrie [PIE07], corrélée à des analyses par diffraction des rayons X (DRX), a permis de proposer des températures de formation du composé  $\text{PuCrO}_3$  sous atmosphère Ar + 5%  $\text{H}_2$  et Ar + 5%  $\text{H}_2$  + 850 vpm  $\text{H}_2\text{O}$ . Le suivi de la cinétique de retrait est présenté Figure 21.

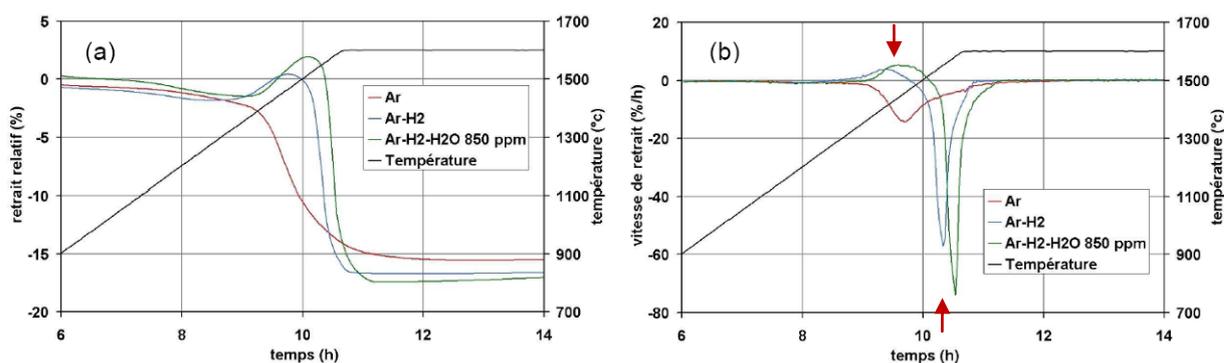


Figure 21 : Suivi (a) du retrait relatif linéaire et (b) de la vitesse linéaire de retrait d'une pastille de  $\text{PuO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3$  sous différentes atmosphères [PIE07]

Sous  $\text{Ar}/\text{H}_2$  et sous  $\text{Ar}/\text{H}_2$  humidifié, on observe un gonflement caractérisé par une vitesse de retrait positive. Le gonflement s'amorce à  $1270^\circ\text{C}$  pour une atmosphère  $\text{Ar}/\text{H}_2$  et  $1370^\circ\text{C}$  pour une atmosphère  $\text{Ar}/\text{H}_2$  humidifiée. La formation du composé  $\text{PuCrO}_3$  serait à l'origine de ce gonflement. Il se formerait entre  $1250$  et  $1300^\circ\text{C}$  sous atmosphère argon-hydrogène,  $1350$  à  $1400^\circ\text{C}$  sous argon hydrogène humidifié. Sous atmosphère  $\text{Ar}/\text{H}_2$  et  $\text{Ar}/\text{H}_2$  humidifié, la formation du composé et le gonflement qu'il engendre provoquent un retard à la densification. Sous argon, aucun gonflement n'est observé, la densification de la pastille s'effectue avant l'apparition du composé  $\text{PuCrO}_3$  entre  $1600$  et  $1700^\circ\text{C}$ . Ainsi, la température de formation du composé  $\text{PuCrO}_3$  augmenterait avec le potentiel d'oxygène.

Des analyses DRX ont été effectuées sur les pastilles frittées sous atmosphère Ar/H<sub>2</sub> humidifiée à hauteur de 850 vpm en effectuant un maintien isotherme de cinq minutes à 1450°C et 1570°C. Ces températures correspondent, respectivement, à la vitesse maximum de gonflement et à la vitesse maximum de retrait (flèches rouges sur la Figure 21). Les résultats montrent que la pastille PuO<sub>2</sub>+Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> traitée 5 minutes à 1450°C est composée à 65% massique de PuCrO<sub>3</sub>, 10% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et 25% PuO<sub>2</sub>. Après un traitement thermique de cinq minutes à 1570°C, seul le composé PuCrO<sub>3</sub> est observé. La réaction de formation de PuCrO<sub>3</sub> apparaîtrait donc aux alentours de 1400°C sous Ar/H<sub>2</sub> humidifié. Le Tableau 7 résume les températures caractéristiques du compact PuO<sub>2</sub>+Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en proportions stœchiométriques.

**Tableau 7 : Températures caractéristiques d'un compact composé de PuO<sub>2</sub>+Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en proportions stœchiométriques. Vitesse de montée en température de 150°C/h**

	Température de formation de PuCrO <sub>3</sub> (°C)	Température de densification du compact (°C)
Ar	1600-1700	1300
Ar + 5% H <sub>2</sub> + 850 vpm H <sub>2</sub> O	1350 à 1400	1520
Ar + 5%H <sub>2</sub>	1250-1300	1470

D'après le Tableau 7, les conditions les plus réductrices (Ar + 5% H<sub>2</sub>) sont favorables à la formation du composé PuCrO<sub>3</sub>. Il faut tout de même apporter un regard critique à ces expériences puisqu'elles n'ont pas été effectuées à l'équilibre thermodynamique. En effet, la vitesse de montée en température influence la température de formation du composé PuCrO<sub>3</sub>. De plus, seule l'atmosphère humidifiée permet de contrôler la pression partielle d'oxygène. Sous les deux autres atmosphères (Ar + 5% H<sub>2</sub> et Ar) la présence d'impuretés gazeuses, de couples redox solides...ont une influence considérable sur la pression partielle d'oxygène.

### 3.3.2.2. Structure cristalline de PuCrO<sub>3</sub>

La structure cristalline du composé PuCrO<sub>3</sub> a été examinée par DRX et Spectroscopie d'Absorption X (SAX) [PIE07], [LEC10]. Les analyses DRX ont montré que le composé PuCrO<sub>3</sub> cristallisait dans une structure orthorhombique de groupe d'espace Pnma (N°62), avec a = 5,4958 Å, b = 7,7199 Å, c = 5,4397 Å. Le diffractogramme du composé PuCrO<sub>3</sub> a été simulé sur la base de la structure type pérovskite PrFeO<sub>3</sub>, de même groupe d'espace et dont les positions des atomes sont connues. Ces positions ont été ajustées afin de réaliser un ajustement entre les diffractogrammes calculés et expérimentaux. L'ajustement de la position des atomes dans le composé PuCrO<sub>3</sub> est présenté Tableau 8.

**Tableau 8 : Position des atomes dans le composé PuCrO<sub>3</sub> [LEC10]**

Atomes	Sites	x	Y	z
Pu	4c	0,0414	0,25	0,9927
Cr	4a	0,5	0	0
O1	4c	0,474	0,25	0,061
O2	8d	0,704	-0,0474	0,299

Les analyses SAX ont été effectuées sur un échantillon obtenu à partir d'un mélange de poudres PuO<sub>2</sub> et Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et fritté sous atmosphère d'argon à 1700°C. Au seuil K du chrome, la position très proche du seuil d'absorption du spectre XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure) de PuCrO<sub>3</sub> et de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> montre que le chrome est au même degré d'oxydation dans les deux composés (+III). Le spectre XANES

au seuil L<sub>III</sub> du plutonium dans PuCrO<sub>3</sub> a été comparé à ceux du plutonium dans PuO<sub>2</sub> et PuF<sub>3</sub>. Ici encore, la proximité des seuils d'absorption de PuF<sub>3</sub> et PuCrO<sub>3</sub> confirme que le plutonium est au même degré d'oxydation (+III) dans les deux composés. Les transformés de Fourier des spectres EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) au seuil K du chrome et L<sub>II</sub> du plutonium ont permis, par comparaison avec les autres auteurs [KIP06], d'identifier le site cationique occupé par le chrome et celui occupé par le plutonium dans le composé PuCrO<sub>3</sub>. Ainsi l'ion chrome occupe un site octaédrique dont les sommets sont occupés par des anions oxygènes. Le plutonium est, lui, dans un environnement cubique déformé dont les huit sommets sont occupés par des octaèdres d'oxygènes.

Grâce aux analyses SAX et DRX, la structure cristallographique du composé PuCrO<sub>3</sub> a été déterminée précisément. La charge des cations de la structure pérovskite a été déterminée par analyses XANES. La représentation de la structure pérovskite du composé PuCrO<sub>3</sub> est présentée Figure 22.

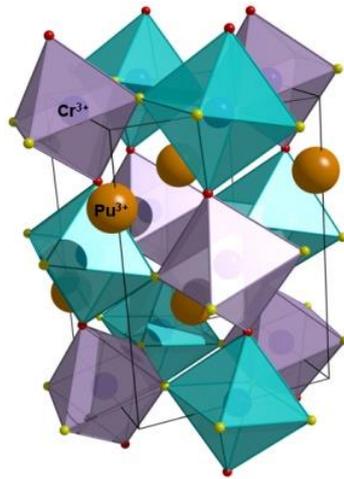


Figure 22 : Représentation cristallographique de la structure pérovskite du composé PuCrO<sub>3</sub> [PIE07]

### 3.3.2.3. Données thermodynamiques

A partir de mesures de capacité calorifique à pression constante ( $C_p$ ) entre 60°C et 1100°C, les fonctions thermodynamiques telles que l'incrément d'enthalpie  $H(T)-H_{298,15}^0$ , l'énergie de Gibbs  $G(T)-H_{298,15}^0$  et l'entropie  $S(T)$  du composé PuCrO<sub>3</sub> ont été calculées [PIE07].  $S_{298,15}^0$  a été estimé à partir de la méthode de Latimer où l'entropie est calculée comme étant la somme des contributions atomiques prises dans les composés analogues. Puisque les synthèses du composé PuCrO<sub>3</sub> sont accompagnées d'une proportion de phase résiduelle PuO<sub>2</sub>, sa contribution a été soustraite de la mesure de  $C_p$  dans un document actualisé [LEC10]. L'expression de la capacité calorifique à pression constante du composé PuCrO<sub>3</sub> est la suivante :

$$C_p(T)[J.mol^{-1}.K^{-1}] = (141,696 \pm 0,279) + (-2.26532.10^{-2} \pm 4,90.10^{-4})T - \frac{3181245 \pm 1859}{T^2} + (8,515.10^{-6} \pm 2,3.10^{-8})T^2$$

### 3.3.3. Récapitulatif

Le chrome se volatiliserait sous atmosphère réductrice sous la forme Cr(g). Les conditions thermodynamiques correspondant à la stabilité du Cr(s) dans le diagramme d'Ellingham Cr-O, favorisent la volatilisation du Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par réduction de ce dernier en Cr(s) suivie d'une sublimation du métal.

Le composé PuCrO<sub>3</sub> est le seul composé ternaire stable du système Pu-Cr-O. Pour une composition chimique de pastille telle que le ratio Pu/Cr = 1, le composé PuCrO<sub>3</sub> est stable dans les conditions de pression et de température mises en œuvre lors de la fabrication de pastilles de combustibles MOX. Il semble alors judicieux d'établir un diagramme d'Ellingham du système Pu-Cr-O indiquant les différentes formes chimiques stables et coexistantes pour les conditions thermodynamiques d'intérêt (*c.f.* diagramme Cr-O Figure 20.c). Pour la réalisation directe de ce diagramme, l'enthalpie de formation de PuCrO<sub>3</sub> à 298,15 K est la donnée thermodynamique manquante. De plus, comme nous allons le voir par la suite, il semblerait que le domaine d'existence de la phase PuCrO<sub>3</sub> évolue avec la teneur en plutonium, c'est-à-dire en fonction du rapport Pu/Cr.

### 3.4. ACQUIS SUR LE DOPAGE DU DIOXYDE D'URANIUM PAR LE SESQUIOXYDE DE CHROME

Comme présenté précédemment, il n'existe pas de composé stable à base d'uranium, de chrome et d'oxygène dans ces conditions thermodynamiques mises en œuvre pour le frittage du combustible. Les modifications de la microstructure du combustible UO<sub>2</sub> dopé chrome, comparativement à UO<sub>2</sub> standard, sont donc à attribuer à la formation, lors du frittage sous atmosphère réductrices, de phases stables du système Cr-O : Cr(s), Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(s), CrO(l), voire Cr<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (*c.f.* Figure 20.c) mais également à la présence de chrome en solution dans la matrice UO<sub>2</sub>. Ce paragraphe présente les modifications microstructurales induites par la présence de chrome.

#### 3.4.1. Formation et composition élémentaire des précipités

Les précipités se développent dès que la concentration en chrome est supérieure à la solubilité du chrome dans la matrice UO<sub>2</sub> [BOU92], [MAR13]. La caractérisation de ces précipités, par diffraction électronique [BOU92] et par microsonde électronique [RIG10], [RIG13], a montré que leur nature chimique est conditionnée par les conditions thermodynamiques de frittage utilisées. Pour des conditions de frittage correspondant à la stabilité de l'oxyde Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou du Cr métallique, les formes chimiques du chrome précipité sont celles attendues thermodynamiquement, à savoir Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Cr respectivement.

En revanche, pour des conditions de frittage correspondant à la stabilité de la phase CrO(l), les précipités peuvent être composés d'un mélange de Cr métallique et de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [BOU92], [FRA10], [MAR13]. Cette observation soutient l'hypothèse de la dismutation, lors du cycle de refroidissement, de la phase liquide CrO(l) uniquement stable à haute température. Elle se dismuterait selon l'équation  $\text{CrO(l)} \rightleftharpoons \frac{1}{3} \text{Cr(s)} + \frac{1}{3} \text{Cr}_2\text{O}_3\text{(s)}$ . Cette dissociation conduit à la formation de Cr métallique et d'oxyde Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> restant associé à la phase CrO(l).

Récemment Martin [MAR13] a caractérisé par SAX et à température ambiante des précipités au sein de microstructures frittées dans les conditions de stabilité de la phase CrO(l). Les expériences ont mis en évidence la présence de chrome au degré d'oxydation +II et +III dans ces précipités. Les spectres XANES montrent que le chrome possède une symétrie octaédrique CrO<sub>6</sub>, similaire à celle du chrome +III dans la structure spinelle FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Cette symétrie octaédrique est, par ailleurs, déformée du fait de la

présence de chrome +II occupant certains des sites octaédriques. En croisant les résultats SAX et EDS (spectroscopie en dispersion d'énergie) obtenus au sein des précipités, une méthodologie d'évaluation de la concentration en  $\text{Cr}^{+II}$  a été mise en place. En utilisant la relation établie, la sous-stœchiométrie en oxygène des précipités a pu être calculée. Celle-ci s'étend de  $\text{Cr}_2\text{O}_{2,7}$  à  $\text{Cr}_2\text{O}_{2,1}$ . Ces compositions ont été interprétés comme étant un mélange des phases  $\text{Cr}_3\text{O}_4$  et  $\text{CrO}$  et démontre ainsi la formation de la phase liquide  $\text{CrO(l)}$ . La composition des précipités montre également que lors du refroidissement ( $300^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ ), les précipités évoluent vers l'équilibre thermodynamique  $\text{Cr}_3\text{O}_4/\text{CrO}$  du diagramme Cr-O. Dans le cas des précipités biphasés composés de Cr métallique et d'un oxyde de chrome sous-stœchiométrique, les auteurs concluent que le système s'est figé thermodynamiquement vers le point triple  $\text{Cr}_3\text{O}_4/\text{CrO}/\text{Cr}$  du diagramme Cr-O. Ainsi, grâce à cette étude, l'apparition, lors du frittage, de la phase liquide  $\text{CrO}$  a clairement été mise en évidence.

### 3.4.2. Activation de la croissance granulaire

Bourgeois et al. [BOU92] ont étudié l'influence de la teneur en chrome et des conditions thermodynamiques sur la croissance cristalline du combustible  $\text{UO}_2$ . Leurs travaux ont permis de déterminer les conditions permettant d'obtenir une taille de grain maximale (cf. Figure 23).

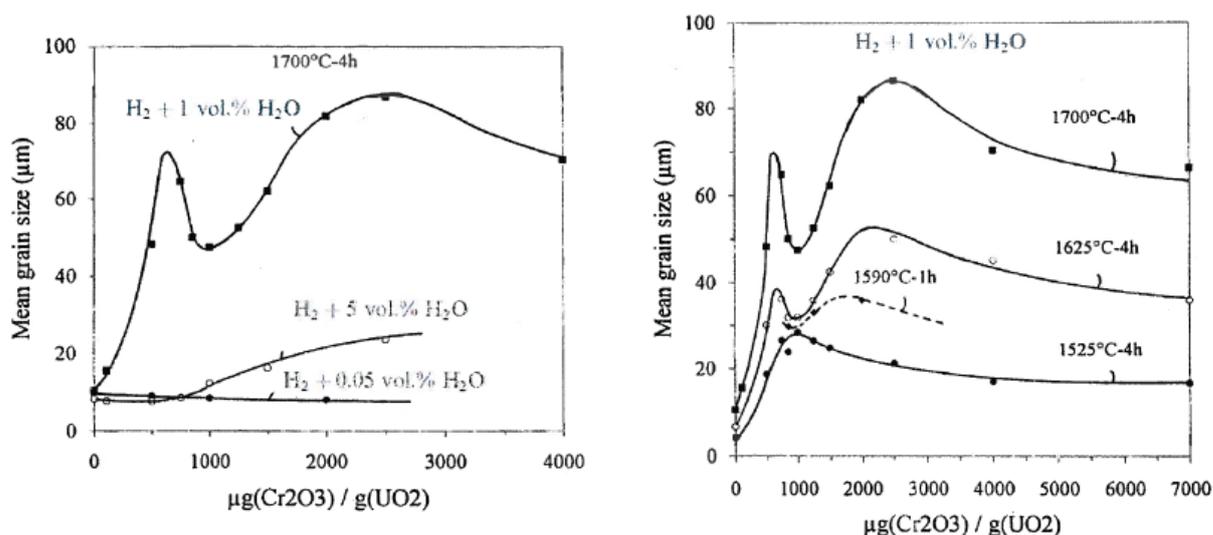


Figure 23 : Taille moyenne de grains  $\text{UO}_2$  sous différentes conditions de frittage [BOU92]

Il semblerait que l'atmosphère réductrice  $\text{H}_2$  humidifiée à 1% permette d'obtenir une taille de grain maximale. Dans ces conditions thermodynamiques, deux régimes d'activation de la croissance granulaire ont été mis en évidence :

- Le premier régime de croissance granulaire correspond à la solubilité du dopant dans la structure fluorine avec insertion des ions  $\text{Cr}^{n+}$  dans le réseau  $\text{UO}_2$ . Le maximum de croissance granulaire se produit à la limite de solubilité. Les auteurs ont défini une solubilité de 700 ppm massique de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  à  $1700^\circ\text{C}$ . Ce mécanisme entraîne un déséquilibre dans la distribution de la taille des grains. Ce déséquilibre est favorable à l'élimination de la porosité entraînant ainsi une accélération de la croissance granulaire.
- Le second régime de croissance granulaire serait provoqué grâce à l'excès de précipités  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  insolubles. Ces précipités ralentissent dans un premier temps la croissance granulaire

car ils ancrent les joints de grains, les rendant immobiles. Toutefois, pour des concentrations en dopant suffisamment importantes et des conditions thermodynamiques adaptées, ces précipités induisent l'apparition de la phase liquide CrO qui activerait la croissance granulaire par un mécanisme de dissolution-précipitation d'uranium à travers cette phase liquide. Les auteurs ont soutenu cette hypothèse de par la forme arrondie des grains et de l'existence d'un eutectique de composition CrO entre Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Cr qui suggèrent la formation de la phase liquide. Cette hypothèse est vérifiée par les études récentes [MAR13] qui ont mis en évidence la présence de chrome au degré d'oxydation +II dans les précipités, confirmant ainsi la formation de la phase liquide CrO.

Inversement, un potentiel d'oxygène trop réducteur correspondant à la stabilité du chrome métallique favorise sa présence. Or celui-ci est peu soluble (incompatibilité de valence avec le réseau cristallin) et précipite aux joints de grains, bloquant ainsi leur déplacement et la croissance granulaire.

Les conditions thermodynamiques mises en œuvre par Bourgeois *et al.* [BOU92] sont cependant incertaines. Selon eux les conditions de température et de pression utilisées correspondent au domaine de stabilité de la phase CrO(l). Or, si l'on se réfère au diagramme de stabilité Cr-O, les conditions de température et pression utilisées lors du frittage (H<sub>2</sub> + 1% H<sub>2</sub>O) correspondent au domaine de stabilité du chrome métallique. De plus, selon les auteurs, le second régime, lié à l'apparition de la phase liquide, apparaîtrait entre 1550°C et 1590°C, températures inférieures à celles de la littérature concernant l'apparition de l'eutectique  $\text{Cr} + \text{Cr}_3\text{O}_4 \rightleftharpoons 4\text{CrO(l)}$ . Néanmoins, les conditions thermodynamiques mises en œuvre sont proches des conditions de stabilité de CrO(l) et il est probable que la présence d'uranium et/ou d'impuretés métalliques déplacent les lignes d'équilibre du diagramme Cr-O comme l'ont constaté Peres *et al.* [PER12].

### 3.4.3. Forme chimique du chrome solubilisé et mode d'insertion dans la matrice

Les études les plus cohérentes sur l'état du chrome solubilisé ont été menées par Martin [MAR08], [MAR09], [FRA10], [MAR13] grâce à l'utilisation de la spectroscopie d'absorption des rayons X. La Figure 24 compare les spectres XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) de trois échantillons frittés dans des conditions de température et pression partielle d'oxygène correspondant à différents domaines de stabilité du diagramme Cr-O : Cr(s), CrO(l) et Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(s).

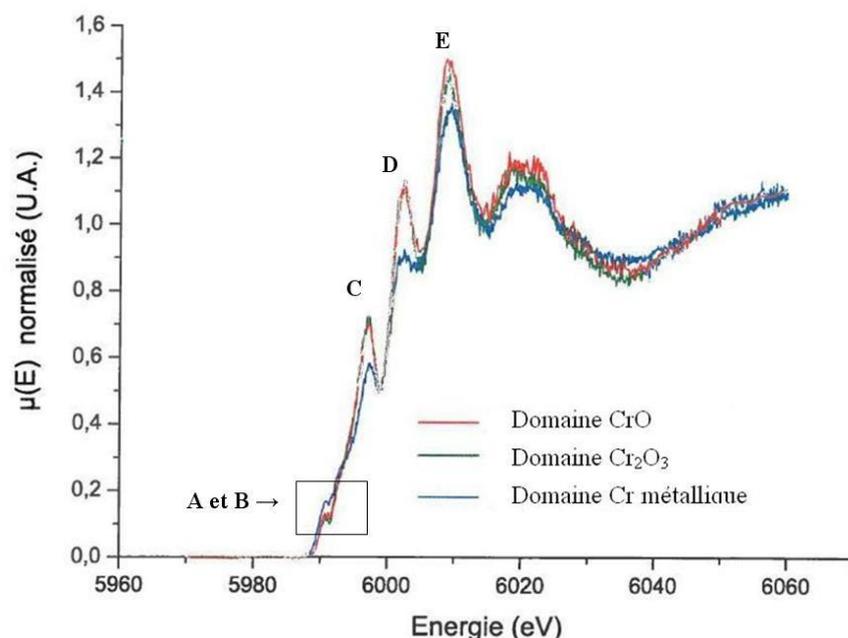


Figure 24 : Spectres XANES acquis sur des échantillons frittés dans des conditions de température et pression correspondant à différents domaines de stabilité dans le diagramme Cr-O [FRA10]

- La position de la raie blanche à 6000 eV avec un pic intense à 6008 eV (E) couplée à la présence de deux pré-pics (A et B) démontre que le chrome solubilisé est sous la forme chimique  $\text{Cr}^{+III}$  avec une symétrie octaédrique quelles que soient les conditions de frittage.
- L'origine des pics C et D est complexe et n'est pas déterminée. Cependant elle est liée à l'environnement de l'uranium autour du site octaédrique occupé par le chrome. Le pré-pic intense C localisé à 5997 eV a été initialement interprété comme la présence d'une faible fraction de  $\text{Cr}^{+II}$  solubilisée [FRA 10]. Cette hypothèse est maintenant écartée [MAR13] et il a été démontré que les atomes de chrome en solution sont uniquement trivalents.

La très grande similitude des différents spectres montre que, quelles que soient les conditions de température et de  $p\text{O}_2$  imposées, le degré d'oxydation du chrome solubilisé dans la matrice  $\text{UO}_2$  est +III. L'atome de chrome solubilisé possède une symétrie octaédrique formant des motifs  $\text{CrO}_6$  distordus. La symétrie octaédrique du chrome est incompatible avec la formation d'une solution solide de type  $(\text{U,Cr})\text{O}_2$  car, dans le cas d'une substitution de l'uranium par un atome de chrome, une symétrie cubique du Cr aurait dû être observée. La symétrie octaédrique est également incompatible avec une position du chrome dans le site interstitiel du réseau fluorine de coordinance cubique (cf. Figure 11.b). Pour mieux définir le mode d'insertion du chrome, il faut s'intéresser à la partie EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) des spectres SAX qui donne des informations sur l'environnement local du chrome dans la matrice  $\text{UO}_2$ . Le spectre EXAFS de ces mêmes échantillons est présenté Figure 25.

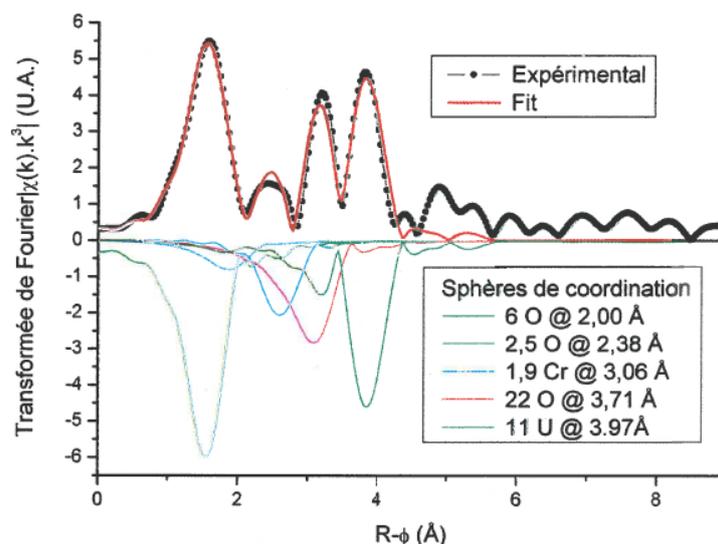


Figure 25 : Transformée de Fourier du spectre EXAFS pour  $3 \leq k \leq 12 \text{ \AA}^{-1}$  et affinement du spectre [FRA10]

La première sphère de coordination du spectre EXAFS rend compte de l'octaèdre fortement désordonné CrO<sub>6</sub>. **La distance de 2 Å avec les premiers voisins est incompatible avec la présence d'un atome de chrome en substitution de l'uranium** (où la symétrie serait cubique et la distance entre premiers voisins de 2,36 Å) **ou en position interstitielle** dans la structure fluorine (où la symétrie serait octaédrique et la distance entre premiers voisins de 2,36 Å). Cependant, la seconde sphère de coordination composée de 2,5 atomes d'oxygène à 2,38 Å est proche de celle séparant un atome d'uranium des 8 oxygènes qui l'entoure. De plus, la cinquième sphère de coordination composée de 11 atomes d'oxygène est semblable à la liaison U-U. **Ces sphères suggèrent que le motif CrO<sub>6</sub> est en solution dans la maille et donc en équilibre avec la structure fluorine.** La troisième sphère de coordination indique une liaison Cr-Cr. **Les groupements CrO<sub>6</sub> ne sont donc pas isolés mais forment des agrégats (défauts étendus) composés de plusieurs motifs CrO<sub>6</sub>.**

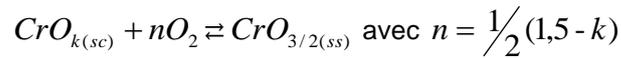
Pour décrire ces défauts étendus, l'auteur a proposé une structure par couche. Les motifs CrO<sub>6</sub> se positionneraient sur un plan atomique et à proximité les uns des autres, formant ainsi des agrégats. Les deux plans atomiques d'oxygène entourant le chrome accommoderaient les contraintes de symétrie imposées celui-ci. La réorganisation du sous-réseau oxygène situé à proximité du chrome entraînerait alors une oxydation partielle des atomes d'uranium environnants.

#### 3.4.4. Solubilité du chrome dans le système UO<sub>2</sub> stœchiométrique

D'après une étude dilatométrique le phénomène de solubilisation du chrome dans la matrice UO<sub>2</sub> apparaîtrait dans un domaine de température compris entre 1100 et 1200°C, correspondant également à la fermeture de la porosité ouverte [PER12]. Riglet-Martial [RIG06], [RIG10], [RIG13] a établi un modèle thermodynamique de solubilité du chrome dans le système UO<sub>2</sub> stœchiométrique. L'établissement de ce modèle a été rendu possible grâce à une synthèse des données expérimentales disponibles dans la littérature. Dans cette synthèse, deux méthodes de mesures de la teneur en chrome dans la matrice UO<sub>2</sub> sont identifiées. Bourgeois et al. [BOU92] ont déterminé une solubilité maximale du chrome à 1700°C de 480 ppm massiques Cr sous Ar/H<sub>2</sub> humidifié à 1% (2500 ppm atomiques) à partir d'observations liées à la croissance cristalline. Leenaers et al. [LEE03] ont utilisé, eux, une méthode de mesure directe par microsonde électronique (EPMA). Cette méthode leur a permis de mesurer une solubilité croissante en

fonction de la température de frittage et qui dépend peu de la pression partielle d'oxygène. Le maximum de solubilité du chrome mesuré est de 1020 ppm massiques de Cr à 1760°C (4000 ppm atomiques), pour un potentiel d'oxygène de - 390kJ.mol<sup>-1</sup>. Afin de compléter cette synthèse bibliographique, plusieurs fabrications ont été réalisées dans des conditions ciblées de température et de pression partielle d'oxygène [MAT08], [ILT08]. La solubilité du chrome, ainsi que la nature des précipités de chrome en excès, ont ensuite été examinées par microsonde électronique.

Le modèle établi par Riglet-Martial prend en compte les deux dépendances thermodynamiques que sont la température et la pression partielle d'oxygène. La solubilité du chrome dans UO<sub>2</sub> dépendrait donc du domaine  $(T, \Delta\overline{G}_{O_2})$  du diagramme Cr-O. Il a été montré précédemment que le chrome était solubilisé dans la matrice UO<sub>2</sub> au d'oxydation +III, selon la forme chimique CrO<sub>3/2</sub>, indépendamment des conditions de frittage. En conséquence, la réaction de solubilisation du chrome dans la matrice UO<sub>2</sub> est la suivante :



Avec  $CrO_{k(sc)}$  la spéciation du chrome précipité et  $CrO_{3/2(ss)}$  la spéciation du chrome solubilisé. En supposant que l'oxygène gazeux se comporte comme un gaz parfait, i.e. l'activité de O<sub>2</sub> est égale à sa pression partielle exprimée en bar, la constante K<sub>s</sub>(T) de l'équilibre de dissolution s'écrit sous la forme :

$$K_s(T) = \frac{a_{CrO_{3/2(ss)}}}{P_{O_2}^n} \text{ d'où } \log_{10}(a_{CrO_{3/2(ss)}}) = n \log_{10}(P_{O_2}) + \log_{10}(K_s(T))$$

Dans l'hypothèse d'une solution idéale ou très diluée de CrO<sub>3/2</sub> dans le solvant UO<sub>2</sub>, les activités des espèces en solution sont assimilées à leurs fractions molaires d'où :

$$a_{CrO_{3/2(ss)}} \approx y_{Cr}$$

L'auteur a établi une loi générale de variation de la fraction molaire de chrome solubilisé valable quel que soit le domaine du diagramme Cr-O :

$$\log_{10}(y_{Cr}) = n \log_{10}(PO_2) + V + \frac{U}{T}$$

Où T est la température en K et  $y_{Cr}$  est la fraction molaire de Cr solubilisé. V et U sont des constantes qui peuvent être déterminées à partir des mesures expérimentales. A noter que la variation de la solubilité en fonction de la température est décrite par un développement au 1<sup>er</sup> degré en 1/T. Pour établir le modèle, la fraction molaire de chrome solubilisé ( $y_{Cr}$ ) a été introduite. Cette donnée est déterminée à partir des mesures de solubilité s(Cr) en % massiques, sur la base de la relation :

$$s(Cr) = \frac{y_{Cr} M_{Cr}}{(1 - y_{Cr}) M_U + y_{Cr} M_{Cr} + 2M_O}$$

Avec M<sub>Cr</sub>, M<sub>O</sub>, M<sub>U</sub> masses molaires des éléments Cr, O et U respectivement,  $y_{Cr}$  est la fraction molaire de Cr solubilisé, s(Cr) la solubilité du chrome en % massiques.

Etant donné que le chrome solubilisé dans la matrice UO<sub>2</sub> est au degré d'oxydation +3 indépendamment des conditions de frittage, le facteur  $n$  traduisant la pente de variation de solubilité du chrome en fonction de  $pO_2$  et défini par la réaction de solubilisation est égal à :

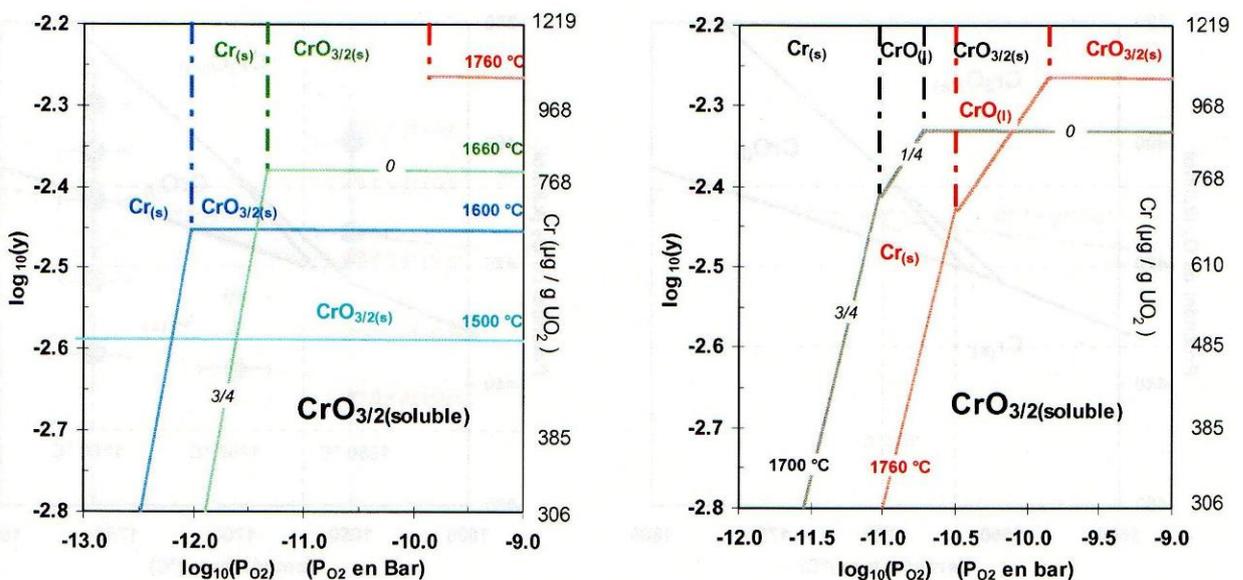
- 0 dans le domaine de stabilité de l'oxyde Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(s) : la forme chimique du chrome solubilisé est de même stœchiométrie que le composé initial. La réaction de solubilisation est la suivante :  $CrO_{3/2(sc)} \rightleftharpoons CrO_{3/2(ss)}$
- 0,25 dans le domaine de stabilité de CrO(l) : la forme chimique du chrome solubilisé est plus riche en oxygène que le composé de départ. La réaction de solubilisation est la suivante :  $CrO(l) + \frac{1}{4}O_{2(g)} \rightleftharpoons CrO_{3/2(ss)}$
- 0,75 dans le domaine de stabilité de l'oxyde Cr(s) : la forme chimique du chrome solubilisé est plus riche en oxygène que le composé de départ. La réaction de solubilisation est la suivante :  $Cr(s) + \frac{3}{4}O_2 \rightleftharpoons CrO_{3/2(ss)}$

Compte tenu de ces éléments, les valeurs des constantes V et U ont été déterminées à partir des mesures expérimentales de microsonde électronique et sont reportées dans le Tableau 9.

**Tableau 9 : Paramètres de la loi de solubilité du chrome en fonction du domaine du diagramme Cr-O [RIG13]**

	Pente n	V	U
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	0	0,1410	4835
CrO(l)	0,25	-5,443	11470
Cr(s)	0,75	-6,986	25370

La Figure 26 est une représentation graphique des lois établies pour la variation de la solubilité. Ces lois sont applicables pour des températures comprises entre 1500°C et 2000°C et des pressions partielles d'oxygène comprises entre 10<sup>-12</sup> et 10<sup>-9</sup> bar.



**Figure 26 : Variations en fonction de la température et de la pression partielle d'oxygène, de la solubilité du chrome dans UO<sub>2</sub> dans les domaines où les phases Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(s), CrO(l), et Cr(s) sont stables [RIG10], [RIG13]**

La solubilité dépend donc fortement de la température et de la pression partielle d'oxygène. Plusieurs informations pertinentes concernant la limite de solubilité peuvent être extraites de ce graphique :

- À PO<sub>2</sub> donnée et dans le domaine de stabilité de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la solubilité croît avec la température. En revanche, à PO<sub>2</sub> donnée et dans le domaine de stabilité du Cr métallique, la solubilité est une fonction décroissante de la température.
- À T donnée, la solubilité est d'autant plus basse que le milieu est réducteur. [ $y_{\max}(\text{Cr}) < y_{\max}(\text{CrO}) < y_{\max}(\text{Cr}_2\text{O}_3)$ ]

L'auteur estime à 15% l'incertitude relative globale associée à l'estimation par le modèle de la teneur (en ppm) en chrome solubilisé dans UO<sub>2</sub>. L'adéquation du modèle avec des mesures expérimentales de solubilité réalisées sur des pastilles industrielles est très bonne. Récemment Cardinaels et al. [CAR12] ont mesuré la solubilité du chrome dans UO<sub>2</sub> fabriqué par AREVA NP de 990 ± 50 ppm. Cette valeur est en parfait accord avec le modèle.

Etant donné que la solubilité du chrome dans les domaines de stabilité de Cr et CrO(l) varie linéairement en fonction de la pression partielle d'oxygène, le chrome pourrait constituer, par le biais de la mesure de sa solubilité, un indicateur des conditions de fabrication de pastilles, en termes de PO<sub>2</sub>.

Pieragnoli [PIE07] a déterminé après frittage à T = 1700°C et μO<sub>2</sub> = - 410 kJ.mol<sup>-1</sup>, une solubilité du Cr dans UO<sub>2</sub> de 1200 ppm massiques. Cette valeur est supérieure à celle déterminée par Riglet-Martial dans le modèle thermodynamique de solubilité. Néanmoins, cette valeur mesurée sur une pastille gigogne, résulte d'un phénomène couplant transport de matière et réaction chimique. Les résultats montrent que l'équilibre n'est pas toujours atteint. En effet, la concentration en chrome est plus élevée en périphérie des grains qu'au cœur des grains UO<sub>2</sub>. La solubilité du chrome estimée en périphérie de grain reflète plus vraisemblablement d'une valeur transitoire que la mise à l'équilibre.

### 3.4.5. Impact du chrome sur les paramètres cristallins du réseau fluorine

Les premiers résultats de l'impact du chrome sur le paramètre cristallin du réseau fluorine ont été publiés par Leenaers et al. [LEE03]. Les auteurs ont montré par diffraction des rayons X que la présence de l'ion chrome dans la structure fluorine UO<sub>2</sub> stœchiométrique réduisait faiblement le paramètre de maille. Cette réduction du paramètre de maille augmente avec la concentration en chrome. Comme attendu, lorsque la concentration en chrome atteint la limite de solubilité, l'ajout supplémentaire de chrome n'a pas d'effet sur le paramètre cristallin. Récemment, Cardinaels et al. [CAR12] ont proposé une loi de variation du paramètre de maille en fonction de la teneur en chrome introduite. Cette loi est la suivante :

$$a = 5,47109(\pm 0,00006) - 1,20(\pm 0,02)E - 06[Cr]$$

avec a le paramètre de maille (Å) et [Cr] la teneur initiale en chrome. Cette loi est applicable pour des teneurs en chrome inférieures à sa solubilité. Dans ces conditions restreintes, la contraction du paramètre de maille est toutefois très faible : Δa = - 0,0012Å.

Sachant que la présence du chrome dans la matrice réduit faiblement le paramètre de maille, et connaissant et le rayon ionique des éléments, Leenaers et al. [LEE03], ont conclu à une solubilisation du chrome dans UO<sub>2</sub> par occupation des sites interstitiels du réseau fluorine. Leur raisonnement est le suivant : pour équilibrer les charges suite à l'introduction d'un élément trivalent interstitiel, la concentration

des lacunes cationiques et/ou des anions interstitiels va augmenter, conduisant à une oxydation de U<sup>4+</sup> à U<sup>5+</sup>. Bien que la solution solide interstitielle mène à une augmentation du paramètre de maille, le rayon ionique d'U<sup>5+</sup> étant plus petit que celui d'U<sup>4+</sup>, cela expliquerait la diminution du paramètre de maille. Cardinaels *et al.* [CAR12] ont, quant à eux, effectué des calculs empiriques de potentiels interatomiques pour expliquer la déformation du paramètre de maille. De ces calculs, les auteurs déduisent que le chrome s'insère en position de substitution de l'uranium. Ces conclusions sont cependant mises à défaut par les études de spectroscopie d'absorption des rayons X qui ont montré que l'environnement du chrome était incompatible avec la formation d'une solution solide (U,Cr)O<sub>2-x</sub> (c.f. § 3.4.3).

Néanmoins, les observations expérimentales de contraction du paramètre de maille en présence chrome sont compatibles avec les analyses SAX. Ces analyses présentées dans le paragraphe 3.4.3 ont démontré que le chrome formait des motifs CrO<sub>6</sub>. Ces motifs sont en solution dans la maille fluorine et devraient engendrer de fortes distorsions cristallines. En conséquence, le paramètre cristallin devrait être fortement modifié. Or, la variation expérimentale est très faible. La structure par couches proposée par Martin [MAR13] permettrait d'expliquer cette légère diminution du paramètre de maille. En effet, le sous-réseau oxygène se réorganiserait à proximité du chrome, accommodant ainsi les contraintes de symétrie et n'entraînant pas de variation significative du paramètre de maille. La légère diminution du paramètre de maille serait due à la compensation de charge des ions U<sup>5+</sup>, suite à l'introduction de chrome trivalent, afin de respecter l'électronéutralité du système. Le rayon ionique d'U<sup>5+</sup> étant plus petit que celui d'U<sup>4+</sup>, cela expliquerait la diminution du paramètre de maille.

### 3.4.6. Récapitulatif

Les caractéristiques microstructurales du combustible UO<sub>2</sub> dopé au chrome dépendent de la nature des phases précipitées, qui se forment lorsque la teneur initiale en chrome est supérieure à sa solubilité dans la matrice UO<sub>2</sub>. La nature chimique des précipités présents dans UO<sub>2</sub> dopé Cr est conditionnée par les conditions thermodynamiques de frittage, correspondant à la stabilité des différentes formes chimiques du chrome (Cr(s), Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (s), CrO(l)) dans le système Cr-O. Des conditions de frittage correspondant à la stabilité de l'oxyde CrO(l), permettraient d'obtenir un grossissement significatif de la taille des grains (typiquement 10-12 μm pour UO<sub>2</sub> non dopé et 60-70μm pour un UO<sub>2</sub> dopé). Ce grossissement granulaire est attribué à la présence, au cours du maintien isotherme de la phase CrO(l) qui agit comme un activateur de croissance granulaire par un mécanisme de dissolution-précipitation d'uranium à travers cette phase liquide.

La formation de la phase liquide CrO(l) à haute température a été clairement mise en évidence, à température ambiante, par la présence de précipités au sein de microstructures frittées dans les conditions correspondant à sa stabilité. La présence de chrome au degré d'oxydation +II et +III dans ces précipités a été démontrée. Les analyses EDS montrent par ailleurs que les précipités présentent une large sous-stœchiométrie pouvant aller jusqu'à Cr<sub>2</sub>O<sub>2,1</sub>. De telles sous-stœchiométries sont interprétées comme étant un mélange des phases Cr<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et CrO. Cela montre qu'au cours du refroidissement, la température diminue suffisamment vite (300°C/h) pour que le système se retrouve rapidement hors contrôle thermodynamique, ce qui fige les précipités sur l'équilibre Cr<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CrO.

Des analyses SAX ont permis de mettre en évidence que quelles que soient les conditions de frittage dans les domaines 1663°C ≤ T ≤ 1760°C et - 414 kJ.mol<sup>-1</sup> ≤ μO<sub>2</sub> ≤ - 386 kJ.mol<sup>-1</sup>, le chrome solubilisé dans la matrice UO<sub>2</sub> présente l'environnement caractéristique du Cr<sup>+III</sup>. Le chrome s'insère dans la structure fluorine en formant un motif CrO<sub>6</sub> distordu. Cette symétrie et la présence de liaison Cr-Cr,

montrent qu'il ne se forme pas de solution solide du type (U,Cr)O<sub>2</sub> et la représentation simple de la solubilité du Cr dans la matrice (atomes isolés, dispersés de façon homogène dans la matrice) est difficilement applicable au cas présent. La réorganisation du sous-réseau oxygène à proximité du chrome, accommoderait les contraintes de symétrie et entraînerait une oxydation partielle des atomes d'uranium environnants expliquant la légère diminution du paramètre cristallin de la structure fluorine.

Bien que la cristallographie du Cr dans la matrice UO<sub>2</sub> soit complexe et incompatible avec une représentation simple de sa solubilisation, il a été possible d'établir un modèle de solubilité en parfaite adéquation avec les mesures expérimentales. La solubilité du chrome dans UO<sub>2</sub> est de l'ordre de 1000 ppm massiques pour la gamme de température 1500°C < T < 2000°C et un potentiel d'oxygène  $\mu_{O_2}$  compris entre - 460 et - 360 kJ.mol<sup>-1</sup>. Pour un potentiel d'oxygène donné, la solubilité croît avec la température dans le domaine de stabilité de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En revanche, ce n'est pas le cas dans les domaines de stabilité de CrO(l) et Cr(s). Pour une température donnée, la solubilité est d'autant plus basse que le milieu est réducteur. Une étude dilatométrique réalisée sur des pastilles crues a permis de mettre en évidence un domaine de température correspondant à la solubilisation du chrome dans la matrice UO<sub>2</sub> et comprise entre 1100-1200°C.

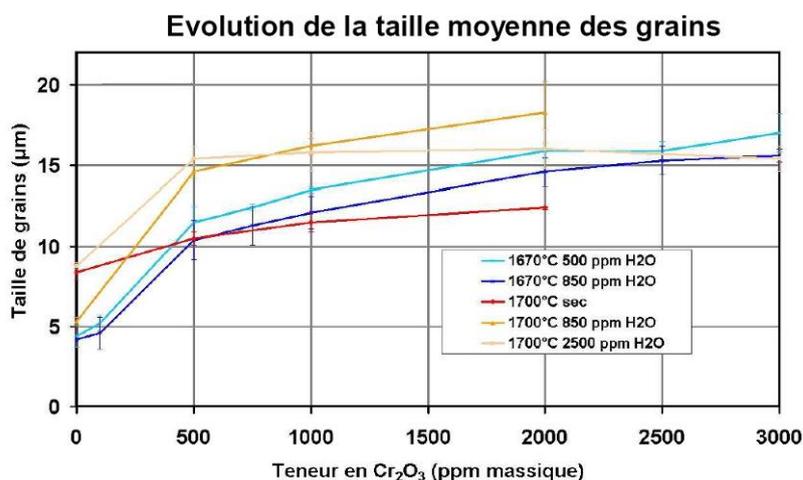
### 3.5. MODIFICATIONS MICROSTRUCTURALES INDUITES PAR L'AJOUT DE Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> AU COURS DU PROCÉDE DE FABRICATION DE L'OXYDE MIXTE (U,Pu)O<sub>2</sub> DE TYPE HOMOGÈNE

La désignation homogène est liée à la microstructure du combustible, notamment à la répartition du plutonium. Les microstructures présentées ont été obtenues par un procédé de fabrication par co-broyage direct mis en œuvre au LEFCA. Les principales caractéristiques étudiées suite à l'utilisation d'un additif au cours de ce procédé de fabrication sont la taille de grains, la morphologie des pores et la nature chimique des précipités.

#### 3.5.1. Impact du chrome sur la morphologie des pores et la taille de grains

L'analyse de micrographies optiques [DUB03a] a montré que, suite à l'ajout de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, les porosités sont sphériques alors que sans adjuvant ils possèdent une forme allongée. Il est par ailleurs observé une augmentation de la taille moyenne des pores avec la teneur en sesquioxyde de chrome. Ces observations seraient caractéristiques d'une augmentation des coefficients de diffusion en surface et du mouvement facilité des joints des grains.

Un suivi de l'évolution de la taille des grains en fonction de la teneur en Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (de 100 à 3000 ppm), et de la température (1670 ou 1700°C) [DUB03a], a montré qu'en présence de plutonium l'impact du chrome sur la croissance granulaire est nettement moins important que dans UO<sub>2</sub>. L'atmosphère de frittage utilisée est un mélange Ar + 5% H<sub>2</sub> humidifié à différentes teneurs (de 0,2 à 5%). La Figure 27 est une synthèse de ces résultats.



**Figure 27 : Evolution de la taille de grains en fonction de la teneur en sesquioxyde de chrome et de la température du palier de frittage pour des pastilles de type homogène à 11%  $\text{PuO}_2$**

L'oxyde de chrome a une action sur la croissance granulaire dès l'ajout de 500 ppm. La croissance granulaire est amplifiée jusqu'à 2000 ppm. A partir de 2000 ppm d'oxyde de chrome, la croissance n'est plus significative. Par rapport à une référence sans chrome la taille de grains peut tripler grâce à l'ajout de 1000 ppm de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Comme dans le cas de  $\text{UO}_2$  (cf. Figure 23), une atmosphère sèche est défavorable à la croissance granulaire. Ceci s'explique par le degré d'oxydation du chrome (stable sous forme métallique dans ces conditions) qui limite sa solubilité du fait de son incompatibilité de valence avec le réseau cristallin  $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ . La forte teneur en Cr métallique aux joints de grains bloquerait la croissance granulaire.

Un frittage à 1700°C réalisé sous une atmosphère  $\text{Ar} + 5\% \text{H}_2 + 850 \text{ vpm H}_2\text{O}$ , correspondant à la stabilité de la phase  $\text{CrO}(\text{l})$  sur le diagramme  $\text{Cr-O}$ , favorise légèrement la croissance granulaire. Contrairement au cas de  $\text{UO}_2$ , un frittage effectué dans le domaine de stabilité de l'oxyde  $\text{CrO}(\text{l})$  ne met pas en évidence de régime d'activation particulier, caractéristique de l'intervention de cette phase liquide. A noter qu'un recuit de 24 heures dans les conditions correspondant à la stabilité de la phase  $\text{CrO}(\text{l})$  d'un échantillon à 11 %  $\text{PuO}_2$  contenant 2000 ppm  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ne modifie pas la distribution de taille de grains, comparativement à un frittage de 4 heures du même échantillon [DUB03a].

L'allure des courbes représentatives de l'évolution de la taille de grains en fonction de la teneur en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  n'est pas modifiée lorsque l'on passe de 1670°C à 1700°C sous la même atmosphère de frittage ( $\text{Ar} + 5\% \text{H}_2, 850 \text{ vpm H}_2\text{O}$ ) alors que ces deux conditions thermodynamiques correspondent à la stabilité de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et  $\text{CrO}(\text{l})$  respectivement, sur le diagramme d'Ellingham  $\text{Cr-O}$ . A noter, également, qu'à l'issue du frittage à 1670°C, l'atmosphère composée d' $\text{Ar} + 5\% \text{H}_2 + 500 \text{ vpm H}_2\text{O}$  favorise légèrement le grossissement granulaire comparativement à l'atmosphère  $\text{Ar} + 5\% \text{H}_2, 850 \text{ vpm H}_2\text{O}$ . Or, d'après le diagramme  $\text{Cr-O}$ , une teneur en  $\text{H}_2\text{O}$  de 500 vpm favorise plutôt la stabilité du  $\text{Cr}(\text{s})$ .

Les données présentées Figure 27, apparaissent finalement peu dispersées. Les extrêmes se situent entre  $\sim 13$  et  $\sim 17 \mu\text{m}$ . Cette information prouve qu'il est primordial, pour étudier l'impact de l'atmosphère de frittage sur la taille de grain, de posséder un échantillonnage de taille de grain important, permettant de réduire l'incertitude expérimentale et de présenter des valeurs fiables.

### 3.5.2. Influence de la teneur en plutonium sur la taille de grain

L'influence de la teneur en plutonium sur la taille des grains a été étudiée [DUB03a] en utilisant les conditions permettant d'obtenir les tailles moyennes de grains maximales. Ainsi, la teneur en oxyde de chrome introduite est de 2000 ppm, l'atmosphère de frittage est composée d'Ar + 5% $\text{H}_2$  humidifiée à la hauteur de 850 vpm. La température de maintien isotherme est de 1700°C.

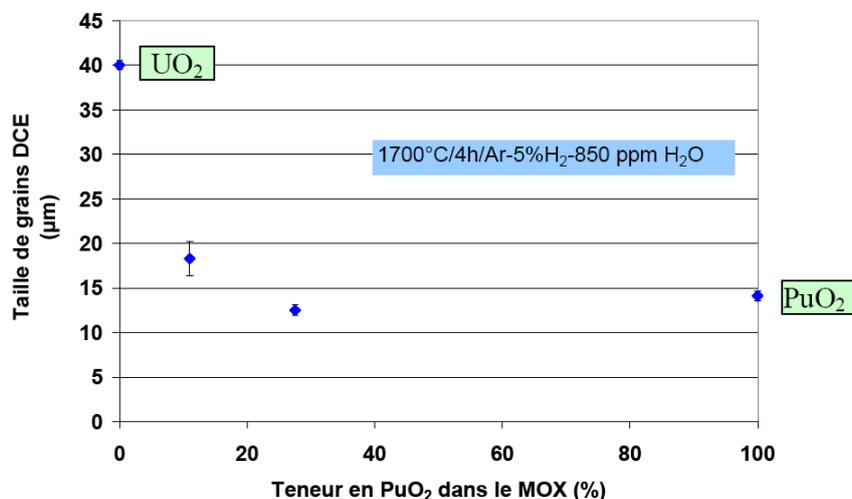


Figure 28 : Evolution de la taille moyenne de grains en fonction de la teneur en  $\text{PuO}_2$  pour un ajout de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  à hauteur de 2000 ppm [DUB03a]

La taille de grains en fonction de la teneur en plutonium est présentée sur la Figure 28. En présence de 2000 ppm de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et dans ces conditions thermodynamiques de frittage, la taille moyenne des grains de  $\text{UO}_2$  est de l'ordre de 40 $\mu\text{m}$  alors que le cas de  $\text{PuO}_2$ , elle est de l'ordre 15 $\mu\text{m}$ . Les grains de  $\text{PuO}_2$  sont donc deux à trois fois plus petits que les grains d' $\text{UO}_2$  en présence de 2000 ppm de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Les points expérimentaux à teneur en Pu intermédiaire (11 et 27,5%) montrent un effet défavorable du plutonium sur le grossissement granulaire. Cette étude est cependant incomplète et mérite d'être approfondie. En effet, pour les teneurs intermédiaires en plutonium, les mesures de taille de grains prennent en compte plusieurs phénomènes : certes la teneur en plutonium mais surtout la précipitation du chrome. Il est probable qu'en présence de chrome la nature chimique des précipités évolue en fonction de la teneur en plutonium et que certaines de ces formes chimiques du chrome précipitées aient un effet favorable (ou défavorable) sur le grossissement granulaire. Il est donc nécessaire de comparer l'évolution de la taille de grains avec celle d'échantillons de référence, sans additif, ce qui n'a pas été effectué dans cette étude. Par ailleurs, la mesure de la taille moyenne des grains, pour les teneurs intermédiaires en Pu, est entachée du phénomène d'interdiffusion U-Pu. Il est cependant très difficile de dissocier le phénomène d'interdiffusion U-Pu du grossissement granulaire.

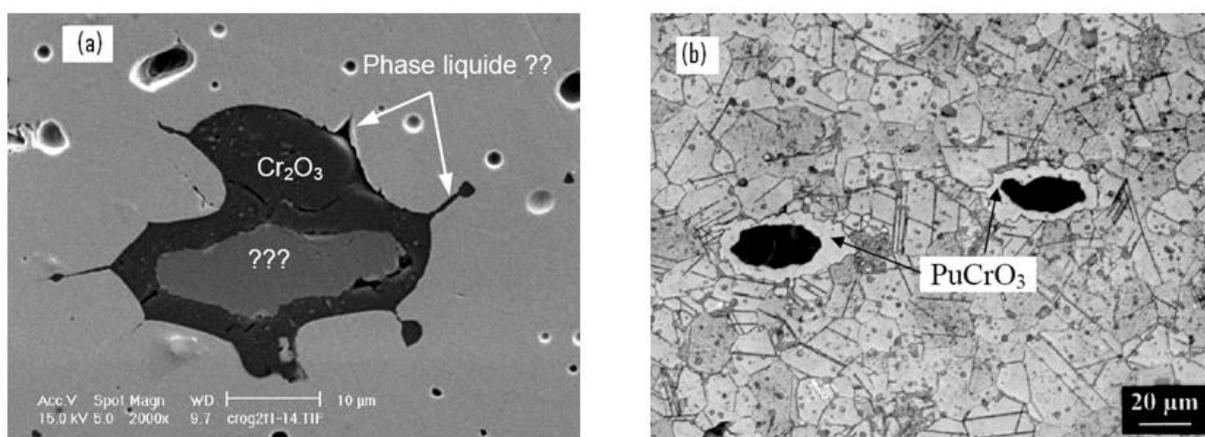
Il serait donc intéressant de poursuivre cette étude, pour des teneurs en plutonium intermédiaires, avec et sans la présence de chrome et en fonction des conditions thermodynamiques de frittage correspondant à la stabilité de différentes formes chimiques du chrome précipité.

### 3.5.3. Formation de précipités en présence de chrome

Comme dans le cas de  $\text{UO}_2$  dopé  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , la nature chimique des précipités est conditionnée par les conditions thermodynamiques de frittage utilisées. Compte tenu de l'existence du composé  $\text{PuCrO}_3$ , stable dans les conditions de température et de pression partielle d'oxygène mises en œuvre lors du frittage du MOX, les précipités susceptibles de se former sont :  $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ ,  $\text{Cr}(\text{s})$ ,  $\text{CrO}(\text{l})$ ,  $\text{PuCrO}_3(\text{s})$  voire  $\text{Cr}_3\text{O}_4$ . Dubois et al. [DUB03a] ont observé pour un échantillon à 11%  $\text{PuO}_2$  contenant 2000 ppm de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et fritté à  $1700^\circ\text{C}$  sous  $\text{Ar} + 5\%\text{H}_2$ , la présence de chrome métallique aux joints de grains. Cette forme chimique du chrome est celle attendue thermodynamiquement par le diagramme Cr-O de Tokor [TOK91]. Sa présence a été mise en évidence par microscopie optique de par son aspect brillant de type métallique. Sa présence a pour effet de figer les joints de grains et bloquer le grossissement granulaire.

Les mêmes auteurs ont observé des précipités inter et intragranulaires dans la microstructure de pastilles à 11% de  $\text{PuO}_2$ , dopées à 2000 ppm de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et frittées à  $1700^\circ\text{C}$  sous  $\text{Ar} + 5\%\text{H}_2$  humidifié à 850 vpm. Ces conditions correspondent à la stabilité à haute température à la phase  $\text{CrO}(\text{l})$  sur le diagramme Cr-O (Figure 29.a). Les précipités intergranulaires sont présents en quantité importante, leur taille peut atteindre 10 à  $20\mu\text{m}$ . Les précipités intragranulaires se forment ponctuellement. Ils sont de forme sphérique et leur taille est de l'ordre du  $\mu\text{m}$ . Des analyses EDS ont permis de montrer qu'ils étaient riches en chrome et en oxygène. La stœchiométrie de ces précipités n'a cependant pas été déterminée mais les auteurs en concluent qu'il s'agit du composé  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . La présence de la phase liquide  $\text{CrO}(\text{l})$ , n'a pas été directement mise en évidence. Cependant, la morphologie des reliquats de précipités de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  suggère l'apparition, au cours du frittage, de cette phase liquide (Figure 29.a). Aucun composé riche en chrome et en plutonium, de type  $\text{PuCrO}_3$ , n'a été observé dans la microstructure de cet échantillon à 11 %  $\text{PuO}_2$ . Dans les mêmes conditions ( $1700^\circ\text{C}$  sous  $\text{Ar} + 5\%\text{H}_2$  humidifié à 850 vpm) l'auteur a observé, dans une pastille de  $\text{PuO}_{2-x}$ , une seconde phase localisée en périphérie des pores et dont la composition élémentaire analysée par EDS est riche en plutonium et en chrome. Les auteurs en déduisent qu'il s'agit du composé  $\text{PuCrO}_3$  (Figure 29.b).

Il semblerait donc que le précipité à base de plutonium, chrome et oxygène (à savoir  $\text{PuCrO}_3$ ) apparaisse au sein de la microstructure du combustible MOX, au delà d'une certaine teneur en plutonium.



**Figure 29 : Observations de coupes de pastilles frittées à  $1700^\circ\text{C}$  sous  $\text{Ar}-5\%\text{H}_2$  humidifié à 850 vpm et contenant 2000 ppm de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (a) pastille de type homogène à 11%  $\text{PuO}_2$  présentant des précipités de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et des précipités issus d'une éventuelle phase liquide (b) pastille de  $\text{PuO}_2$  présentant des précipités de  $\text{PuCrO}_3$  [DUB03a]**

### 3.6. MODIFICATIONS MICROSTRUCTURALES INDUITES PAR L'AJOUT DE $\text{Cr}_2\text{O}_3$ AU COURS DU PROCÉDE DE FABRICATION DE L'OXYDE MIXTE DE TYPE HETEROGENE

Comme décrit dans le paragraphe 1.2, le terme hétérogène est employé pour décrire la microstructure issue du procédé de fabrication par co-broyage d'un mélange primaire puis de sa dilution dans  $\text{UO}_2$  par simple mélange. Les caractéristiques principalement étudiées suite à l'addition de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  au cours de ce procédé sont la taille de grain et l'homogénéité de répartition du plutonium qui sont les deux paramètres clés qui pourraient améliorer le comportement du combustible MOX sous irradiation. Ce paragraphe regroupe essentiellement les résultats obtenus dans le cadre de la thèse de Pieragnoli [PIE07]. Ces résultats ont permis d'identifier des mécanismes d'action du chrome et de proposer ainsi un modèle d'homogénéisation de la répartition du Pu en présence de chrome.

#### 3.6.1. Influence de la localisation initiale du $\text{Cr}_2\text{O}_3$ sur l'homogénéité de la répartition du Pu au sein d'une pastille de combustible MOX

Plusieurs auteurs ont comparé l'homogénéité de la répartition du plutonium en fonction de la localisation initiale du chrome : introduction au cours du procédé de fabrication du chrome dans le mélange mère, dans  $\text{UO}_2$  de dilution ou les deux. Dubois et al. [DUB03b] ont comparé la fraction surfacique occupée par chaque plage de teneur en Pu en fonction de la localisation initiale du chrome pour des pastilles MOX fabriquées en laboratoire avec/sans 2000 ppm de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (Figure 30). Le graphique met en évidence un effet légèrement favorable sur l'homogénéité de la répartition du plutonium après introduction du sesquioxyde de chrome dans le mélange mère : les fractions surfaciques à très fortes ( $\geq 20\%$ ) et très faibles ( $\leq 2\%$ ) teneurs en Pu diminuent tandis que la fraction surfacique des teneurs centrées autour de 14% augmente. Une microstructure de référence dont la distribution en plutonium serait homogène (cas idéal, microstructure obtenue par procédé de co-broyage direct) est aussi reportée sur ce graphe.

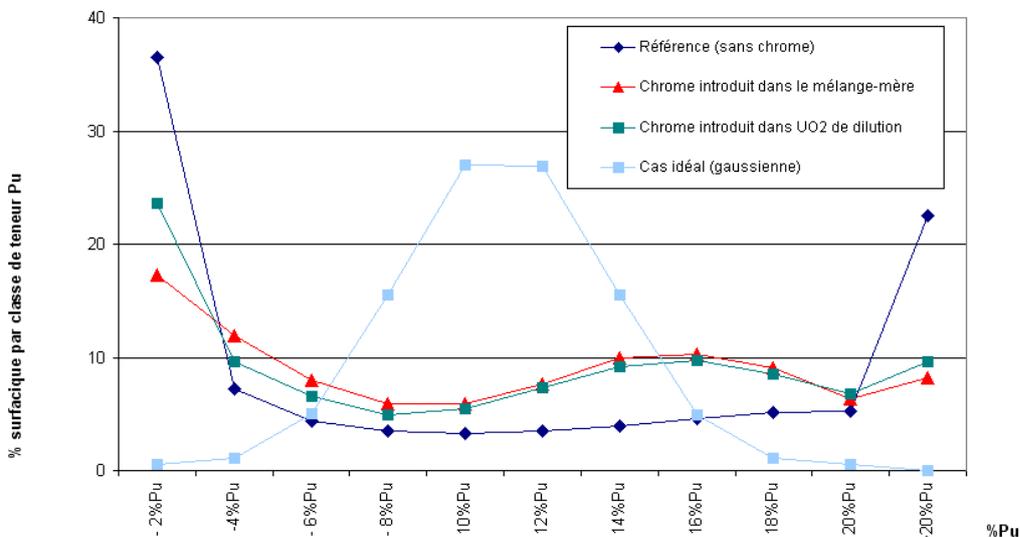
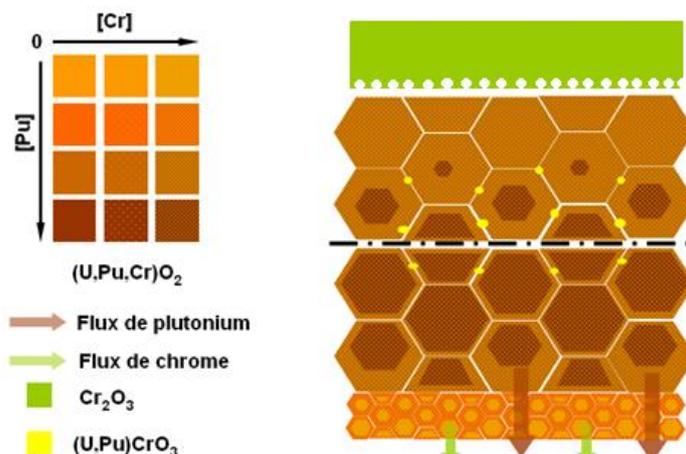


Figure 30 : Evolution de la fraction surfacique occupée par classe de teneur Pu dans une pastille MOX de type hétérogène, fabriquée en laboratoire, à 11% Pu/(U+Pu) et contenant 2000 ppm de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (frittées à  $1700^\circ\text{C}$ , 4h sous  $\text{Ar-H}_2(5\%)$  humidifié à 850 vpm) [DUB03b]

Des essais d'interdiffusion ont été réalisés [PIE07] à partir des couples (U<sub>0,725</sub>Pu<sub>0,275</sub>)O<sub>2</sub> et UO<sub>2</sub> sous forme d'un assemblage gigogne de pastilles et ayant subi un traitement thermique sous Ar + 5% H<sub>2</sub> humidifié à 850 vpm. Différents profils de diffusion du plutonium en fonction de la localisation initiale de 2000 ppm de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ajouté soit dans (U,Pu)O<sub>2</sub> et/ou dans UO<sub>2</sub> ont ainsi été acquis par microsonde électronique. Au cours de cette étude, il a été constaté un phénomène de diffusion du Pu du cœur du grain de (U,Pu)O<sub>2</sub> vers le joint de grain côté UO<sub>2</sub>, légèrement plus important lorsque Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est introduit au sein de la source de plutonium, c'est-à-dire dans le mélange mère. L'auteur a montré que la présence des précipités de stœchiométrie PuCrO<sub>3</sub> était à l'origine de la diffusion accrue du Pu. De plus, sa formation est favorisée lorsque la teneur en plutonium est importante. Ces deux études ont donc permis de préconiser une introduction de l'additif de frittage Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans le mélange mère.

### 3.6.2. Mécanismes d'interdiffusion U-Pu

La Figure 31 est un schéma simplifié de la microstructure du combustible MOX en présence de chrome. Les grains de la zone plutonifère, les grains de la zone uranifère, la source d'oxyde de chrome et les flux de matières sont représentés par différentes couleurs. Le schéma permet de résumer les mécanismes d'interdiffusion en présence de chrome lors d'un traitement haute température sous atmosphère Ar + 5% H<sub>2</sub> humidifiée à 850 vpm H<sub>2</sub>O.



**Figure 31 : Mécanismes d'interdiffusion U-Pu en présence de chrome dans une pastille MOX de rapport Pu/(U+Pu) = 27,5 % frittée sous atmosphère Ar + 5% H<sub>2</sub> humidifiée à 850 vpm H<sub>2</sub>O [PIE07]**

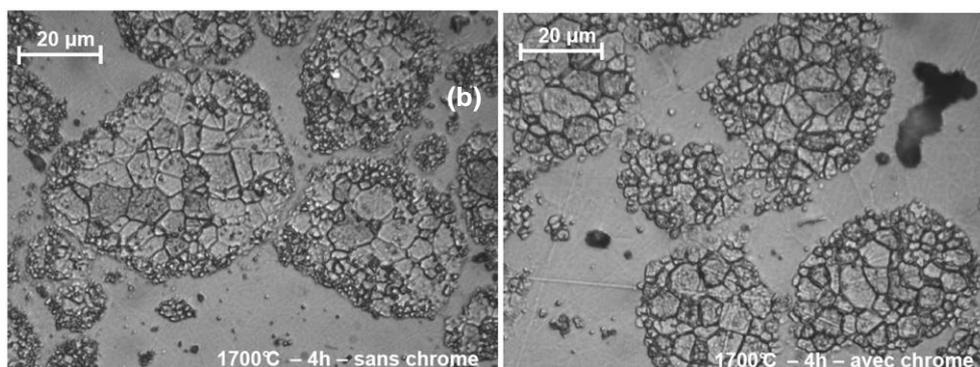
La diffusion du chrome au cours du frittage engendre la formation de la solution solide (U,Pu)<sub>2</sub>O<sub>7</sub> où le chrome est solubilisé dans la matrice (appelée par abus de langage (U,Pu,Cr)O<sub>2</sub>). Lorsque le chrome atteint sa limite de solubilité dans la matrice (U,Pu)O<sub>2</sub>, le composé PuCrO<sub>3</sub> précipite aux joints de grains de la phase plutonifère. Cette précipitation est la conséquence de la diffusion du chrome et de la diffusion en volume du Pu<sup>4+</sup> du cœur du grain (U,Pu)O<sub>2</sub> vers le joint de grain. Comme il sera montré par la suite, au paragraphe 3.6.4, les précipités de PuCrO<sub>3</sub> se comportent à leur tour comme des sources de chrome alimentant la diffusion du chrome à travers la phase plutonifère en formant successivement (U,Pu,Cr)O<sub>2</sub> puis PuCrO<sub>3</sub>. Ce mécanisme de solubilisation/précipitation provoque un flux de matière des zones riches vers les zones pauvres en plutonium. Le Pu<sup>3+</sup> diffuserait donc rapidement et profondément aux joints de grains de la phase uranifère à proximité de l'interface (U,Pu)O<sub>2</sub>/UO<sub>2</sub>. Ce degré d'oxydation du plutonium serait favorable à sa diffusion au niveau des joints de grains mais défavorable à sa diffusion en volume

au sein de UO<sub>2</sub>. Pu diffuserait donc sur quelques micromètres en volume côté UO<sub>2</sub> en revenant au degré d'oxydation +IV.

Les mécanismes d'interdiffusion et les coefficients présentés dans le paragraphe 2.5 ne sont certainement pas applicables à l'oxyde mixte dopé avec Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En effet, le chrome, en se solubilisant dans la matrice (U,Pu)O<sub>2</sub> et en précipitant aux joints de grains, génère des défauts qui modifient les mécanismes de diffusion des ions uranium et plutonium. L'évolution des coefficients d'interdiffusion U-Pu en présence de chrome n'est, à ce jour, pas connue et serait à approfondir en parallèle à une étude de la nature des défauts formés. Ainsi, nous ne disposons aujourd'hui que de quelques éléments expliquant l'homogénéisation accrue de répartition du Pu en présence de Cr. Il s'agit, notamment, de la formation du précipité PuCrO<sub>3</sub> permettant de disposer d'une « source » de plutonium au degré d'oxydation +III. Il est par ailleurs mentionné dans la littérature que le plutonium au degré d'oxydation +III diffuse beaucoup plus rapidement que les ions Pu<sup>4+</sup> et U<sup>4+</sup> [MAT87] par formation de défauts complexes (cf. paragraphe 2.5).

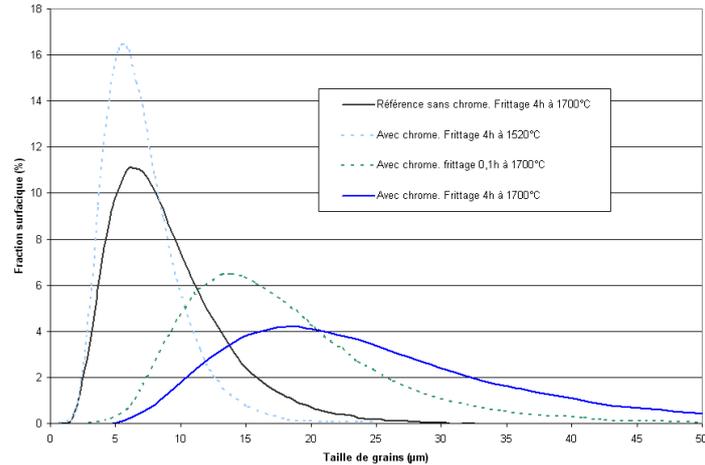
### 3.6.3. Impact du chrome sur la taille de grains

Une frange de petits grains d'UO<sub>2</sub>, due à la différence de mobilité (coefficients d'autodiffusion) de U et Pu, apparaît en périphérie des amas uranifères présents dans des pastilles de type hétérogène et dopées chromes (Figure 32.a). En présence de chrome, la diffusion intergranulaire du Pu est plus importante. Pu migre donc plus rapidement et plus profondément entre les grains de UO<sub>2</sub>. En conséquence, la taille moyenne des amas uranifères en présence de chrome est plus faible. Néanmoins, ni la présence de chrome ni la température du palier de frittage n'ont d'impact sur la frange de grains de taille micrométrique en périphérie des amas UO<sub>2</sub> [PIE07]. Avec ou sans ajout de chrome, la taille moyenne des grains dans les amas UO<sub>2</sub> est comprise entre 4 et 7 μm (Figure 32.b). Pieragnoli [PIE07] a cependant remarqué, suite à l'ajout de chrome, la présence de grains de plus de 30 μm au cœur d'amas UO<sub>2</sub> faisant plus de 250 μm.



**Figure 32 : Observations optiques après attaque spécifique des grains UO<sub>2</sub> des amas de phase uranifère au sein de la microstructure de pastilles MOX hétérogènes frittées 4h à 1700°C sous Ar + 5% H<sub>2</sub> humidifié à 850 vpm (a) sans ajout de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b) avec 2000 ppm de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> introduits au cours de l'étape de dilution [PIE07]**

L'incorporation de chrome se traduit par un accroissement de la taille des grains de la phase de composition (U,Pu)O<sub>2</sub> (Figure 33), [PIE07]. En l'absence de chrome et après frittage 4 h à 1700°C la taille moyenne des grains est de 6 μm. En présence de chrome et dans les mêmes conditions thermodynamiques de frittage, elle est multipliée par 3. En présence de chrome, l'allongement de la durée de maintien isotherme de 0,1 h à 4 h a un impact important sur la taille des grains.

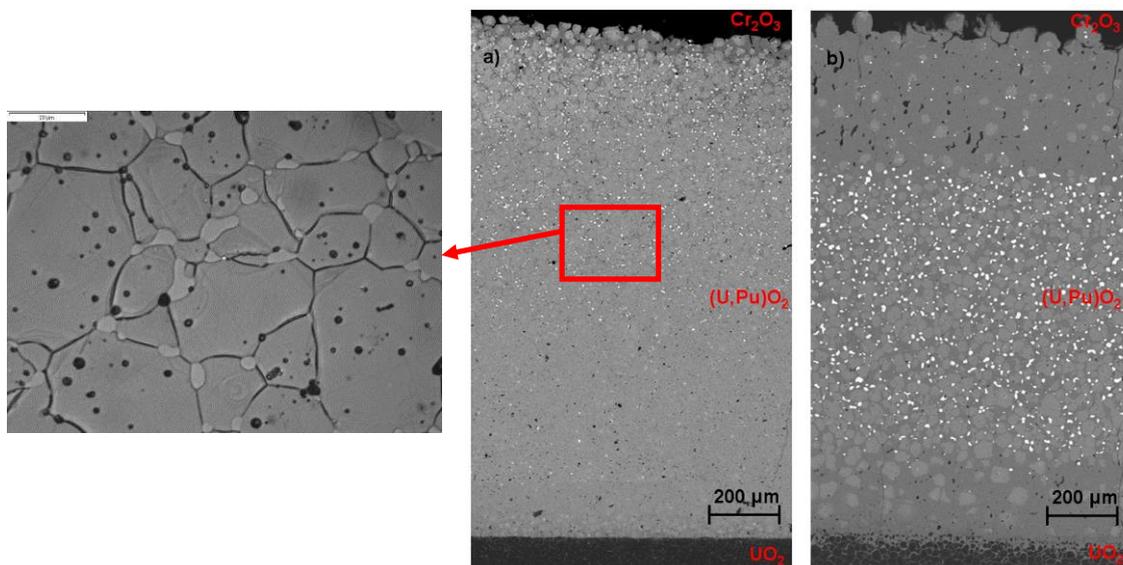


**Figure 33 : Distribution log-normale de la taille des grains de la phase de composition  $(\text{U,Pu})\text{O}_2$  en fonction de la durée et de la température de maintien isotherme. Echantillons à 11%  $\text{Pu}/(\text{U+Pu})$  avec/sans 2000 ppm de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  introduit dans  $\text{UO}_2$  de dilution et frittés sous  $\text{Ar} + 5\%\text{H}_2$  humidifié à 850 vpm [PIE07]**

A noter qu'il existe une dépendance entre la manière d'introduire initialement le chrome et la taille des grains uranifères et plutonifères. Aufore et al. [AUF08] ont observé une légère augmentation de la taille des grains uranifères au détriment de la taille des grains plutonifères lorsque le chrome est introduit après le broyage du mélange mère, dans  $\text{UO}_2$  de dilution.

### 3.6.4. Evolution de la localisation des précipités de $\text{PuCrO}_3$ et existence d'une teneur en plutonium critique, nécessaire à sa formation

La réalisation d'un système modèle composé d'un assemblage de pastilles  $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ ,  $\text{UO}_2$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [PIE07], a montré que la répartition et la taille des précipités de  $\text{PuCrO}_3$  évoluaient en fonction de la durée de maintien isotherme (Figure 34).



**Figure 34 : Cliché optique et cartographies X de l'élément Pu montrant la taille et la localisation des précipités  $\text{PuCrO}_3$  après frittage sous  $\text{Ar} + 5\%\text{H}_2$  humidifié à 850 vpm (a) après maintien isotherme 4 heures à 1700°C (b) après maintien isotherme 50 h à 1700°C [PIE07].**

Les précipités de PuCrO<sub>3</sub>, en clair sur la Figure 34, sont localisés aux joints de grains de la phase (U,Pu)O<sub>2</sub>. Leur diamètre évolue en fonction de la durée de maintien isotherme et peut atteindre 20µm après 50 heures de maintien isotherme. Les précipités localisés à proximité de la source de chrome après maintien isotherme de quatre heures, sont localisés au cœur de la phase (U,Pu)O<sub>2</sub> pour une durée de maintien isotherme de 50 heures. **Cette évolution de la localisation montre bien que les précipités de PuCrO<sub>3</sub> se comportent comme des sources de chrome alimentant la diffusion du chrome et du plutonium à travers la phase (U,Pu)O<sub>2</sub> en formant successivement la solution solide (U,Pu)O<sub>2</sub> où le chrome est solubilisé dans la matrice, puis PuCrO<sub>3</sub>.** Sur la Figure 34.b et à proximité de la phase UO<sub>2</sub>, nettement moins de précipités de PuCrO<sub>3</sub> sont observés (les précipités correspondent à des signaux blancs sur la cartographie Pu). Du fait de la diffusion du plutonium à proximité de la source de chrome, cette zone est appauvrie en plutonium. Les analyses microsondes indiquent, dans cette zone, une teneur massique en Pu de 19% après maintien isotherme de 50 heures, au lieu de 25% comme teneur initiale. Du fait de la présence, en quantité relativement faible, de précipités de PuCrO<sub>3</sub> dans cette zone, **l'auteur en a conclu qu'une concentration massique en plutonium supérieure à 19% était une condition nécessaire à l'obtention de ce composé.** Cependant, comme le montre la cartographie présentée Figure 34.b ainsi que le profil quantitatif associé à la cartographie (Figure 51 de la thèse [PIE07]), il existe des précipités à base de chrome et de plutonium dans cette zone. **Ainsi, la teneur en plutonium nécessaire à la formation du composé PuCrO<sub>3</sub> est vraisemblablement inférieure à 19%.**

### 3.6.5. Solubilité supposée de l'uranium dans la structure pérovskite PuCrO<sub>3</sub>

Le Tableau 10 résume les stœchiométries des précipités à base de plutonium déduites d'analyses WDS pour différents types de pastille.

**Tableau 10: Composition élémentaire des précipités de PuCrO<sub>3</sub> en fonction des caractéristiques chimiques de départ et des conditions thermodynamiques de frittage**

Type de pastille	Traitement thermique	Composition des précipités
Hétérogène à 11% Pu/(U+Pu) [PIE07]. 2000ppm Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Palier de 4 heures à 1630°C sous Ar/5%H <sub>2</sub> + 850 vpm H <sub>2</sub> O	Pu+Cr+O(+U) <i>stœchiométrie proposée :</i> (U <sub>0,05</sub> )Pu <sub>0,88</sub> Cr <sub>0,95</sub> O <sub>3</sub>
Hétérogène à 7,7% Pu/(U+Pu) [AUF06.a]. 1450ppm Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Conditions industrielles : palier ~ 4 heures à 1700-1750°C sous Ar + 4,3% H <sub>2</sub> humidifié	aucun
Assemblage gigogne : (U,Pu)O <sub>2</sub> à 27,5% Pu/(U+Pu) + UO <sub>2</sub> + Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . [PIE07].	Palier de 4 heures à 1700°C sous Ar + 5% H <sub>2</sub> + 850 vpm H <sub>2</sub> O	Pu+Cr+O(+U) <i>stœchiométrie proposée :</i> (U <sub>0,08</sub> )Pu <sub>0,89</sub> Cr <sub>1,0</sub> O <sub>3</sub>
	Palier de 50 heures à 1700°C sous Ar/5%H <sub>2</sub> + 850 vpm H <sub>2</sub> O	Pu+Cr+O(+U) <i>stœchiométrie proposée :</i> (U <sub>0,05</sub> )Pu <sub>0,92</sub> Cr <sub>0,84</sub> O <sub>3</sub>

Il est difficile, à partir du Tableau 10, de dégager des conditions optimales de formation du précipité PuCrO<sub>3</sub>. Il apparaît que la teneur en plutonium, en sesquioxyde de chrome ainsi que les conditions thermodynamiques de frittage sont des paramètres à prendre en compte pour optimiser sa formation.

Dans le cas de la pastille hétérogène à 7,7% Pu/(U+Pu) [AUF06.a], la concentration massique en plutonium n'est peut-être pas suffisante pour former la phase  $\text{PuCrO}_3$ . Il est également probable que, dans ce cas, la teneur initiale en chrome ne soit pas suffisante pour atteindre la limite de solubilité dans les conditions thermodynamiques de frittage mises en œuvre. Une autre hypothèse serait la volatilisation considérable du chrome dans ces conditions.

La réalisation de pointés WDS au sein des précipités de  $\text{PuCrO}_3$ , semble indiquer la présence d'uranium au sein de cette structure. Pieragnoli [PIE07] en a déduit qu'il s'agissait, non pas du composé  $\text{PuCrO}_3$ , mais de la solution solide (U,Pu) $\text{CrO}_3$  pour laquelle la teneur en uranium est inférieure à 10%. A partir des résultats de microsonde l'auteur a proposé des compositions des précipités qui varient suivant le type de pastille considéré et la durée de traitement thermique (c.f. Tableau 10). Il faut cependant être prudent pour statuer sur la présence ou non d'uranium dans la structure pérovskite  $\text{PuCrO}_3$ . Tout d'abord, Pieragnoli [PIE07] a imposé un coefficient stœchiométrique égal à 3 à partir de la teneur en oxygène mesurée. Or, comme nous le verrons dans les chapitres 2 et 3, les conditions d'analyses sont optimisées pour les éléments U, Pu et Cr mais le dosage de l'oxygène, élément léger, n'est pas quantitatif. Par ailleurs, les précipités formés au sein des microstructures ne sont pas denses et la surface d'analyse est rugueuse. Il ne faut donc pas écarter une contribution de la matrice et il est fortement probable que la présence d'uranium soit due à cette dernière. L'appauvrissement en chrome au sein du précipité  $\text{PuCrO}_3$ , tel que proposé à l'issue d'un maintien isotherme de 50 heures, pourrait également être lié à une contribution de Pu et de U provenant de la matrice du matériau.

### 3.6.6. Impact du chrome sur les paramètres cristallins du réseau fluorine (U,Pu) $\text{O}_2$

La seule étude relatant l'impact du chrome sur les paramètres cristallins du MOX de type hétérogène est celle de G. Cecilia [CEC05]. L'auteur a caractérisé par DRX plusieurs lots dopés à différentes concentrations massiques en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et frittés sous Ar + 5%  $\text{H}_2$  humidifié à la hauteur de 850 vpm. Les pics de diffraction des différents lots sont cependant mal définis : ils sont larges et présentent de nombreux épaulements. Pour rendre compte au mieux du profil expérimental, un modèle structural composé de plusieurs phases de structure CFC avec un paramètre de maille variable a été utilisé. La mauvaise définition des pics de diffraction est probablement due à l'hétérogénéité de la microstructure : gradient de concentration en Pu, éventuellement gradient du rapport O/M. Il ressort de l'utilisation de ce modèle structural composé de plusieurs phases que, suite à l'ajout de chrome, la largeur des raies diminue, traduisant une amélioration de l'homogénéité de la microstructure. Compte tenu de l'hétérogénéité du matériau, il est difficile de discerner par la mesure du paramètre cristallin moyen, l'influence du chrome sur ce paramètre et l'influence du chrome sur l'homogénéité. Pour étudier l'impact du chrome sur le paramètre cristallin du réseau fluorine, il est nécessaire d'acquérir des diffractogrammes sur un matériau homogène et monophasé.

### 3.6.7. Modèle d'homogénéisation du combustible MOX de type hétérogène

#### 3.6.7.1. Modèle d'homogénéisation

Les travaux de Pieragnoli [PIE07] ont permis d'identifier des mécanismes de frittage suite à l'addition de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. L'auteur a proposé un modèle d'homogénéisation de la répartition du Pu au sein de la microstructure du combustible MOX de type hétérogène, il est présenté Figure 35.

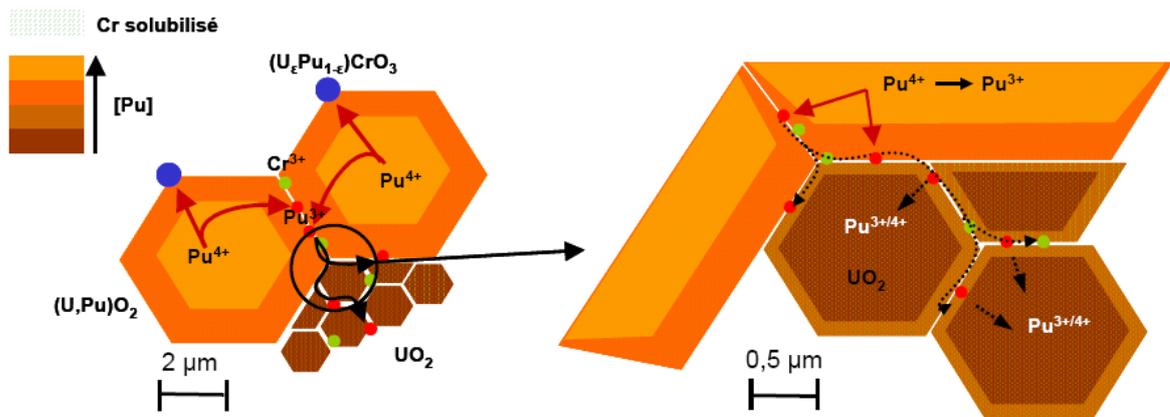


Figure 35 : Homogénéisation de la répartition du plutonium en présence de chrome [PIE07]

Les différentes étapes du mécanisme d'action du chrome sont les suivantes :

#### Entre 1160°C et 1370°C :

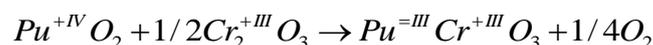
La saturation de la surface des cristallites de UO<sub>2</sub> et PuO<sub>2</sub> par une espèce chromée engendre un phénomène de ralentissement suivi d'une ré-accélération de la vitesse de retrait des pastilles, comme observé dans le cas du système UO<sub>2</sub>-dopé Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Du fait de l'affinité du chrome pour le plutonium, ce phénomène est exacerbé dans les zones riches en plutonium et provoque un retard à la densification. La densification débute à 1500°C.

#### Aux alentours de 1500°C (voire en dessous):

Du chrome non dissous dans (U,Pu)O<sub>2</sub> est présent aux joints de grains des amas de mélange mère (riches en plutonium). Le chrome présent aux joints de grains diffuserait en volume pour former la solution solide (U,Pu)Cr<sub>ε</sub>O<sub>2</sub>.

#### À partir de 1520°C :

Les conditions thermodynamiques mises en œuvre favoriseraient l'extraction de plutonium du cœur vers les joints de grains pour former aux joints de grains et avec l'excès de chrome présent, le précipité Pu-CrO<sub>3</sub>. Voici une éventuelle réaction de formation du composé PuCrO<sub>3</sub> :



La formation de PuCrO<sub>3</sub> aux joints de grains conduirait donc à la réduction du plutonium au degré d'oxydation +III. Ce degré d'oxydation du plutonium serait favorable à sa diffusion au niveau des joints de grains et défavorable à sa diffusion en volume au sein de UO<sub>2</sub>. Le Pu diffuserait donc sur quelques microns en volume côté UO<sub>2</sub>, en revenant au degré d'oxydation +IV. Ce composé pourrait être une solution solide de type (U,Pu)CrO<sub>3</sub>, contenant moins de 10 % d'uranium.

#### **Entre 1570°C et 1630°C :**

L'homogénéisation de la répartition du plutonium et l'augmentation de la taille de grains sont significatifs à partir de 1570°C. L'augmentation de la température, associée à une augmentation de la quantité de chrome solubilisée sous la forme (U,Pu)CrO<sub>2</sub> entraînerait une augmentation de la concentration en défauts ponctuels au sein de la structure fluorine. L'augmentation de la concentration en défauts ponctuels permettrait une diffusion plus facile de Pu, du cœur vers les joints de grains (U,Pu)O<sub>2</sub>. La consommation de chrome par (U,Pu)O<sub>2</sub> au voisinage de PuCrO<sub>3</sub> permettrait de redissoudre les précipités intergranulaire PuCrO<sub>3</sub> rendant les joints de grains plus mobiles. Ces mécanismes se traduisent d'un point de vue microstructural par un appauvrissement en plutonium dans les amas plutonifères et d'une augmentation de la taille de grains. Le fait que l'impact du chrome sur la taille des grains d'UO<sub>2</sub> soit moins marqué au sein des amas uranifères pourrait être expliqué par la présence de Pu<sup>3+</sup> qui diffuse le long des joints de grains et qui se comporterait comme une impureté défavorable au déplacement des joints de grains d'UO<sub>2</sub>.

#### **À partir de 1630°C :**

La phase Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> introduite initialement disparaît progressivement au cours de la montée en température de 1630°C à 1700°C. Les précipités PuCrO<sub>3</sub> serait susceptible de s'appauvrir en chrome et de former alors PuCr<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>. Pendant la disparition progressive de PuCrO<sub>3</sub> ou de PuCr<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>, du plutonium au degré d'oxydation +III est toujours présent aux joints de grains, permettant une poursuite de sa diffusion intergranulaire. Au cours du maintien isotherme et dès lors que les précipités ont disparu, ne subsiste plus dans la microstructure que la forme solubilisée du chrome dans (U,Pu)O<sub>2</sub>. Le chrome n'a alors plus d'impact sur les mécanismes d'homogénéisation et de croissance granulaire. La pression d'équilibre de Cr(g) avec (U,Pu)CrO<sub>2</sub> doit être faible, c'est pourquoi le balayage de gaz à la surface ne permet pas d'évacuer le chrome dans cette structure stable.

#### **3.6.7.2. Analyse critique du modèle d'homogénéisation :**

Le modèle d'homogénéisation indique que l'action du chrome sur le développement de la microstructure est significative à partir de 1500°C. Il est cependant fortement probable que le chrome agisse sur le développement de la microstructure en dessous de cette température comme il a été montré dans le cas du dioxyde d'uranium [FRA10] à partir de mesures de conductivité électriques.

L'existence d'uranium solubilisé dans la structure pérovskite PuCrO<sub>3</sub> (solution solide (U,Pu)CrO<sub>3</sub>, pour laquelle la teneur en uranium est inférieure à 10%) est très incertaine. L'hypothèse de la présence d'uranium doit tenir compte de l'incertitude sur sa mesure par microsonde électronique et de la contribution probable de la matrice sur la mesure de la composition des précipités. Il en est de même pour l'appauvrissement en chrome du précipité PuCrO<sub>3</sub>, certainement lié à une contribution de la matrice lors de la mesure microsonde.

Suivant les conditions thermodynamiques de frittage (température, pression partielle d'oxygène, vitesse de refroidissement...) il est probable que différents mécanismes coexistent. Ce modèle serait alors

valable pour un certain domaine de température et de potentiel d'oxygène correspondant à la formation du précipité PuCrO<sub>3</sub>.

### 3.6.8. Récapitulatif

Les modifications microstructurales induites par l'ajout de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> au cours du procédé de fabrication de l'oxyde (U,Pu)O<sub>2</sub>, mettent en évidence des mécanismes similaires au cas de UO<sub>2</sub> dopé chrome. La principale différence entre ces deux systèmes est l'existence du composé ternaire PuCrO<sub>3</sub> de structure perovskite dans les conditions thermodynamiques d'étude. Ainsi, contrairement au système UO<sub>2</sub> dopé chrome pour lequel le diagramme de stabilité chrome-oxygène est utilisé, le système ternaire Pu-Cr-O doit être considéré pour l'étude du MOX dopé chrome.

Les mécanismes d'action du chrome ont été déterminés lors d'un traitement thermique sous une atmosphère unique composée d'Ar + 5% H<sub>2</sub> + 850 vpm H<sub>2</sub>O. Ces mécanismes ont permis de proposer un modèle d'homogénéisation.

Au sein de la microstructure du MOX, il se forme successivement la solution solide (U,Pu)O<sub>2</sub> où le chrome est solubilisé, puis le composé PuCrO<sub>3</sub>. Le composé PuCrO<sub>3</sub> précipite aux joints de grains des zones riches en plutonium lorsque la solubilité du chrome dans la matrice (U,Pu)O<sub>2</sub> est atteinte. Ce composé est à l'origine de la diffusion exacerbée du plutonium car il permet l'obtention de plutonium au degré d'oxydation +III.

La présence de chrome permet d'augmenter d'un facteur 3 la taille des grains des amas de phase (U,Pu)O<sub>2</sub>. L'impact de l'adjuvant sur la taille des grains des amas uranifères reste, elle, faible. Contrairement au cas de UO<sub>2</sub> où un frittage effectué dans le domaine de stabilité de l'oxyde CrO(l) met en évidence un régime d'activation granulaire particulier, dans le cas de (U,Pu)O<sub>2</sub> aucun régime d'activation granulaire particulier n'a été mis en évidence. Il est donc probable que la phase liquide CrO(l) soit consommée au profit de la formation du composé PuCrO<sub>3</sub>. La disparition progressive du Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se fait au profit de la solubilisation du chrome dans la phase (U,Pu)O<sub>2</sub> et de la formation du composé PuCrO<sub>3</sub>. Par ailleurs le phénomène de volatilisation du chrome est aussi à prendre en compte pour la teneur finale en chrome des pastilles.

Pour observer le précipité PuCrO<sub>3</sub>, la teneur en plutonium, la teneur en sesquioxyde de chrome et les conditions thermodynamiques de frittage sont des paramètres à prendre en considération. En effet, il semblerait qu'il existe une concentration massique locale en plutonium nécessaire à la précipitation de ce composé. Elle a été estimée aux alentours de 19 % massique lors de la précédente étude mais il semblerait que la « concentration critique » soit inférieure. De plus, la teneur en chrome doit être supérieure à sa solubilité dans la solution solide (U,Pu)O<sub>2</sub>, qui est dépendante des conditions thermodynamiques de frittage (T, pO<sub>2</sub>).

## 3.7. VOLATILISATION DU Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> AU COURS DU CYCLE THERMIQUE DE FRITTAGE

La volatilisation du sesquioxyde de chrome massif sous atmosphère oxydante et réductrice a été présentée dans le paragraphe 3.2. Lors d'un cycle thermique de frittage sous atmosphère réductrice, la quantification de la perte de masse en chrome est délicate car le chrome est présent en faible quantité, au sein d'une céramique se densifiant. De nombreux facteurs agissent sur la volatilisation. Peres et al. [PER12] ont identifié deux mécanismes responsables de la volatilisation : le premier, majoritaire, est dû à

la réduction du Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> n'ayant pas réagi avec UO<sub>2</sub>, donc sous forme de précipités avec un comportement similaire au Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> massif. Le second est attribué à la perte du chrome solubilisé via sa réduction en Cr métal et la sublimation de ce dernier. La perte de chrome solubilisé n'a cependant pas été démontrée et reste surprenante puisque l'étude SAX montre que l'environnement du chrome n'évolue pas, il est en solution dans la structure fluorine. Ce paragraphe présente donc les observations du phénomène de perte de masse du chrome puis les facteurs influençant ce phénomène.

### 3.7.1. Observations du phénomène de perte de masse du chrome

Ce paragraphe rassemble les observations de différents auteurs concernant le phénomène de perte de masse en chrome du à sa volatilisation au cours du cycle thermique de frittage.

Vivant-Duguay et al. [VIV98] ont mesuré par ICP-MS la concentration résiduelle en chrome dans des pastilles UO<sub>2</sub> contenant initialement différents teneurs en chrome et frittées à 1700°C sous H<sub>2</sub> + 1,7% H<sub>2</sub>O avec un maintien isotherme de 4 heures. Les résultats montrent que lorsque la teneur en chrome initialement introduite est inférieure à la limite de solubilité établie par Bourgeois et al. [BOU92], la concentration résiduelle en chrome est de 93% de la teneur introduite. Les auteurs attribuent cette différence au phénomène de volatilisation. Ce phénomène s'amplifie lorsque la teneur en chrome introduite initialement est supérieure à la limite de solubilité. En effet, les mesures de concentration résiduelle en chrome montrent que la volatilisation peut atteindre 25% de la masse introduite lorsque celle-ci est supérieure à la limite de solubilité.

Leenaers et al. [LEE03] ont rapporté, pour un frittage de 4 heures à 1760°C avec  $-390 \text{ kJ.mol}^{-1} < \mu_{\text{O}_2} < -360 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , que la fraction de chrome volatilisée dans le combustible UO<sub>2</sub> atteignait 20% de la masse introduite et ce, pour une masse initiale supérieure à la limite de solubilité.

Pieragnoli et al. [PIE07] ont dosé le chrome résiduel au sein de la microstructure de pastilles MOX dopées à 2000 ppm en Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et fabriquées au laboratoire selon le procédé de fabrication MELOX PRO-CESS. Le traitement thermique a été effectué sous balayage Ar-5%H<sub>2</sub> humidifié à la hauteur de 850 vpm. Les conditions de maintien isotherme, ainsi que les résultats de dosages, sont résumés dans le Tableau 11.

**Tableau 11: Résultats de dosage de la quantité de chrome résiduel au sein de la microstructure de pastilles MOX hétérogènes contenant initialement 2000 ppm en Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Conditions de maintien isotherme	4 h (1570°C,- 410kJ.mol <sup>-1</sup> )	4 h (1630°C,- 410kJ.mol <sup>-1</sup> )	0,1 h (1700°C,- 410kJ.mol <sup>-1</sup> )	4 h (1700°C,- 410kJ.mol <sup>-1</sup> )
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> résiduel (ppm massique)	1217 ± 116	896 ± 89	595 ± 62	683 ± 68

Le phénomène de perte de masse en chrome s'élève à 40% de la masse introduite pour un maintien isotherme de 4 h à 1570°C et s'approche de 70% de la masse introduite pour un palier de 4h à 1700°C. L'auteur précise que les formes chimiques du chrome non solubilisées dans la matrice ou non immobilisées sous forme de précipités PuCrO<sub>3</sub> se vaporise. La pression d'équilibre de Cr(g) avec les composés stables est faible, c'est pourquoi le balayage de gaz à la surface ne permettrait pas d'évacuer le chrome dans ce cas de figure.

**Ce document est diffusé en diffusion restreinte, cette restriction est valable jusqu'au 17/07/2014**

Cardanels *et al.* [CAR12] rapportent, dans le cas de pastilles  $\text{UO}_2$  dopées Cr, une baisse de la concentration en chrome de l'ordre de 20 à 40% sur une couche de 130  $\mu\text{m}$  en périphérie de pastille comparée au cœur de l'échantillon. Les auteurs attribuent la présence de cette zone de déplétion en chrome à sa volatilisation accrue en périphérie de pastille du fait de présence de porosité ouverte.

### 3.7.2. Facteurs influençant le phénomène de volatilisation

Sur la Figure 36 sont rassemblés les résultats de dosages ICP-MS de l'évolution en fonction de la teneur introduite, de la concentration résiduelle en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  après frittage.

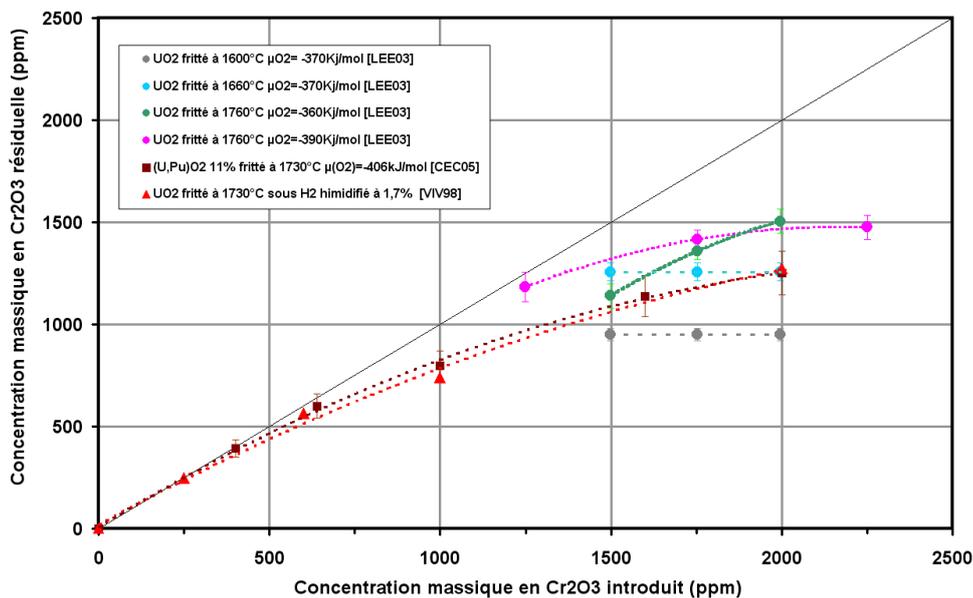


Figure 36 : Evolution de la concentration en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  résiduelle mesurée par ICP-MS en fonction de la teneur initiale [CEC05]

La première bissectrice représente la dissolution maximale de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  c'est-à-dire que la concentration massique en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  analysée est égale à celle introduite. En rouge sont présentés les taux résiduels en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  après traitement thermique de frittage à 1730°C de pastilles de  $(\text{U,Pu})\text{O}_2$  à 11% en plutonium, fabriquées au LEFCA [CEC05]. Sont également reportés les résultats de dosage en chrome dans  $\text{UO}_2$  de Leenaers *et al.* [LEE03] et Duguay *et al.* [VIV98]. Malgré la dispersion des valeurs qui s'accroît d'autant plus que la teneur en chrome introduite est importante, on constate que, jusqu'à une concentration massique initiale de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  de 680 ppm, la quasi-totalité de l'adjuvant est retrouvée dans la pastille après frittage. Au-delà de cette valeur, on observe un écart croissant entre la quantité de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  introduite et mesurée dans les échantillons après frittage. Il est donc important de déterminer la solubilité du chrome dans la matrice puisque pour une teneur en chrome supérieure à cette limite, la volatilisation de ce dernier semble être accrue.

En reportant sur ce graphique la valeur obtenue par Aufore *et al.* [AUF08], mesurée par microsonde, pour une pastille fabriquée à la chaîne test de MELOX (teneur résiduelle en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  de 900 ppm pour une teneur introduite de 1450 ppm), ainsi que celle obtenue par Pieragnoli [PIE07] (teneur résiduelle en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  de 680 ppm pour une teneur introduite de 2000 ppm) la dispersion des mesures est accentuée. Cette

dispersion montre qu'il est difficile de déduire une vitesse de volatilisation et elle traduit la dépendance du phénomène de volatilisation avec de nombreux paramètres dont :

- Les conditions  $(T, \overline{\Delta GO_2})$  de frittage. Suivant la forme chimique stable, correspondant au couple  $(T, \overline{\Delta GO_2})$ , la quantité de chrome solubilisable et/ou immobilisable dans la matrice est différente. Or, sachant que la pression d'équilibre de Cr(g) avec les composés où le chrome est solubilisé ou immobilisé est faible, celui-ci se volatiliserait peu dans ces conditions. Par ailleurs, comme montré par Peres [PER12], le chrome en excès n'ayant pas été solubilisé se comporterait comme du Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> massif. Les conditions réductrices correspondant à la stabilité du Cr(s) sur le diagramme Cr-O favoriseraient donc la volatilisation du Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par réduction de ce dernier en Cr(s) suivie d'une sublimation du métal.
- Les cinétiques de montée et descente en température lors du cycle thermique de frittage. La pression de vapeur saturante de Cr(g) est à prendre en compte dès 1400°C. Ainsi, plus l'échantillon est maintenu à des températures supérieures ou égales à 1400°C plus la quantité de chrome sublimée serait importante tant que la porosité reste ouverte et le balayage de gaz suffisant.
- La fraction de porosité ouverte au sein de la pastille. Le chrome présent à proximité de la porosité ouverte sera évacué plus facilement par le balayage de gaz.
- Plus le balayage de gaz pendant le procédé est important, plus le phénomène de volatilisation est important (i.e. système ouvert maintenu hors équilibre thermodynamique).

#### 4. CONCLUSION

Ce chapitre rassemble un certain nombre de données thermodynamiques et chimiques relatives au frittage des oxydes nucléaires (U<sub>1-y</sub>Pu<sub>y</sub>)O<sub>2+x</sub> avec et sans présence de chrome.

Les acquis sur le dopage au chrome dans le dioxyde d'uranium ont été présentés. L'addition de chrome dans ce combustible est envisagée afin d'obtenir une microstructure à gros grains (~ 60 µm par rapport aux ~ 10 µm de UO<sub>2</sub> standard). Une telle microstructure devrait permettre d'améliorer la rétention des produits de fission volatils et donc de pouvoir atteindre des taux de combustion plus élevés en réacteur de puissance.

Afin d'optimiser la fabrication de frittés d'oxyde d'uranium, la nature des précipités, la taille de grains, l'environnement du chrome et sa solubilité ont été étudiés en fonction de la teneur initiale en chrome et des conditions thermodynamiques de frittage. Les conditions thermodynamiques étudiées correspondent au domaine  $1663^\circ\text{C} \leq T \leq 1760^\circ\text{C}$  et  $-414 \text{ kJ.mol}^{-1} \leq \mu_{\text{O}_2} \leq -386 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Les caractéristiques microstructurales de ce combustible dépendent de la nature des phases précipitées qui se forment lorsque la teneur initiale en chrome est supérieure à sa solubilité dans la matrice UO<sub>2</sub>. La nature chimique des précipités est conditionnée par les conditions thermodynamiques de frittage, correspondant à la stabilité de différentes formes chimiques du chrome (Cr(s), Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (s), CrO(l) voire Cr<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) du système Cr-O. Le grossissement granulaire exacerbé en présence de chrome est attribué à la formation, à température élevée, de la phase CrO(l) qui agit comme un activateur de croissance par un mécanisme de dissolution-précipitation d'uranium à travers cette phase liquide. L'existence de la phase liquide CrO(l) a été clairement mise en évidence grâce à la caractérisation, à température ambiante, par MEB et SAX de

précipités au sein de microstructures frittées dans les conditions correspondant à sa stabilité. A l'issue de ces conditions de frittage, les précipités sont composés de Cr<sup>2+</sup> et présentent une large sous-stœchiométrie pouvant aller jusqu'à Cr<sub>2</sub>O<sub>2,1</sub>.

Des analyses SAX ont permis de mettre en évidence que, quelles que, soient les conditions de frittage dans le domaine étudié, le chrome solubilisé dans la matrice UO<sub>2</sub> présente l'environnement caractéristique de celui du Cr<sup>+III</sup>. Le chrome s'insère dans la structure fluorine en formant un motif CrO<sub>6</sub> distordu. Cette symétrie et la présence de liaison Cr-Cr, montrent qu'il ne forme pas de solution solide du type (U,Cr)O<sub>2</sub>. La réorganisation du sous-réseau oxygène à proximité du chrome, accommoderait les contraintes de symétrie et entraînerait une oxydation partielle des atomes d'uranium environnants (U<sup>4+</sup> → U<sup>5+</sup>) expliquant la légère diminution du paramètre cristallin de la structure fluorine. Bien que la cristallographie du Cr dans la matrice UO<sub>2</sub> soit complexe et incompatible avec une représentation simple de sa solubilisation, il a été possible d'établir un modèle de solubilité en adéquation avec les mesures expérimentales.

Dans le cas de l'oxyde mixte (U,Pu)O<sub>2</sub>, l'addition de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est envisagée car elle permet d'obtenir un produit dont l'homogénéité de répartition du plutonium et la taille de grain sont accrues comparativement au MOX standard. Ces deux paramètres permettraient d'optimiser le comportement du combustible sous irradiation en retardant l'apparition de la microstructure HBS et en limitant le relâchement des produits de fission volatils.

Les modifications microstructurales induites par l'ajout de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> au cours du procédé de fabrication de l'oxyde mixte (U,Pu)O<sub>2</sub>, mettent en évidence des mécanismes similaires à ceux de UO<sub>2</sub> dopé chrome. La principale différence entre ces deux systèmes est l'existence du composé ternaire PuCrO<sub>3</sub> de structure pérovskite. Ainsi, contrairement au système UO<sub>2</sub> dopé chrome, pour lequel le diagramme de stabilité chrome-oxygène est utilisé, le système ternaire Pu-Cr-O doit être considéré pour l'étude du MOX dopé chrome. Les mécanismes d'action du chrome dans (U,Pu)O<sub>2</sub> ont été déterminés lors de traitements thermiques sous une atmosphère unique et composée d'Ar + 5% H<sub>2</sub> + 850 vpm H<sub>2</sub>O. Ces mécanismes ont permis de proposer un modèle d'homogénéisation. Au sein de la microstructure du MOX, il se forme successivement la solution solide (U,Pu)O<sub>2</sub> où le chrome est solubilisé, puis lorsque le chrome atteint sa limite de solubilité, il précipite aux joints de grains sous la forme PuCrO<sub>3</sub>. Ce composé est à l'origine de la diffusion exacerbée du plutonium car il permet l'obtention de plutonium au degré d'oxydation +III, dont la diffusion intergranulaire est plus favorable que celle du Pu<sup>+IV</sup>. Pour observer le précipité PuCrO<sub>3</sub>, la teneur en plutonium, la teneur en sesquioxyde de chrome et les conditions thermodynamiques de frittage sont des paramètres à prendre en considération. Tout d'abord, Il semblerait qu'il existe une concentration massique locale en plutonium, nécessaire à la précipitation de ce composé. Elle a été estimée aux alentours de 19 % massiques lors de la précédente étude mais il semblerait que cette « concentration critique » soit inférieure. Ensuite, la précipitation du composé PuCrO<sub>3</sub> dépend de la teneur en chrome qui doit être supérieure à sa solubilité dans la solution solide (U,Pu)O<sub>2</sub>. Par ailleurs, la solubilité du chrome dépend des conditions thermodynamiques de frittage (T, pO<sub>2</sub>). Contrairement au cas de UO<sub>2</sub>, un frittage effectué dans le domaine de stabilité de l'oxyde CrO(l) ne met pas en évidence de régime d'activation particulier, caractéristique de l'intervention de la phase liquide.

Il ressort de ce chapitre que pour mieux maîtriser la microstructure des combustibles MOX, il est nécessaire de s'intéresser au système U-Pu-Cr-O, en particulier aux conditions optimales de formation du

précipité  $\text{PuCrO}_3$  qui joue un rôle essentiel pour l'homogénéisation de répartition du plutonium. La formation du précipité  $\text{PuCrO}_3$  dépend :

- des conditions thermodynamiques : température, pression partielle d'oxygène
- de la teneur molaire en plutonium dans la solution solide  $(\text{U,Pu})\text{O}_2$  dopée au chrome
- de la solubilité du Cr dans la solution solide  $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ . En effet, le précipité  $\text{PuCrO}_3$  ne peut se former que lorsque la solubilité du chrome dans  $(\text{U,Pu})\text{O}_2$  est atteinte. Il est également important de déterminer la solubilité du chrome dans la matrice puisque le chrome en excès serait plus facilement volatil.

Par ailleurs, la diffusion de U et de Pu ainsi que le grossissement granulaire dans  $(\text{U,Pu})\text{O}_2$  dopé chrome dépendent des conditions thermodynamiques de frittage. Ces conditions peuvent conduire à la formation de différentes phases précipitées générant ainsi des défauts à l'origine des caractéristiques microstructurales.

Ces aspects fondamentaux passent par la synthèse, sous différentes conditions thermodynamiques maîtrisées, de la solution solide  $(\text{U,Pu})\text{O}_2$  à différentes teneurs en plutonium et en introduisant une teneur en chrome permettant d'atteindre la limite de solubilité. Les caractérisations (MEB, céramographies, microsonde) permettront d'identifier la composition élémentaire des précipités, de déterminer la limite de solubilité du chrome en fonction des conditions thermodynamiques de frittage mises en œuvre. Des analyses SAX permettront d'identifier la forme chimique du chrome solubilisé dans la matrice et également précipité. Cette étude expérimentale permettra de proposer un modèle de solubilité du chrome dans  $(\text{U,Pu})\text{O}_2$  et d'identifier les conditions optimales de formation du précipité  $\text{PuCrO}_3$ . Par la suite, nous étudierons si les conditions correspondant à sa formation correspondent également à une homogénéisation optimale de répartition du plutonium et une taille de grain maximale.

# Chapitre II : Mise en œuvre expérimentale

## 1. INTRODUCTION

L'objectif de ce chapitre est de présenter les outils de fabrication et de caractérisation disponibles et permettant de répondre aux axes de recherche précédemment présentés. Puis, la démarche adoptée pour la fabrication des pastilles de  $(U,Pu)O_{2\pm x}$  et  $PuO_{2-x}$  est présentée. Nous avons élaboré des pastilles de référence et dopées au chrome, à différents teneurs en Pu (11; 27,5 et 100% Pu/(U+Pu)) et de microstructure homogène en terme de répartition du Pu. Les pastilles ont été frittées sous différentes atmosphères, correspondant à la stabilité de différentes formes chimiques du chrome et pouvant être mises en œuvre industriellement.

## 2. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

### 2.1. MANIPULATION EN BOITE A GANTS

L'ensemble des études d'élaboration et de caractérisation de pastilles de combustible MOX, exceptées les expérimentations de Spectroscopie d'Absorption des rayons X, ont été mené au Laboratoire d'Etudes et de Fabrication des Combustibles Avancés (LEFCA). Ce laboratoire est une Installation Nucléaire de Base, de numéro 123 (INB 123). La manipulation de céramiques nucléaires à base de plutonium est soumise à des contraintes spécifiques en raison, d'une part de leur radiotoxicité importante et d'autre part, de la problématique de criticité. 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. Pour prévenir les risques de contamination du personnel et de l'environnement, des méthodes de travail spécifiques mais également contraignantes ont été développées. La manipulation des céramiques à base de plutonium s'effectue en boîte-à-gants au sein desquelles la matière est doublement confinée. Les boîtes-à-gants (Figure 37) sont maintenues en dépression par rapport au bâtiment afin d'assurer le confinement dynamique de la matière en plus du confinement statique garanti par la présence de joints d'étanchéité.



Figure 37 : Exemple de boîtes-à-gants à l'INB 123, assurant la première barrière de confinement de la matière

Une boîte-à-gants est constituée de panneaux transparents en Kiowaglass. 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, du point de vue de la rupture du confinement, doivent être effectuées avec le port du masque filtrant. Parallèlement aux risques de criticité et de radiotoxicité, la gestion et la manipulation de ces matériaux doivent répondre aux prescriptions imposées par le référentiel de sûreté de l'installation, validé par l'Autorité de Sûreté Nucléaire (ASN). Ainsi, dans la pratique, toutes les opérations effectuées sur la matière telles que le mélange de lots, la division de lot, la mise en déchets, le transfert de matière, les pertes de masses liées aux étapes de fabrication (rétention), etc., font intervenir différents acteurs dont un Agent Chargé du Suivi Physique (ACSP) et un Comptable de la Matière Nucléaire (CMN) chargés de superviser, respectivement physiquement et comptablement toutes les opérations. Ce suivi spécifique est appelé Gestion des Matières Nucléaires (GMN).

## 2.2. MATERIEL POUR L'ELABORATION DES CERAMIQUES A BASE DE PLUTONIUM

L'objectif de ce paragraphe est de présenter le matériel mis en œuvre pour l'élaboration des céramiques d'oxydes mixtes et de dioxyde de plutonium. Par la suite, ce matériel sera employé dans les procédés d'élaboration des céramiques, de façon à répondre aux objectifs de fabrication (c.f. § 4).

### 2.2.1. Mélangeurs et broyeurs

Le co-broyage des oxydes d'uranium et de plutonium est réalisé à l'aide d'un broyeur à boulets (Figure 38.a). Celui-ci est composé d'une cuve de broyage en acier APX de volume 0,5 L, d'une grille de séparation en acier inoxydable et d'une cuve en plexiglas de réception de matière. Les galets utilisés pour le broyage sont de géométrie orthocylindriques de 12 mm de diamètre et de 12 mm de hauteur en alliage uranium-titane. Les paramètres du cycle de broyage, définis par l'expérimentateur, sont enregistrés dans un automate programmable.

Le broyeur à boulets permet d'obtenir un mélange intime des poudres à l'échelle micronique (« micronisation »). Du fait des faibles coefficients d'interdiffusion U/Pu dans les conditions usuelles de frittage Ar + 5% H<sub>2</sub> humidifié [MEN95], ce niveau d'homogénéité initial des poudres est requis pour obtenir une solution solide homogène (U,Pu)O<sub>2</sub> après frittage. Par ailleurs, le broyage augmente la surface spécifique des poudres et donc leur réactivité ce qui est essentiel pour favoriser, au cours du frittage, la densification du mélange.<sup>1</sup>

Le mélangeur à turbine (Figure 38.b) est un modèle de laboratoire de marque Teledyne Readco®. La cuve, de forme cylindrique et étanche, a une capacité de 1 L. Elle est munie intérieurement d'une turbine. Son axe d'accostage au châssis est incliné de 60° par rapport à l'axe de la turbine. Deux axes de rotation autorisent un mouvement indépendant du pot (0 à 40 tr.min<sup>-1</sup>) et de la turbine (0 à 5000 tr.min<sup>-1</sup>). Les cycles de mélanges sont gérés par un automate programmable.

Les mécanismes de cisaillement induits par la turbine permettent de diviser efficacement les agglomérats de poudre sans avoir d'incidence sur la morphologie des cristallites élémentaires constituant les agglomérats, contrairement au broyeur à boulets.

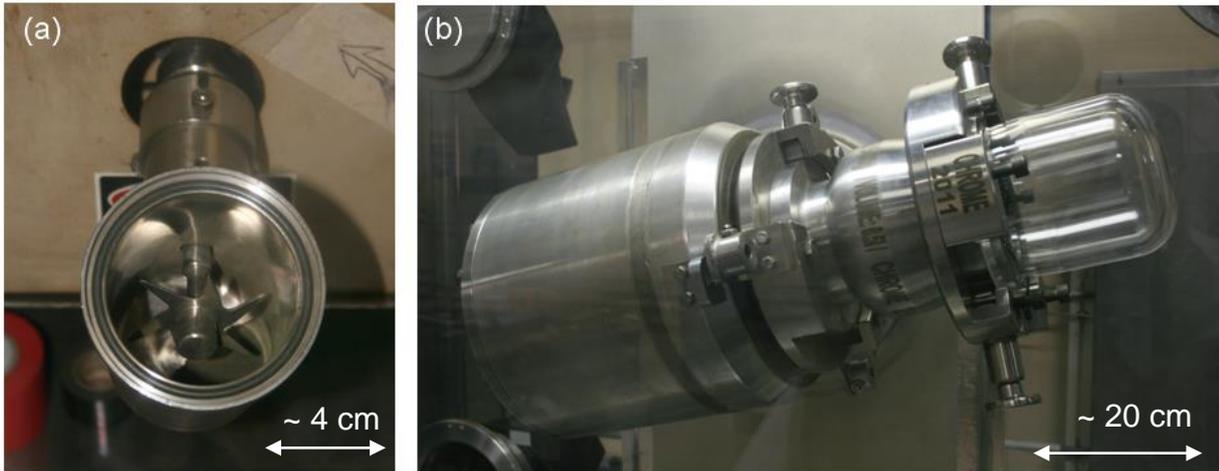


Figure 38 : Photos (a) du mélangeur à turbine et (b) du broyeur à boulets

### 2.2.2. Mise en forme et pressage

Une fois les lots de poudre préparés, ils sont compactés sous forme de comprimés crus cylindriques à l'aide d'une presse hydraulique uniaxiale OSTERWALDER® à matrice flottante. Le poinçon supérieur est mobile et le poinçon inférieur fixe. La presse est équipée de capteurs de position et de force permettant d'enregistrer le mouvement de la matrice et du poinçon mobile supérieur, ainsi que les forces appliquées et transmises. Basée sur le savoir-faire du LEFCA, l'analyse visuelle des premières pastilles conduit à des conditions de pressage résumées dans le synoptique type, présenté Figure 39.

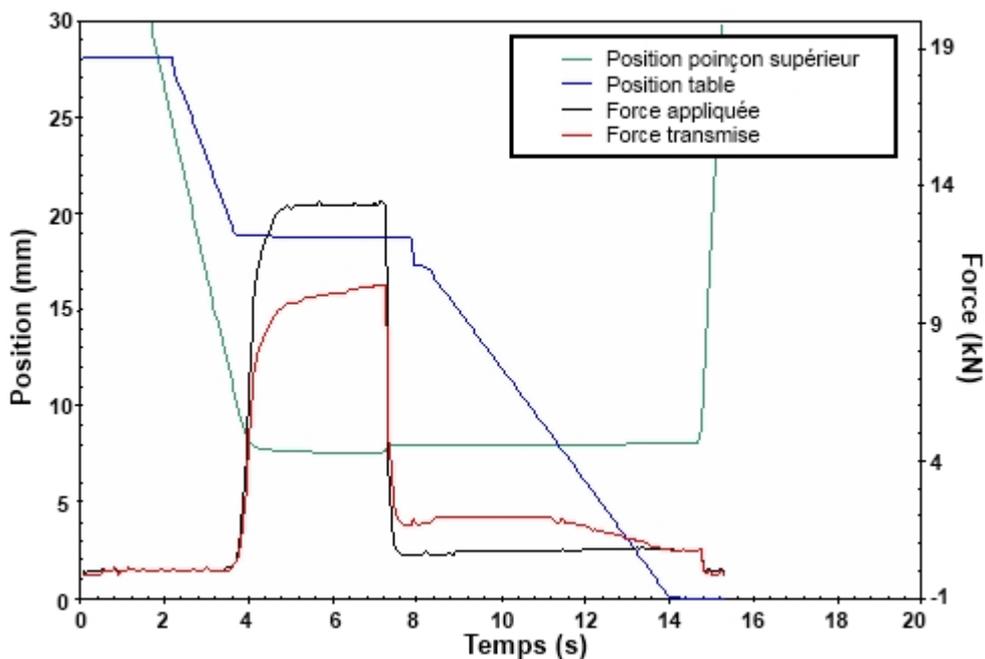


Figure 39: synoptique de pressage pour un mélange de poudre  $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$

Ce synoptique 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 appliquée pour obtenir la masse volumique souhaitée est de 450 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

Ce document est diffusé en diffusion restreinte, cette restriction est valable jusqu'au 17/07/2014

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). Des pastilles de masse  $\sim 0,8$  g et de diamètre 6,5 mm ont été réalisées.

Les lots de poudre doivent être lubrifiés à l'aide d'une poudre organométallique (stéarate de zinc). Cette poudre permet de limiter, au cours du pressage, les contraintes de cisaillement à l'interface entre les poudres et la matrice de pressage et elle permet de favoriser le réarrangement des particules pendant la compression. Elle est introduite soit par mélange de poudres à la hauteur de 0,2% en masse, soit par projection dans la matrice de la presse. Pour limiter la présence d'adjuvant de fabrication autre que le sesquioxyde de chrome, la lubrification externe est la méthode retenue dans cette étude.

### 2.2.3. Four de traitement thermique

Le four de frittage utilisé est de la marque INSTRON®. C'est un four métallique en tungstène dont les éléments chauffants sont en molybdène. Sa température de travail maximale est de 1800°C. La température est régulée par un programme Eurotherm® et est mesurée à l'aide d'un thermocouple placé au voisinage des échantillons. L'incertitude sur la température est de  $\pm 20^\circ\text{C}$  et correspond à celle du thermocouple. Le four est balayé en continu par un flux de mélange gazeux composé de 95% d'argon et de 5% de dihydrogène qui peut être humidifié. L'humidification se fait par le passage du gaz vecteur dans un bain d'eau. La mesure de l'humidité est enregistrée en continu par une sonde VAISALA DRYCAP® positionnée à l'entrée du four de frittage. Avant chaque cycle de frittage, un cycle de purge sous vide primaire avec remplissage intermédiaire par le gaz vecteur est effectué. Deux caractéristiques principales du four ont motivé son utilisation dans le cadre de cette étude :

- La chambre, en tungstène, est de petit volume (40 L) avec une partie chaude de 25 L ce qui permet de mieux maîtriser les variables thermodynamiques, notamment le potentiel d'oxygène.
- Il est possible de réaliser des rampes rapides en température, jusqu'à  $1200^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ . Une telle vitesse de refroidissement pourrait éventuellement permettre de figer l'équilibre atteint à haute température.

Un agrandissement de la zone du four que nous avons utilisé est présenté sur la Figure 40.

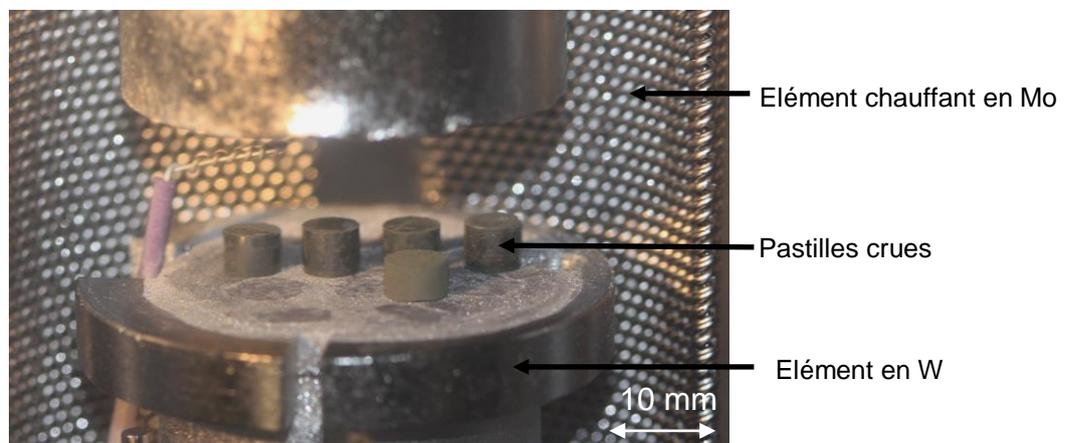


Figure 40 : Positionnement des pastilles crues au sein du four de frittage INSTRON®

## 2.3. TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES ECHANTILLONS

### 2.3.1. Analyses céramographiques

Après traitement thermique de frittage, l'étude de la microstructure de la céramique passe par une analyse céramographique qui se décompose en deux étapes : la préparation des échantillons et la révélation de la microstructure. Après chacune de ces étapes, les échantillons sont examinés au microscope optique Reichert-Jung dont le grossissement maximal est de 1000 fois.

#### 2.3.1.1. Préparation des échantillons

Les pastilles issues du traitement thermique de frittage sont enrobées à froid dans une résine polyester pour réaliser une coupe transversale, puis polies à cœur sur une polisseuse à plateau rotatif. Les différentes étapes de polissage sont les suivantes : polissage avec un disque SIC G400, pendant 30 secondes, polissage avec un disque SIC G600, pendant 30 secondes, semi-finition avec un disque SiC G1200, pendant une minute. Le polissage final est réalisé sur un disque feutre (Lam Plan MM 414) humidifié d'une suspension diamantée de taille de particules de 1  $\mu\text{m}$ . La durée du polissage est de 20 à 30 minutes. L'objectif est d'obtenir un échantillon plan et poli pour pouvoir observer sa microstructure.

#### 2.3.1.2. Révélation de la microstructure par attaque chimique

La microstructure des oxydes mixtes et des dioxydes de plutonium peut être révélée par attaque chimique de la surface polie qui est une méthode simple à mettre en œuvre. L'action du réactif sur la surface polie met en jeu deux mécanismes concurrents :

- une **attaque de la surface des grains**. La réactivité de l'acide varie selon l'orientation cristallographique des grains ce qui induit des différences de réflectivité (coloration des grains).
- une **attaque locale spécifique aux joints de grains**. La révélation des joints de grains est due au désordre cristallographique important et à la présence d'impuretés. Cette attaque va créer un sillon à l'emplacement du joint de grains dont la forme dépend des tensions superficielles et intergranulaires.

Dans le cas des **oxydes mixtes (U,Pu)O<sub>2</sub>** qui peuvent être polyphasés, deux attaques distinctes et spécifiques à chacune des phases sont mises en œuvre.

- Une **attaque UO<sub>2</sub>** qui révèle la phase uranifère. Les échantillons sont plongés 1 minute dans une solution composée de 20 mL de H<sub>2</sub>O, 1 mL d'acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 2 mL d'eau oxygénée H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Cette attaque est réalisée à température ambiante.
- Une **attaque (U,Pu)O<sub>2</sub>** qui révèle à la fois la phase uranifère et la solution solide (U,Pu)O<sub>2</sub>. Les échantillons sont immergés 3 minutes dans une solution chauffée à 70°C et composée de 25 mL de H<sub>2</sub>O, 1 mL d'acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et de 1 mL d'hydrogénodifluorure d'ammonium (NH<sub>4</sub>)HF<sub>2</sub>.

Dans le cas des **oxydes de plutonium PuO<sub>2-x</sub>**, plus difficiles à attaquer chimiquement, un acide plus fort est utilisé. Les échantillons sont immergés 10 minutes dans une solution chauffée à 70°C qui est composée de 20 mL de H<sub>2</sub>O, 1 mL d'acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1 mL d'acide fluorhydrique HF et de 1 mL d'hydrogénodifluorure d'ammonium (NH<sub>4</sub>)HF<sub>2</sub>.

### 2.3.1.3. Révélation de la microstructure par attaque thermique

Cette technique consiste à chauffer la céramique à des températures inférieures à la température de frittage pendant plusieurs minutes, sous un balayage de gaz. Le système, composé d'une phase solide et d'une phase gazeuse, évolue vers son équilibre thermodynamique et des sillons apparaissent aux lignes d'émergence des joints de grains (les joints de grains se creusent) par des mécanismes diffusionnels de transport de matière (diffusion superficielle, évaporation condensation, diffusion en volume ou aux joints de grain).

L'attaque thermique a été mise en œuvre puisque les observations optiques, des oxydes mixtes (U,Pu)O<sub>2</sub> dopés à 3000 ppm en Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ont montré que l'intégralité des joints de grains n'est pas révélée par attaque chimique, et ce, quelle que soit la durée d'immersion dans la solution d'attaque (U,Pu)O<sub>2</sub>. Du fait de la révélation incomplète des joints de grains, les images obtenues sur la céramique attaquée chimiquement sont de médiocre qualité et ne permettent pas le traitement et l'analyse automatiques des images. Ainsi, l'attaque thermique, qui permet de mieux révéler les joints de grains de la phase (U,Pu)O<sub>2</sub> du combustible MOX [AUF06b], a été mise en œuvre sur les échantillons dopés à 3000 ppm en Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les pastilles, avec une surface préalablement polie, sont portées en température selon les conditions présentées dans le Tableau 12 dans un four de volume 1 L. Pour une révélation complète des joints de grains, la durée de palier en température a été adaptée à la teneur en Pu de l'oxyde mixte (U,Pu)O<sub>2</sub>.

**Tableau 12 : Conditions d'attaque thermique des oxydes mixtes à 11 et 27,5% Pu/(U+Pu)**

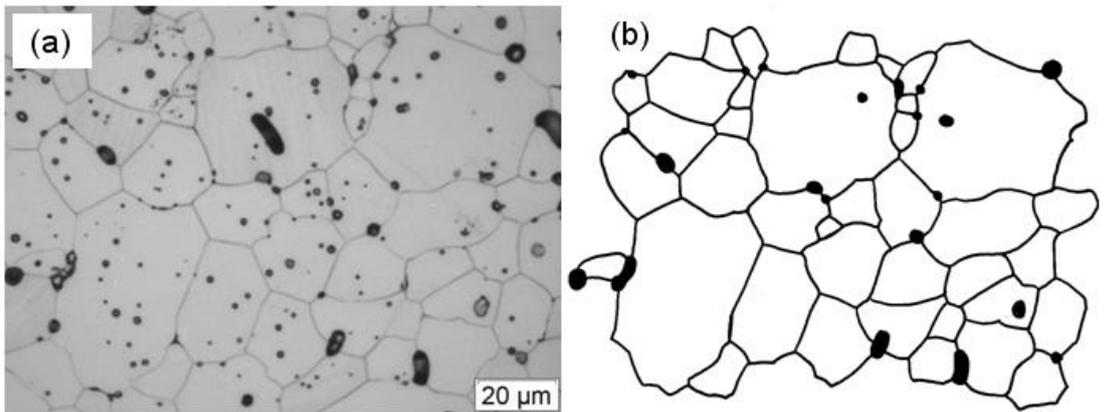
	Vitesse, temps, température	atmosphère
Montée en température	500°C.h <sup>-1</sup>	Argon Débit : 10 L.h <sup>-1</sup>
Palier isotherme	T = 1350°C 15 minutes pour (U <sub>0,89</sub> Pu <sub>0,11</sub> )O <sub>2-x</sub> 30 minutes pour (U <sub>0,725</sub> Pu <sub>0,275</sub> )O <sub>2-x</sub>	CO <sub>2</sub> + 10 vpm O <sub>2</sub> Débit : 30 L.h <sup>-1</sup>
Descente en température	500°C.h <sup>-1</sup>	Argon Débit : 30 L.h <sup>-1</sup>

### 2.3.2. Détermination de la taille des grains

La taille de grain est déterminée à partir d'observations optiques des microstructures préalablement attaquées. Les microstructures des échantillons dopés à 3000 ppm en Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont issues d'attaques thermiques et les microstructures de références sont issues d'attaques chimiques.

#### 2.3.2.1. Méthodologie de détermination de la taille de grains

La méthode surfacique retenue est le décalquage manuel du contour de chaque grain. Elle est appliquée sur des images fortement agrandies afin d'obtenir une bonne précision sur le tracé (Figure 41.a). Seuls les grains complets sont décalqués, les grains incomplets en bordure d'image ne le sont pas. Après numérisation des calques (Figure 41.b), un traitement des images par le logiciel Anlysis© est effectué. L'image est d'abord calibrée puis le réseau de joints subit une squelettisation afin de diminuer l'épaisseur du trait. Les images sont ensuite traitées en appliquant une fonction du logiciel qui permet de détecter les grains à partir de l'identification des surfaces fermées contenues dans l'image. Ce traitement nous permet d'accéder à la taille de grain. On s'accorde à dire qu'une statistique correcte est obtenue lorsque le nombre de grains détectés par le logiciel est de l'ordre de 1000 [BEL04].



**Figure 41 : Obtention du réseau de joints de grains à partir d'une image obtenue par microscopie optique sur une pastille de  $(U_{0,89}Pu_{0,11})O_2$  ayant subi une attaque thermique : (a) image initiale de la microstructure, (b) réseau de joints de grains après décalquage manuel**

### 2.3.2.2. Détermination de la taille de grains par la méthode de calculs surfaciques

Le traitement du squelette de joints de grains par la fonction du logiciel Analysis© permet d'obtenir les informations suivantes :

- La surface de chaque grain :  $S_i$
- Le nombre total de grains :  $N$

De ces informations, est déduit le **diamètre équivalent  $DCE_i$**  (diamètre du cercle de même surface) soit  $DCE_i = 2\sqrt{S_i/\pi}$ . Le  $DCE$  moyen est calculé en faisant la moyenne des  $DCE$  pondérés par la fraction surfacique de chaque grain, soit selon la formule :

$$DCE_{moy} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=N} S_i}{\sum_{i=1}^{i=N} N_i}}$$

### 2.3.3. Détermination de la masse volumique des pastilles frittées

La détermination de la masse volumique des échantillons de forme cylindrique est réalisée par immersion dans un liquide. Cette technique consiste à imprégner l'échantillon d'un liquide mouillant de température et de masse volumique connue. 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. Trois pesées de l'échantillon sont effectuées : à sec « sous air » (sous atmosphère de la boîte à gants), imprégné dans le bromobenzène et imprégné « sous air » (après un essuyage léger). La masse volumique,  $\rho$ , et la fraction volumique de porosité ouverte,  $P_{ouv}$ , sont obtenues par les formules :

$$\rho_{pastille} = \frac{m_1 \rho_b}{m_2 - m_3}$$

$$P_{ouv} = 100 \frac{m_3 - m_1}{m_3 - m_2}$$

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 de bromobenzène à 22°C. Dans le cas d'un échantillon monophasé de densité théorique  $\rho_{th}$  connue, la fraction volumique de porosité fermée,  $P_{fermée}$ , se déduit de la manière suivante  $P_{fermée} = 100 \left( \frac{\rho_{past}}{\rho_{th}} \right) - P_{ouv}$ .

### 2.3.4. Détermination de l'écart à la stœchiométrie en oxygène par thermogravimétrie

L'écart à la stœchiométrie en oxygène dans les combustibles  $(U_{1-y}Pu_y)O_{2-x}$ , également appelé rapport oxygène sur métal O/M ( $M = U + Pu$ ), est fixé par la température et le potentiel d'oxygène de l'atmosphère. Pour le déterminer, les échantillons d'oxydes mixtes  $(U_{1-y}Pu_y)O_{2-x}$  sont portés à 900°C sous balayage d'une atmosphère composée d'argon + 5 % de dihydrogène + 20000 vpm  $H_2O$ . Dans ces conditions et pour une teneur en plutonium comprise entre 11 et 30 %  $Pu/(U+Pu)$ , le rapport O/M est égal à 2,000. Trois cycles de 4 heures sont réalisés afin d'atteindre l'équilibre thermodynamique. Dans le cas des dioxydes de plutonium  $PuO_{2-x}$ , les pastilles subissent une remise à la stœchiométrie par traitement thermique de calcination, soit quatre heures à 950°C sous air. En faisant l'hypothèse que la différence de masse ( $m_f - m_i$ ) est liée à l'oxydation, le rapport O/M peut être calculé à partir de la formule suivante :

$$\frac{O}{M} = 2 - \frac{M_{(U,Pu)O_2}}{16} \left( \frac{m_f - m_i}{m_f} \right)$$

Compte tenu de l'incertitude sur la pesée et du fait du transport des pastilles depuis le four jusqu'à la balance, l'incertitude expérimentale sur la mesure du rapport O/M est estimée à 0,005.

### 2.3.5. Analyses à la microsonde électronique (EPMA)

Les analyses ont été effectuées sur des coupes transversales de pastilles, préalablement polies miroir de sorte à obtenir une surface plane et sans rugosité. La microsonde électronique n'étant pas nucléarisée (i.e. n'étant pas implantée en boîte-à-gants) une étape de décontamination de la surface à analyser est requise. L'échantillon est ensuite métallisé afin que la surface soit conductrice. L'instrument est de marque CAMECA de type SX 100, il est équipé de quatre spectromètres.

#### 2.3.5.1. Principe de la spectrométrie WDS

Sous l'effet du bombardement électronique du faisceau incident, des électrons des couches de cœur sont arrachés aux atomes dans le volume impacté, permettant à des électrons des couches supérieures de descendre dans ces états plus stables en émettant des raies d'émission X caractéristiques. Les raies X issues des atomes sont détectées par spectrométrie à dispersion en longueur d'onde (WDS : Wavelength Dispersive X-ray Spectroscopy). Le rôle du détecteur WDS est de séparer les différents rayons X émis, par diffraction par un cristal, et d'en mesurer les intensités, à l'aide d'un compteur à flux gazeux (Figure 42).

La détection se fait simultanément par quatre spectromètres composés chacun de 4 cristaux diffractants différents. Chacun des cristaux possède une distance inter-réticulaire adaptée à un domaine de longueur d'onde caractéristique de certains numéros atomiques. Comme le montre la Figure 42, l'angle entre la surface de l'échantillon et le cristal est important ce qui exige une planéité parfaite de la surface de

l'échantillon (angle de  $90^\circ$  par rapport au faisceau incident). Si ce n'est pas le cas, le chemin optique des rayons X à travers le matériau pour un angle d'émission donné ne sera pas constant et la correction d'absorption ne sera pas correcte.

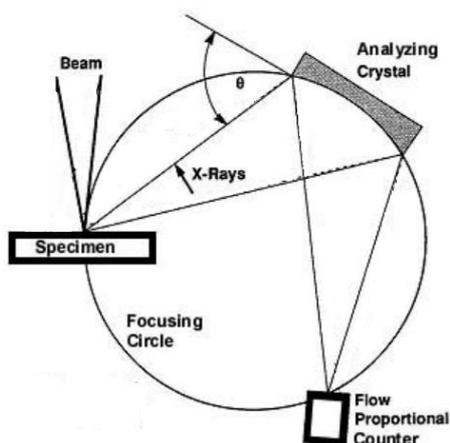


Figure 42 : Schéma de principe du spectromètre à dispersion en longueur d'onde

### 2.3.5.2. Les différents types d'analyse

Dès que l'on introduit l'échantillon dans l'appareil, la première opération consiste à repérer géographiquement les zones d'intérêt à l'aide d'un microscope optique monté sur l'appareil. Les analyses sont ensuite effectuées à plusieurs échelles avec une résolution spatiale de l'ordre de  $1 \mu\text{m}^3$ . Les cristaux LPC1, PET, LLIF et (L)PET ont été sélectionnés sur chacun des quatre spectromètres de la microsonde pour mesurer les raies  $\text{O}_{K\alpha}$ ,  $\text{U}_{M\alpha}$ ,  $\text{Cr}_{K\alpha}$  et  $\text{Pu}_{M\beta}$  respectivement. Des **cartographies X** de  $1024 \times 1024 \mu\text{m}$  et de  $256 \times 256 \mu\text{m}$  sont d'abord acquises. Ces analyses permettent, par le biais de l'étude de la répartition des niveaux de gris sur des zones d'une étendue représentative de la pastille, d'examiner qualitativement la répartition des éléments au sein de la microstructure. Ensuite, des séries **d'analyses ponctuelles** en nombre très limité ( $\sim 300$  points) sont positionnées dans des zones judicieusement choisies sur la base de l'étude des cartographies. Ces analyses permettent d'accéder à des profils de concentration quantitatifs de chacun des éléments constituant la microstructure.

### 2.3.5.3. Les conditions d'analyses pour notre étude

Les conditions d'analyse choisies ont été déterminées afin de mesurer précisément les éléments U, Pu, Cr. Préalablement à chacune des mesures, un étalonnage est effectué à partir de matériaux de référence,  $\text{UO}_2$  standard,  $\text{PuO}_2$  standard et un étalon de chrome métallique de pureté certifiée. Des mesures de concentration massique en Am ont été réalisées sur les échantillons de dioxyde de plutonium et les précipités de  $\text{PuCrO}_3$ . L'étalonnage sur l'américium n'a pas été réalisé à partir d'un étalon  $\text{AmO}_2$  ou  $\text{Am}_2\text{O}_3$  mais en considérant la teneur en Am présente dans l'étalon de  $\text{PuO}_2$ -M401.

Les cartographies X de  $1024 \times 1024 \mu\text{m}$  ont été réalisées avec une tension d'accélération du faisceau incident de 20 kV et un courant de 80 nA, le temps de comptage par pixel étant de 20 ms. Les cartographies de  $256 \times 256 \mu\text{m}$  ont été enregistrées avec une tension de 15 kV et un courant de 80 nA, le temps de comptage étant de 100 ms par pixel. Les profils quantitatifs de 100 à 300 points ont été acquis par pas de  $1 \mu\text{m}$  avec une correction du fond continu. Pour ces profils quantitatifs, une tension de 20 kV et un courant de 60 nA sont utilisés et le temps de comptage sur les éléments U, Pu et O est de 15 secondes

et de 5 secondes sur le fond continu. L'optimisation du temps de comptage sur le chrome à 300 secondes a permis de descendre la limite de détection de cet élément à 100 ppm. Pour les analyses ponctuelles positionnées sur des précipités, un spectre WDS a préalablement été enregistré. L'acquisition de ce spectre permet de détecter tous les éléments présents au sein des précipités. Les pointés ont ensuite été enregistrés avec une tension d'accélération baissée à 15kV tout en conservant une intensité de 80 nA.

Dans ces conditions d'analyse, la mesure de l'oxygène, élément léger, n'est pas optimisée et la teneur en O a été déduite sur la base de la connaissance de la stœchiométrie des composés.

#### 2.3.5.4. Traitement logiciel

La microanalyse quantitative X consiste à obtenir la composition d'un microvolume de matériau à partir des intensités X caractéristiques émises par ce microvolume sous bombardement électronique.

Pour chaque élément chimique A, le rapport de l'intensité de la raie d'un élément A émergeant de l'échantillon ( $I_A^{ech}$ ) à celle émergeant du témoin correspondant ( $I_A^{tem}$ ), définit une intensité relative appelée « k-ratio ». (L'intensité du fond continu, issu de l'interaction coulombienne des électrons incidents avec le champ électrostatique des couches électroniques est préalablement soustrait aux intensités des raies  $I_A^{ech}$  et  $I_A^{tem}$ ). La relation qui lie le titre massique  $C_A$  de l'espèce A et son « k-ratio », fait intervenir un terme correctif de la matrice désigné par le terme ZAF. La correction ZAF comprend les effets de l'interaction des électrons dans la matrice (Z), de l'absorption des photons par la matrice (A) et de la fluorescence due à la réabsorption des X émis par d'autres atomes de l'échantillon (F). Le « k-ratio » de l'espèce A est donc défini de la manière suivante [BR108] :

$$k_A = \frac{I_A^{ech}}{I_A^{tem}} = C_A [Z][A][F]$$

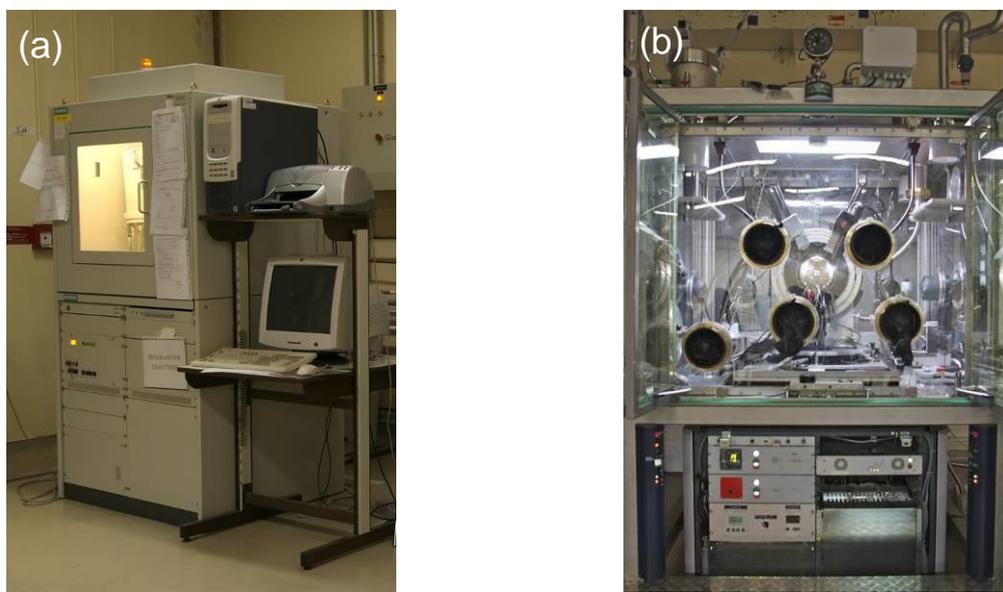
La mesure quantitative consiste à passer de  $k_A$  à  $C_A$  à l'aide d'un modèle de calcul prenant en compte le terme correctif ZAF. Un programme de correction  $\phi(\rho z)$  utilisant le mode de calcul « PAP » de Pouchou & Pichoir [POU84] a permis de corriger les intensités des raies. Ce traitement permet d'accéder aux titres massiques des éléments par la relation simplifiée suivante :

$$C_A (\% \text{massique}) = \frac{I_A^{ech}}{I_A^{tem}} C_{témoin} [Z][A][F]$$

Il est difficile d'estimer une incertitude sur la mesure quantitative. Différent facteurs, tels que l'hétérogénéité du matériau, la rugosité de surface ou encore le terme de correction des éléments non mesurés, sont à prendre en compte. Néanmoins, ces incertitudes affectent généralement très peu la mesure de teneur massique de l'élément. Dans le cadre de nos analyses, effectuées dans les mêmes conditions, l'incertitude statistique sur la mesure a été prise en compte.

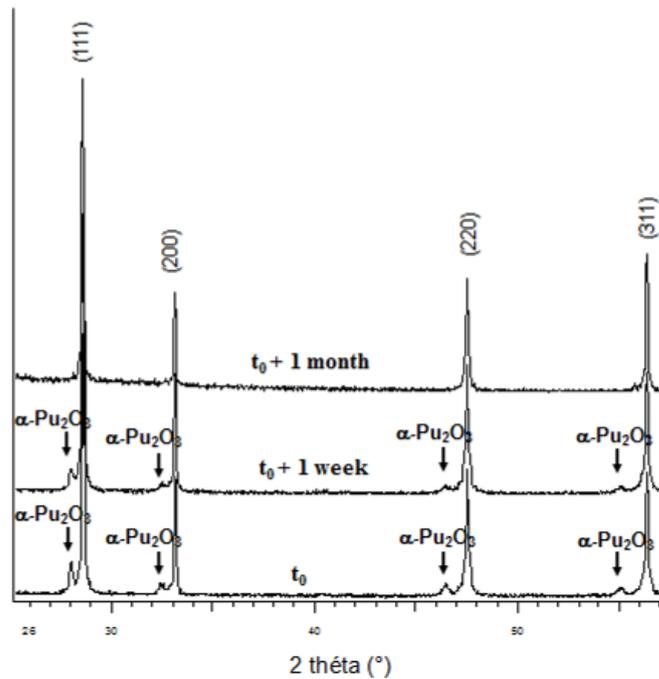
### 2.3.6. Analyses par Diffraction des Rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X permet d'identifier les phases présentes au sein de la microstructure des céramiques. Le LEFCA est équipé de deux diffractomètres de rayons X. Un Siemens D5000 est situé hors boîte-à-gants, donc non contaminé et dédié aux mesures à température ambiante (Figure 43.a). Un BRUKER D8-Advance est implanté en boîte-à-gants et est utilisé pour réaliser les mesures en fonction de la température (Figure 43.b).



**Figure 43 : (a) Diffractomètre Siemens D5000 situé hors boîte-à-gants, (b) Diffractomètre BRUKER D8 Advance implanté en boîte-à-gants**

Le diffractomètre dédié aux mesures à température ambiante n'étant pas nucléarisé, une procédure particulière et comportant plusieurs étapes est employée pour pouvoir transporter des échantillons polycristallins radioactifs jusqu'à l'instrument. La pastille frittée est d'abord broyée finement dans un mortier en agate. Puis, une dizaine de milligrammes de poudre sont mélangés à de la résine époxy ensuite coulée dans un support en plexiglas. Enfin, le support est décontaminé et inséré dans un porte-échantillon étanche disposant d'une fenêtre en Kapton. Ainsi, entre le broyage de la pastille et l'acquisition du diffractogramme avec l'appareil SIEMENS D5000, plusieurs jours s'écoulent. Comme présenté Figure 44, les diffractogrammes des échantillons sous-stœchiométriques (ou biphasés), à forte teneur en plutonium, acquis selon cette méthode s'oxydent durant cet intervalle de temps et ce, malgré leur conservation en boîte-à-gants sous atmosphère d'azote. En conséquence, certaines phases, notamment  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  (dans le cas des dioxydes de plutonium), disparaissent et leurs diffractogrammes correspondent alors à ceux des microstructures stœchiométriques.



**Figure 44 : Mise en évidence du phénomène d'oxydation de la poudre de « PuO<sub>2-x</sub> », à température ambiante et conservée en boîte-à-gants**

Après avoir mis en évidence ce phénomène d'oxydation des poudres, les diffractogrammes sur poudre ont été acquis directement après broyage de la pastille frittée. Pour ce faire, le diffractomètre BRUKER D8 Advance nucléarisé a été utilisé. Les diffractogrammes à température ambiante ont été enregistrés quelques minutes après broyage de la pastille, sur des échantillons polycristallins de l'ordre d'une dizaine de milligrammes, finement répartis sur un ruban en molybdène. Le diffractomètre est équipé d'un tube en cuivre sans monochromateur avant (radiation  $K\alpha_1 + K\alpha_2$ ,  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$  et  $1,5444 \text{ \AA}$ ), utilisé à 40 kV et 40 mA et d'un détecteur rapide semi-linéaire LynX'Eye de plage angulaire  $3^\circ$  ( $2\theta$ ). Les diffractogrammes à température ambiante ont été enregistrés de  $22$  à  $145^\circ$  ( $2\theta$ ) et en utilisant un temps de comptage de  $0,2$  s par pas. En considérant la largeur moyenne des pics de diffraction, un pas de  $0,02^\circ$  suffit à fournir un nombre de données expérimentales adéquat permettant un affinement de qualité ( $\sim 10$  points expérimentaux au-dessus de la largeur à mi-hauteur). Le programme TOPAS [TOP05] a été utilisé pour le traitement des diffractogrammes et l'affinement des paramètres de maille par la méthode de « Pauley » [PAW81]. La quantification de la proportion des phases se fait par la méthode de « Rietveld » [RIE69]. Deux facteurs de confiance mathématiques ont été utilisés et permettent de juger de l'adéquation entre le diffractogramme mesuré et calculé. Il s'agit du facteur d'accord de profil ( $R_p$ ) et du facteur d'accord de profil pondéré ( $R_{wp}$ ). Pour une définition de ces facteurs nous renvoyons les lecteurs aux références : [TOB06], [YOU82].

### 2.3.7. Mesures dilatométriques

Pour suivre l'évolution du retrait relatif et de la vitesse de retrait de comprimés crus lors d'un cycle thermique de frittage, un dilatomètre vertical SETARAM© TMA 92 a été utilisé. Les mesures de retrait ont été faites dans la direction axiale des pastilles par un transducteur LVDT. La précision sur les mesures est de  $\pm 1\mu\text{m}$ . Une masse de  $5$  g est appliquée par le palpeur de l'échantillon. La température est mesurée à l'aide d'un thermocouple placé au plus près de l'échantillon. La limite de fonctionnement est de  $1600^\circ\text{C}$ .

L'atmosphère imposée dans l'enceinte du four est composée de 95% d'argon et de 5% de dihydrogène humidifiée. L'humidification se fait par double dilution grâce à une baie d'humidification de marque Panametrics®. Le débit gazeux est de 1 L.h<sup>-1</sup> sous atmosphère humidifiée (ce qui correspond à environ un renouvellement par heure) mais peut être augmentée à 14 L.h<sup>-1</sup> sous atmosphère « sèche ». La mesure de l'humidité se fait en entrée de l'instrument par le biais d'une sonde VAISALA®.

Avant chaque cycle sous atmosphère contrôlée, un cycle de purge sous vide primaire avec remplissage intermédiaire par le gaz procédé est effectué.

Les courbes de retrait ( $\Delta l$ ) obtenues sont corrigées par l'intermédiaire d'une courbe d'étalonnage effectuée sur le support en alumine (« le blanc »). La courbe de retrait relatif ( $\Delta l/l_0$ ) peut être obtenue en divisant les valeurs de retrait par la hauteur initiale  $l_0$  de l'échantillon. La vitesse de retrait est obtenue en dérivant la courbe ( $\Delta l/l_0$ ) par rapport au temps.

### 2.3.8. Mesures par Spectroscopie d'Absorption des Rayons X (SAX)

#### 2.3.8.1. Principe

La spectroscopie d'absorption des rayons X (SAX) permet d'obtenir des informations sur le degré d'oxydation d'un atome absorbeur et sur sa coordination atomique locale. Le principe repose sur les phénomènes d'interaction entre photons X et matière, plus particulièrement sur l'effet photoélectrique. Quand l'énergie incidente des rayons X est égale à l'énergie de liaison d'un électron de cœur, de la couche K, L ou M, celui-ci est éjecté, créant ainsi une lacune dans la répartition des électrons sur les couches électroniques et laissant l'atome dans un état excité. Pour stabiliser le système, l'atome excité se relaxe par une réorganisation du nuage électronique afin de combler la lacune en capturant un électron d'une autre couche suivie de l'émission d'un photon X de fluorescence. Cette relaxation crée une augmentation importante du coefficient d'absorption  $\mu(E)$  : c'est le seuil d'absorption. Les seuils d'absorption notés K, L<sub>I</sub>, L<sub>II</sub>, L<sub>III</sub>, M<sub>I</sub>, 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 analysée est le coefficient d'absorption linéique  $\mu(E)$  qui décrit la probabilité qu'un photon X soit absorbé en fonction de l'énergie incidente E. D'après la loi de Beer Lambert, ce coefficient est relié à l'intensité du rayonnement incident  $I_0$  et du rayonnement transmis  $I_t$ . Celui-ci est défini par la formule :

$$I_t = I_0 e^{-\mu(E)x}$$

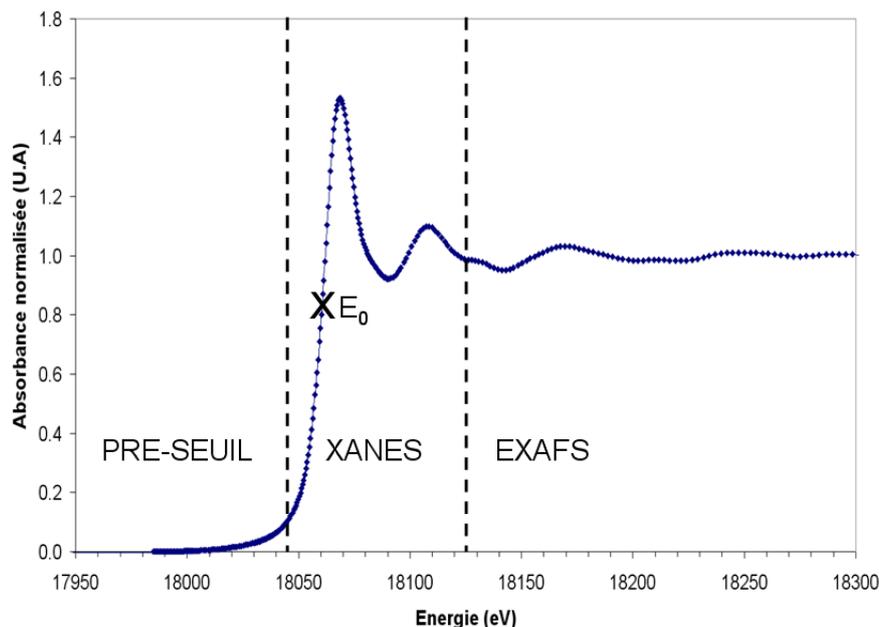
Avec  $I_0$  l'intensité incidente,  $I_t$  l'intensité transmise et x l'épaisseur de l'échantillon.

L'analyse SAX vise à mesurer la dépendance en énergie du coefficient  $\mu(E)$  autour et après le seuil d'absorption de l'élément d'intérêt,  $\mu(E)$  peut être déterminé selon deux modes :

- **En transmission** : l'absorption est déterminée directement par étude du rayonnement transmis.

On remonte à  $\mu(E)$  par la formule : 
$$\mu(E) = \frac{-1}{x} \ln \left( \frac{I_t(E)}{I_0(E)} \right)$$

- **En fluorescence** : l'absorption est étudiée par le rayonnement de fluorescence de l'élément émis suite à la réorganisation du nuage électronique.  $\mu$  est déterminé par la formule du type :  $\mu(E) \propto I_f/I_0$  avec  $I_f$  l'intensité de fluorescence.



**Figure 45 : exemple de spectre d'absorption des rayons X obtenu au seuil  $L_{III}$  du Pu**

Comme le montre la Figure 45, un spectre d'absorption des rayons X présente trois régions correspondant chacune à un domaine d'énergie 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 région du spectre d'absorption située autour du seuil d'absorption et jusqu'à 100 eV après celui-ci constitue le **XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure)**. L'onde du photoélectron est rétrodiffusée par plusieurs voisins, c'est un régime de diffusion multiple. L'étude de cette région renseigne sur :

- **l'état d'oxydation de l'élément d'intérêt**, par l'étude de la valeur de l'énergie du seuil d'absorption
- **la géométrie de coordination locale autour de l'élément**, permettant notamment de distinguer une géométrie octaédrique d'une tétraédrique, par l'étude de l'apparition d'un pré-pic au seuil d'absorption

La région correspondant à une énergie du photon incident plus élevée, est appelée **EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure)**. Il se compose d'oscillations dues aux interférences entre l'onde associée au photoélectron émis et l'onde du photoélectron rétrodiffusé par les atomes voisins de l'élément absorbant. L'EXAFS apporte des informations sur plusieurs points :

- **le nombre de voisins** de l'élément absorbant
- **la nature de ces voisins**
- **la distance entre ces voisins** et l'élément absorbant
- **la distribution de ces distances** par la détermination du coefficient de Debye-Waller  $\sigma^2$

L'EXAFS est représentée par la fonction suivante

$$\chi(E) = \frac{(\mu(E) - \mu_0(E))}{\Delta\mu_0(E_0)}$$

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  $k$  du photoélectron. Cette transformation donne alors la grandeur  $\chi(k)$  :

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j f_j(k) e^{-2k^2\sigma_j^2}}{kR_j^2} \sin(2kR_j + \delta_j(k))$$

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 :  $f_j(k)$  est l'amplitude de rétrodiffusion des  $N_j$  atomes voisins de type  $j$ ,  $\delta_j$  est le déphasage dû à l'atome absorbeur.

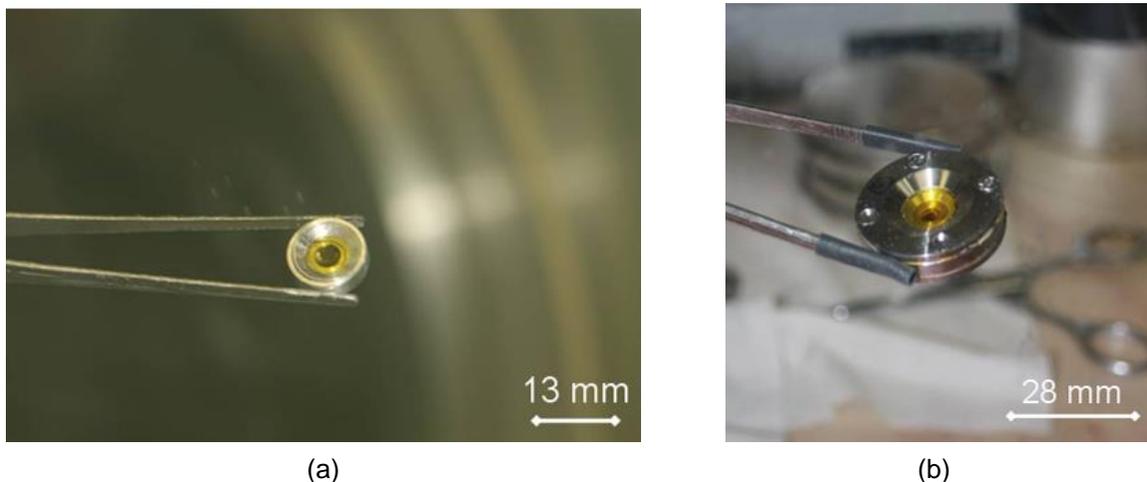
Cette équation nous permet de déterminer  $R$ ,  $N$  et  $\sigma^2$  à partir de l'amplitude de rétrodiffusion  $f(k)$  et du déphasage  $\delta(k)$ .

En règle générale, les expériences de SAX sont réalisées dans un cryostat, à des températures inférieures à 30 K, pour que le désordre thermique tende vers 0. Cela permet d'obtenir une très bonne précision sur l'oxygène. Dans notre cas, l'utilisation du cryostat n'est pas compatible avec le porte échantillon conçu (cf. § 2.3.8.3 ). De plus, les fenêtres du cryostat absorberaient trop de signal, empêchant ainsi les analyses au seuil du chrome. Nos expériences ont donc été réalisées à température ambiante.

### 2.3.8.2. Démarches réalisées pour l'analyse du chrome, élément léger

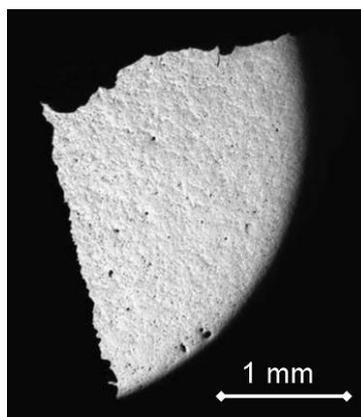
La ligne synchrotron avec laquelle le Département d'Etude des Combustibles (DEC) collabore, en l'occurrence l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility), impose une restriction sur l'activité des échantillons qui ne doit pas être supérieure à 185 MBq. Cela représente 80 mg de l'isotope 239 et 0,05 mg de l'isotope 241 du plutonium. Or, ces isotopes constituent à eux deux environ 70% des isotopes du lot de Pu que l'on utilise. Cette quantité de matière est suffisante pour une étude au seuil des éléments lourds (U, Pu, Am) qui composent l'échantillon mais n'est pas adapté à l'analyse au seuil du Cr. En effet, dans ces conditions, la probabilité d'obtenir un signal lié au Cr (< 0,3 wt%) est très faible, celle d'obtenir un signal lié au chrome solubilisé (< 0,05 wt%) est quasi-nulle. De plus, du fait de la présence de plutonium, l'échantillon doit être fixé dans un porte échantillon doublement confiné. **Ce double confinement effectué à partir de deux capsules en téflon atténue le signal transmis et réduit donc la probabilité d'obtenir un signal observable pour le chrome.**

Une des solutions envisagée pour **augmenter la probabilité d'obtention d'un signal du chrome précipité et solubilisé** est d'augmenter la masse de matière à analyser, et notamment d'analyser un **fragment de pastille de MOX**. Pour ce faire, la ligne INE du Synchrotron ANKA en Allemagne a été sollicitée. Cette ligne, dédiée à l'analyse d'échantillons radioactifs, était prédisposée à accueillir jusqu'à 200 mg de l'isotope 239 du Pu. Après prise de contact avec les responsables de la ligne, rédaction d'une demande de temps de faisceau, la ligne a revu ses limites d'exemption et l'autorisation d'analyser des échantillons à forte activité lui a été accordée. Nous avons, par ailleurs, établi une convention de transport [LEC11] et obtenu une licence d'exportation auprès du ministère de l'économie, des finances et de l'industrie. En parallèle à cette démarche « administrative », un porte-échantillon doublement confiné et permettant d'accueillir un fragment de pastille de MOX a été conçu (Figure 46). Il peut être décrit de la manière suivante : la première barrière de confinement est composée de deux façades sur lesquelles un film de Kapton® est collé à l'aide de colle Araldite®. Les deux façades sont collées à la partie centrale en aluminium contenant l'échantillon radioactif (Figure 46.a). La première barrière possède un diamètre de 13 mm et une épaisseur de 3.5 mm. Cette première barrière est en aluminium 2017. La seconde barrière de confinement est composée de deux films en Kapton® collés à l'aide de colle Araldite® sur la partie supérieure et inférieure de la seconde barrière. Sur chaque façade, 4 vis et de la colle assurent le confinement. Dans le plan de symétrie de la seconde barrière, un joint circulaire est aussi présent pour assurer le confinement. La seconde barrière possède un diamètre de 28,5 mm et une épaisseur de 8 mm, elle a été initialement conçue en acier inoxydable AISI 304 et AISI 316L. L'intégralité du porte-échantillon est présenté Figure 46.b. L'épaisseur des films de Kapton est de 25 µm pour les échantillons dédiés à l'analyse en transmission des éléments lourds (U, Pu, Am). L'épaisseur des films de Kapton est de 8 µm pour les échantillons dédiés à l'analyse en fluorescence du chrome. Cette épaisseur de 8 µm a été utilisée en raison du seuil énergétique faible du chrome ( $E = 5,990 \text{ keV}$ ).



**Figure 46 : Description du porte-échantillon conçu pour accueillir un fragment de pastille contenant du plutonium et dédié à l'analyse au seuil K du chrome : (a) première barrière de confinement, (b) double barrière de confinement**

Pour l'analyse en fluorescence au seuil du Cr, l'échantillon est un quart de disque de pastille d'épaisseur ~ 1 mm préalablement poli (Figure 47). La masse de ces fragments varie entre 50 et 90 mg.



**Figure 47 : Macrographie optique d'un fragment de pastille dédié à l'analyse en fluorescence au seuil K du Cr. Ce fragment est un quart de disque de pastille d'épaisseur ~ 1 mm préalablement poli**

Pour l'analyse au seuil des éléments lourds (U, Pu, Am) l'échantillon est préparé de manière « classique ». Il est composé de 5 mg de pastille mélangé intimement avec 15 mg de nitrure de bore qui est un composé transparent aux rayons X. Ce mélange est ensuite pressé pour obtenir une pastille de forme oblongue (L = 10 mm, l = 3mm, e = 1mm).

### **2.3.8.3. Réalisation des mesures**

Les spectres d'absorption des rayons X ont été collectés en transmission et en fluorescence au seuil  $L_{III}$  de U et du Pu. Pour une bonne statistique, trois spectres sont collectés puis moyennés. Les spectres ont été collectés en fluorescence au seuil K du Cr. Une illustration du montage expérimental est présentée sur la Figure 48. Pour une bonne statistique, 6 spectres ont été collectés au seuil K du Cr. Un spectre d'un élément métallique de référence (Y, Zr, Rh, Cr) dont le seuil d'absorption est proche de celui de l'élément sondé a été systématiquement collecté. Le spectre de la référence est utilisé pour la calibration en énergie. Dans le cas d'une analyse en transmission, le spectre de la référence (positionnée derrière l'échantillon) est collecté simultanément à l'échantillon, alors que dans le cas d'une analyse en fluorescence au seuil K du Cr, le spectre de la référence est enregistré avant chaque analyse. Le Tableau 13 résume les seuils d'absorption des éléments sondés et les références utilisées pour chacun des seuils.

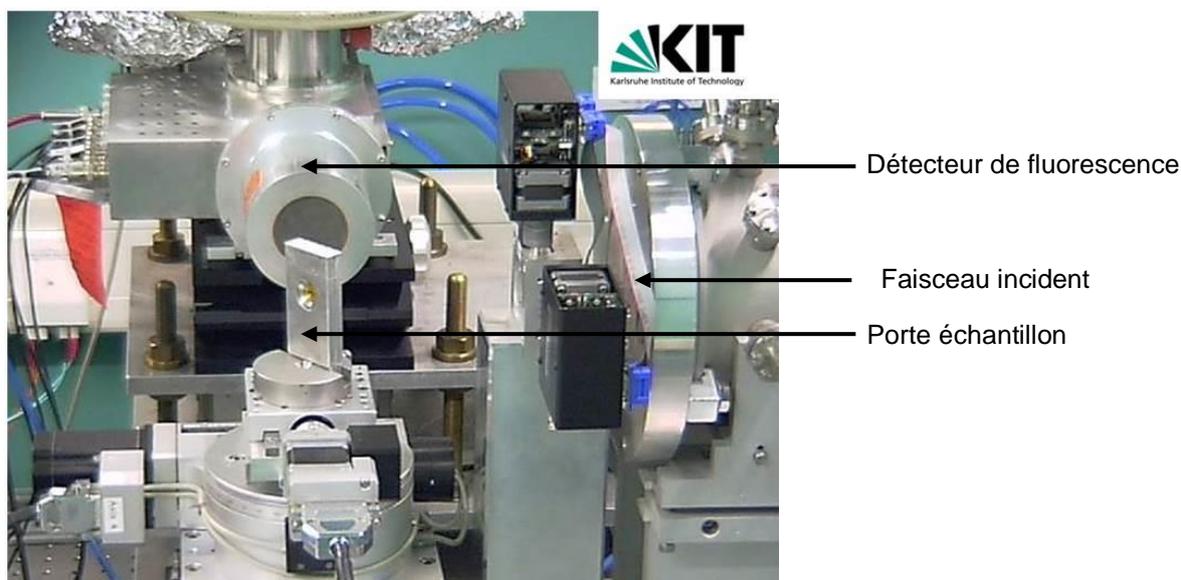


Figure 48 : Positionnement du porte échantillon à 45° du faisceau incident pour une détection en mode fluorescence

Tableau 13 : Positions des seuils d'absorption (en énergie) des atomes sondés au sein de nos échantillons et des références.

Atomes sondés	Seuils (position en keV)	Éléments références	Seuils (position en keV)
U	L <sub>III</sub> (17,126)	Y	K (17,052)
Pu	L <sub>III</sub> (18,056)	Zr	K (17,998)
Am	L <sub>III</sub> (18,514)	Zr	K (17,998)
Cr	K (5,989)	Cr	K (5,989)

Les spectres de SAX au seuil L<sub>III</sub> de U et de Pu ont été collectés, pour les oxydes mixtes (U,Pu)O<sub>2</sub>, sur un intervalle de vecteurs d'onde compris entre 0 et 15 Å<sup>-1</sup>. Les spectres SAX au seuil K du Cr ont été collectés jusqu'à 12,5 Å<sup>-1</sup>.

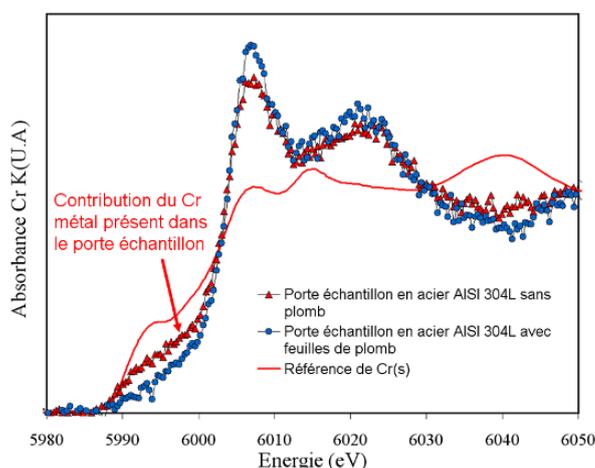
#### 2.3.8.4. Difficultés rencontrées lors des analyses au seuil K du chrome

Lors de la première campagne d'analyses au seuil K du Cr, une contribution de Cr métallique dans la région pre-seuil d'un échantillon de PuO<sub>2</sub> a tout de suite été détectée. Or, cet échantillon de PuO<sub>2</sub> issu du frittage le plus oxydant ne contient pas, d'après les analyses microsonde, de chrome métallique. Un spectre en fluorescence d'un porte échantillon sans échantillon a alors été enregistré et un signal en chrome métallique a été détecté. Ce signal est dû à la diffusion du faisceau le long du porte échantillon, dont la seconde barrière est fabriquée en acier inoxydable. La contribution du chrome métallique présent dans le porte-échantillon a été éliminée en recouvrant celui-ci à l'aide de feuilles de plomb (Figure 49).



**Figure 49 : Porte-échantillon recouvert de feuilles de plomb en raison de la perturbation du signal SAX au seuil K du chrome, due à la présence de traces de chrome au sein du porte échantillon en acier AISI 304L**

La Figure 50 présente les spectres XANES au seuil K du Cr enregistrés sur un échantillon de  $\text{PuO}_2$  dopé à 3000 ppm en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  avec le porte échantillon tel que conçu initialement, et avec le porte échantillon recouvert de feuilles de plomb. La contribution du Cr métallique, présent au sein du porte-échantillon, est clairement mise en évidence et apparaît bien éliminée grâce au plomb.



**Figure 50 : Spectre XANES (non moyenné et donc bruité) au seuil K du Cr sur un échantillon de  $\text{PuO}_{2-x}$  dopé à 3000 ppm en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Mise en évidence de la contribution du Cr(s) présent dans le porte échantillon en acier inoxydable AISI 304L**

Lors de la seconde campagne d'analyses, pour ne pas reproduire ce problème, les porte-échantillons ont été entièrement conçus en aluminium 2017. Les échantillons ne contenaient alors que 500 ppm de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et non 3000 ppm comme lors de la première campagne. Dans ces conditions, le signal au seuil K du chrome est nettement plus sensible à toute perturbation due à la présence de chrome métal aux alentours de l'échantillon. Il s'est avéré qu'une contribution de chrome métal, présent en faible quantité dans le porte échantillon du fait son usinage, a encore été détectée. Ainsi, les porte-échantillons, fabriqués en aluminium, ont également été recouverts de feuilles de plomb.

### 2.3.8.5. Traitement du signal

Le logiciel ATHENA [RAV05] est utilisé pour extraire les oscillations du spectre EXAFS. L'affinement des courbes a ensuite été réalisé avec le logiciel ARTEMIS [RAV05] en  $k^2$  et  $k^3$ . Les phases et les amplitudes des chemins de diffusion ont été calculées avec le code *ab initio* FEFF8.40 [REH98].

Pour déterminer le degré d'oxydation de U et Pu au sein des échantillons, les spectres **XANES** ont été comparés à des données collectées dans des conditions expérimentales identiques sur des composés de référence de degrés d'oxydations connus. Pour  $U^{4+}$ , le composé de référence est  $UO_{2,00}$ . Pour  $Pu^{4+}$ , le composé de référence est un échantillon de  $PuO_{2,00}$  issu d'un des frittages et calciné sous air par la suite. Pour  $Pu^{3+}$  le composé de référence est l'oxyde  $PuCrO_3$  qui a été synthétisé dans le cadre de cette étude. Les fractions molaires des espèces cationiques sont ensuite déterminées par combinaison linéaire des spectres expérimentaux et de référence. Il est alors possible de déterminer le rapport O/M du matériau étudié. Les références au seuil K du chrome seront présentées en détail dans le § 2.2.2 du chapitre III.

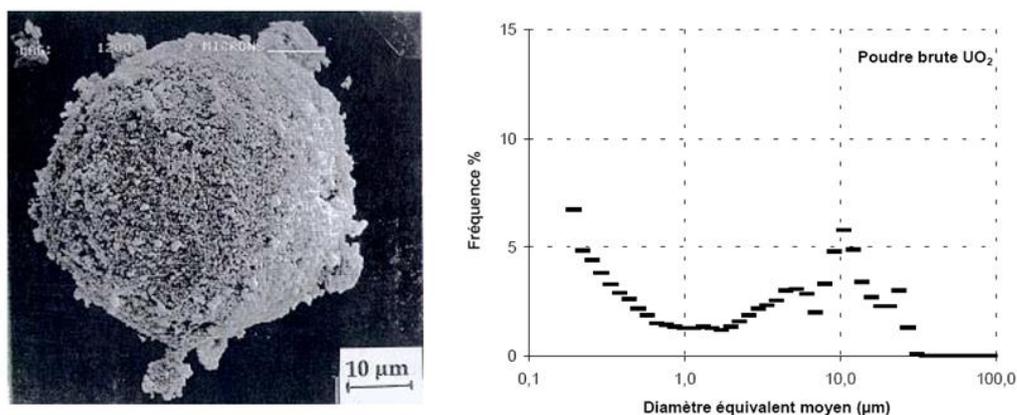
Un traitement mathématique des données permet d'obtenir des informations sur l'environnement électronique et structural de l'atome sondé. Les oscillations **EXAFS** (fonction  $\chi(k)$ ) sont extraites du spectre d'absorption par soustraction du bruit de fond correspondant à l'absorption du même atome isolé. La transformée de Fourier, effectuée sur la fonction sinusoïdale permet d'obtenir une fonction possédant une partie réelle et une partie imaginaire dont le module est 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". Les paramètres structuraux ( $N_j$ ,  $r_j$  et  $\sigma_j$ ) de la sphère de coordination sélectionnée sont déterminés à partir de cette modélisation.

## 3. ELABORATION DES CERAMIQUES

### 3.1. MATIERES PREMIERES

#### 3.1.1. Le dioxyde d'uranium

La poudre d' $UO_2$  utilisée au cours de cette étude provient du lot TU2E01. Cette poudre a été élaborée à Pierrelatte par voie humide. Ce procédé consiste à former du diuranate d'ammonium (ADU) à partir de nitrate d'uranyle, précipité par l'ammoniaque. Les précipités obtenus sont atomisés puis séchés ce qui confère aux agglomérats une forme sphéroïdale. Les granulés sont ensuite calcinés sous air en  $U_3O_8$ . Puis vient l'étape de réduction en  $UO_2$  sous dihydrogène à 700°C. Comme le montre la Figure 51, la poudre d' $UO_2$  est constituée d'agglomérats de géométrie sphérique. La répartition granulométrique de la poudre en suspension dans l'eau est bimodale avec un premier pic centré autour de 10  $\mu m$  (taille des agglomérats) et un deuxième de l'ordre de 0,2  $\mu m$  (taille des grains élémentaires). La surface spécifique de la poudre est de 3  $m^2 \cdot g^{-1}$ .



**Figure 51 : Observation en microscopie électronique à balayage (MEB) des agglomérats d'UO<sub>2</sub> et distribution granulométrique en volume de la poudre**

Les teneurs massiques en impuretés présentes dans la poudre brute d'UO<sub>2</sub> ont été mesurées par la CO-GEMA et sont indiquées sur le bon de mise à disposition du lot fourni en 1992. Ces teneurs sont résumées dans le Tableau 14.

**Tableau 14 : teneurs massiques en impuretés présentes dans la poudre brute d'UO<sub>2</sub> et indiquées sur le bon de mise à disposition du lot TU2E01**

Impuretés	Teneurs massiques mesurées ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )
Impuretés réactives : N + C + Cl	< 34
Inhibiteurs de frittage : F + P	< 27
Impuretés capturantes : B+ Cd + Sm	< 2
Impuretés banales : Al, Bi, Ca, Co, Fe, Cu, Cr, La, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Si, Sn, Ti, Th, V, W, Zn, Zr	< 192

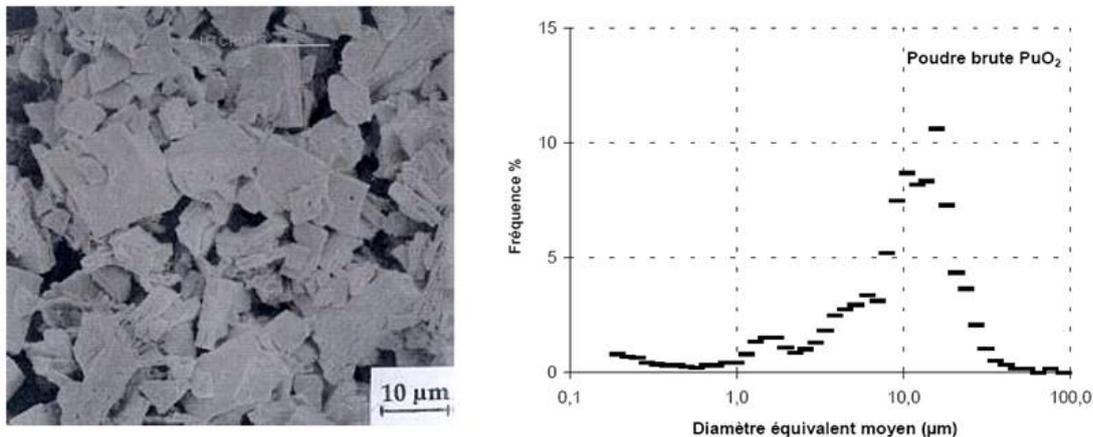
La somme des impuretés mesurées est inférieure à 2000 ppm. Mis à part H<sub>2</sub>O, dont la teneur évolue au cours du temps, la principale impureté présente est le fer, à hauteur de 36 ppm. Le 8 février 2011, le rapport moyen O/M de la poudre a été mesuré à  $2,184 \pm 0,003$  par réduction sous H<sub>2</sub> saturé en H<sub>2</sub>O à 950°C en prenant préalablement en compte une teneur en eau de 0,1% mesurée par ATG.

### 3.1.2. Le dioxyde de plutonium

#### 3.1.2.1. La poudre brute de dioxyde de plutonium

La poudre de PuO<sub>2</sub> utilisée au cours de cette étude provient du lot M401. Cette poudre réceptionnée en 1995 au laboratoire provient du retraitement de combustibles de type graphite gaz. La poudre de PuO<sub>2</sub> est obtenue par calcination sous air, entre 450°C et 650°C, de l'oxalate de plutonium Pu(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. L'oxalate de plutonium provient, quant à lui, de la précipitation d'une solution de nitrate de plutonium tétravalent Pu(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> par l'acide oxalique H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Comme le montre la figure 52, la poudre de PuO<sub>2</sub> se présente sous la forme d'empilements de feuillets d'épaisseur inférieure à 0,5 µm. L'empilement de ces feuillets (cristallites) forme des agglomérats parallélépipédiques d'épaisseur variant de 10 à 20 µm. La

répartition granulométrique de la poudre de  $\text{PuO}_2$  est centrée sur  $15 \mu\text{m}$  (taille moyenne des agglomérats). La poudre présente une surface spécifique de  $4 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ . Le 1<sup>er</sup> Novembre 2010, la valeur du rapport  $\text{Am}^{241}/\text{Pu}$  était de 1,5798 %.



**Figure 52 : Observation MEB des agglomérats de  $\text{PuO}_2$  issu de la filière graphite-gaz et distribution granulométrique en volume de la poudre**

Les teneurs massiques en impuretés présentes dans la poudre brute de  $\text{PuO}_2$  ont été mesurées par la COGEMA et sont indiquées sur le bon de mise à disposition du lot. Elles sont présentées dans le Tableau 15.

**Tableau 15 : teneurs massiques en impuretés présentes dans la poudre brute de  $\text{PuO}_2$  et indiquées sur le bon de mise à disposition du lot M401**

Impuretés	Teneurs massiques ( $\mu\text{g}.\text{g}^{-1}$ ) à $\pm 20\%$
$\text{H}_2\text{O}$	< 2300
Impuretés réactives* : Cl + C	< 100 (après calcination)
Inhibiteurs de frittage : F + P	< 110
Impuretés capturantes : B, Cd	< 4
Impuretés banales : Al, Ca, Co, Fe, Cu, Cr, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Si, Sn, Ti, V, Zn, K, Ag, U	< 613

\* Les teneurs massiques en impuretés réactives ont été mesurées après traitement thermique de calcination (4 heures à  $950^\circ\text{C}$  sous air). Elles ne sont donc pas représentatives du produit brut livré.

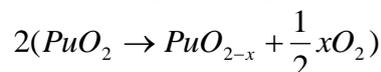
La somme des impuretés présentes dans la poudre brute de  $\text{PuO}_2$  est inférieure à 5000 ppm. Les principales impuretés présentes, sont le fer (< 60 ppm) et l'uranium (< 94 ppm).

### 3.1.2.2. Etape de calcination de la poudre de $\text{PuO}_2$

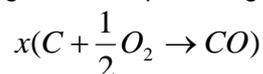
Un traitement thermique de calcination d'une heure à  $950^\circ\text{C}$  sous air a été réalisé sur le lot M401A à l'aide de la thermobalance. Suite à ce traitement thermique, une perte de masse de 1,094% a été mesurée (soit 1094 ppm). Différentes impuretés dont  $\text{H}_2\text{O}$  ont été éliminées au cours de cette étape. Le produit de réaction obtenu après cette étape n'est pas seulement le dioxyde de plutonium. Du carbone

est aussi observé en quantité significative, mesuré à hauteur de  $537 \pm 25$  ppm par analyseur carbone. Cette quantité importante en carbone provient probablement d'une calcination incomplète (réalisée entre 450 et 650°C) de l'oxalate de plutonium au cours du procédé d'obtention de la poudre de  $\text{PuO}_2$ .

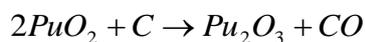
Ce carbone résiduel peut jouer un rôle important et néfaste lors du frittage de  $\text{PuO}_2$ . Si celui-ci a lieu sous atmosphère réductrice, la réduction de  $\text{PuO}_2$  en  $\text{PuO}_{2-x}$  entraîne la formation de lacunes d'oxygène.



En migrant à travers la matrice, l'oxygène libéré peut réagir avec le carbone pour former CO.



La formation de ce gaz entraînerait alors une inhibition de la densification par apparition d'une pression de CO dans les porosités fermées du fritté. Les résidus carbonés ne seraient donc pas totalement éliminés au cours du frittage mais resteraient en partie piégés dans les porosités fermées [MAR88]. Ces mécanismes réactionnels conduisent à un bilan comparable à celui de la carbothermie du plutonium avec le bilan final suivant, lorsque tout le Pu est réduit [MUL65] :



Valence Pu : +IV          Valence Pu : +III

Il est donc préférable, avant sa mise en œuvre, d'éliminer le maximum de carbone résiduel par un traitement thermique de calcination. L'optimisation de la température et de la durée de la calcination, pour éliminer le maximum de carbone et préserver la réactivité thermochimique de la poudre, a fait l'objet d'une étude précédente [CEC10]. Les conditions de traitement recommandées conduisent à une calcination de la poudre sous air de 4 heures à 950°C. Ce traitement fait diminuer la surface spécifique de la poudre de 4 à 2,2  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ . C'est pourquoi, pour éliminer les plus gros agglomérats (faiblement liés) et maintenir un état de division satisfaisant de la poudre (réactivation), un broyage manuel d'environ 30 minutes dans un mortier en agate est réalisé après calcination.

### 3.1.3. L'oxyde de chrome

Le sesquioxyde de chrome utilisé au cours de cette étude provient de la société Sigma-Aldrich (code produit : 203068). Il se présente sous la forme d'une poudre de couleur verte. Son poids moléculaire est de 151,99  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  sa densité est de 5,210  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ . La poudre est certifiée pure à 99,9% (traces d'éléments métalliques  $\leq 2000$  ppm). Les particules constituant la poudre ont été analysées au Laboratoire des Combustibles Uranium (LCU) par Granulométrie laser et MEB (figure 53). L'acquisition d'images MEB a été délicate car, sous l'effet de la tension appliquée, la poudre se vaporise, ne permettant pas à l'image de se stabiliser. Les particules sont de géométrie sphérique, le diamètre moyen des particules élémentaires, mesuré par granulométrie laser, est de 1,6  $\mu\text{m}$ . La fraction volumique des particules inférieures à 1  $\mu\text{m}$  est de 10%. Des agglomérats d'environ 4  $\mu\text{m}$  sont aussi observés dans cette poudre.

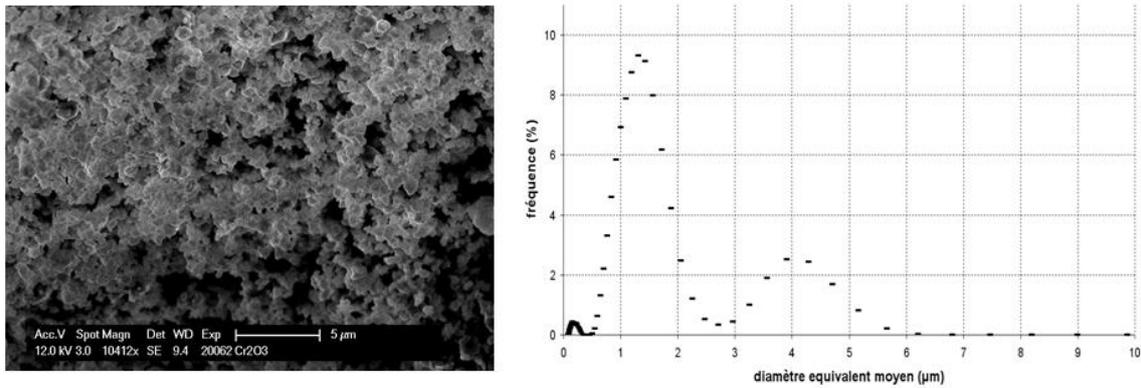


Figure 53 : Observations MEB des particules de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et distribution granulométrique en volume de la poudre

### 3.2. OBJECTIFS DE FABRICATION ET CHOIX DU PROCÉDE DE FABRICATION

La maîtrise des différentes étapes de fabrication est primordiale car elles doivent répondre à de nombreux objectifs :

- L'étude de solubilité du chrome dans l'oxyde mixte doit être réalisée sur des microstructures dont la **répartition U et Pu est homogène** car il est primordial de s'assurer de la reproductibilité des mesures au sein d'une même pastille.
- Pour étudier la solubilité du chrome dans la matrice du matériau, il faut **saturer la matrice en chrome**. Il est donc nécessaire d'introduire une quantité d'oxyde de chrome en excès.
- La solubilité du chrome est fonction de la teneur en plutonium. **Plusieurs teneurs en plutonium** sont donc à considérer.
- **La présence d'éléments, autres que l'oxyde de chrome**, présents à la fois dans les poudres (carbone, fer) et/ou ajoutés habituellement au cours du procédé de fabrication (StZn) **doit être limitée** pour une meilleure interprétation de l'impact du chrome sur la microstructure.
- La **stœchiométrie**, définie par le rapport Oxygène/Métal (O/M), doit être **constante** au sein du matériau.
- Pour étudier l'équilibre atteint à température élevée, un mode de **refroidissement rapide** doit être mis en œuvre.

Pour répondre à ces objectifs, notamment une répartition U et Pu homogène, un procédé de co-broyage direct a été choisi. Par souci de transposition des résultats sur le procédé de fabrication utilisant le passage par un mélange mère, plusieurs teneurs en plutonium, correspondant à celle visée et à celle du mélange mère, seront mises en œuvre. Les paragraphes suivants présentent les démarches de fabrication ayant permis d'atteindre les objectifs présentés ci-dessus.

### 3.3. PROCÉDE DE FABRICATION

#### 3.3.1. Composition chimique des pastilles

##### 3.3.1.1. Choix des teneurs en plutonium

La solubilité du chrome et la cristalochimie du système diffèrent selon la teneur en plutonium de l'oxyde mixte. C'est pourquoi différentes teneurs molaires en plutonium seront considérées pour la fabrication de pastilles de combustible MOX. Ces teneurs molaires en plutonium sont de 11% et de 27,5%. Elles ont été retenues car elles représentent respectivement, lors de la fabrication de pastilles MOX, la teneur finale souhaitée et la teneur du mélange mère. Elles ont également été retenues afin de pouvoir effectuer la comparaison avec les études précédentes, notamment les travaux d'A. Pieragnoli [PIE07] et S. Dubois [DUB03]. Des pastilles de dioxyde de plutonium,  $\text{PuO}_2$ , sont également préparées dans les mêmes conditions comme références. Leur fabrication, est importante pour une meilleure interprétation des résultats.

##### 3.3.1.2. Choix de la teneur en chrome, additif de frittage

Pour étudier la solubilité du chrome, à savoir la teneur maximale en chrome solubilisable dans la matrice de l'oxyde mixte  $(\text{U}_{1-y}\text{Pu}_y)\text{O}_{2-x}$  (avec  $y = 0,11 ; 0,275$  et  $1$ ) et la nature des précipités à base de chrome, il est nécessaire de saturer la matrice en chrome. Il est par ailleurs nécessaire de prendre en compte le phénomène de volatilisation qui peut s'élever jusqu'à 50% de la masse initiale en chrome [PIE07]. En conséquence, pour être sûr d'atteindre cette limite de solubilité, une valeur initiale élevée en chrome a été choisie, soit 3000 ppm de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (0,3% massique) ce qui correspond à  $\sim 2050$  ppm de Cr.

Par ailleurs, une fabrication d'oxydes mixtes  $(\text{U}_{1-y}\text{Pu}_y)\text{O}_{2-x}$  (avec  $y = 0,11 ; 0,275$ ) et dopés à 500 ppm en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (ce qui correspond à  $\sim 340$  ppm de Cr) a été réalisée. Cette fabrication permet l'obtention de microstructures dopées à des valeurs inférieures à la limite de solubilité du chrome. La caractérisation du chrome dans de telles microstructures permet d'étudier sa forme solubilisée, en s'affranchissant de la contribution des précipités.

### 3.3.2. Synoptique de fabrication

Un synoptique du procédé de fabrication mis en œuvre est présenté Figure 54. Il s'agit d'un procédé de co-broyage direct. Les masses de matière mises en jeu pour chacun des mélanges de poudre sont de l'ordre de 50 g.

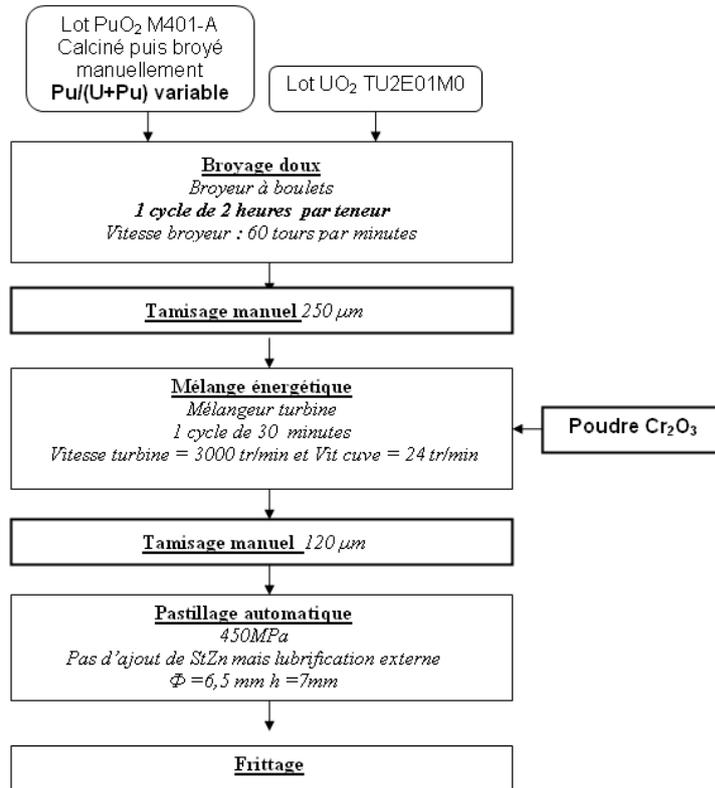


Figure 54 : Synoptique du procédé de fabrication mise en œuvre pour les oxydes mixtes  $(U_{1-y}Pu_y)O_{2-x}$  dopés à hauteur de 3000 ppm en  $Cr_2O_3$ . Les références, fabriquées sans additif subissent également l'étape de mélange énergétique

Le mélange de poudres  $UO_2$ ,  $PuO_2$ , à la teneur finale en Pu, est d'abord broyé dans un broyeur à boulets. La configuration du broyeur pour les mélanges de poudre est présentée Tableau 16. Le coefficient de remplissage (U), qui correspond au rapport du volume apparent de poudre sur le volume de vide entre les galets dans le broyeur à  $t = 0$ , est fixé à 1. Les paramètres du cycle de broyage sont présentés Tableau 17. Un cycle de deux heures est réalisé. A la fin de chaque cycle, la poudre est décolmatée de la manière suivante : la jarre de broyage est inclinée à  $30^\circ$  puis  $10^\circ$ ,  $0^\circ$ ,  $-10^\circ$  et enfin  $-30^\circ$  à une vitesse de  $60 \text{ tr} \cdot \text{min}^{-1}$  pendant  $\Delta t \sim 1$  minute. À  $-30^\circ$ , une grande partie de la poudre doit se trouver dans la cuve en plexi. A la fin du cycle, la poudre restante colmatée à la cuve est récupérée à l'aide d'un pinceau.

Tableau 16 : Configuration du broyeur appliquée aux différents mélanges de poudre

<b>Coefficient de remplissage U</b>	1
<b>Type de galets</b>	U(Ti) 12x12 mm orthocylindriques
<b>Nombre de galets</b>	33 pour une masse de 55 g de mélange de poudre, 26 pour une masse de 43 g de mélange de poudre
<b>Volume de la cuve</b>	0,5 L
<b>Vitesse de rotation du broyeur</b>	60 tours.min <sup>-1</sup>
<b>Durée</b>	1 cycle de 2 heures par teneur en Pu
<b>Cycle de décolmatage</b>	Automatique entre chaque cycle et manuel en fin de broyage

Tableau 17 : Paramètres du cycle de broyage au cours de l'étape de micronisation

N° de segment	Vitesse de rotation de la cuve	Inclinaison de la cuve	Durée	Nombre de retour
1	60 tr.min <sup>-1</sup>	60°	1 min	0
2	60 tr.min <sup>-1</sup>	30°	1 min	0
3	60 tr.min <sup>-1</sup>	10°	30 min	3
4	60 tr.min <sup>-1</sup>	90°	1 min	0

Le broyage peut toutefois conduire à la reformation d'agglomérats grossiers qui sont éliminés par une étape de tamisage. Cette étape aide également à l'homogénéisation du mélange car elle limite la taille des zones potentiellement hétérogènes. Après broyage, un tamisage fin à 120 µm a été effectué. Les lots de poudre broyés sont ensuite divisés, une partie sert de référence (sans présence de chrome), l'autre partie est dopée au chrome.

L'oxyde de chrome est ensuite introduit lors d'un mélange énergétique, dans le mélangeur à turbine. Cette étape uniformise la morphologie et la granulométrie des poudres, favorisant ainsi l'obtention d'un mélange homogène. Les paramètres utilisés sont une vitesse de rotation de la turbine de 3000 tours.min<sup>-1</sup> et une vitesse de rotation de cuve de 24 tours.min<sup>-1</sup>. La durée du cycle est de 30 minutes. Les échantillons de référence fabriqués sans la présence de chrome subissent également cette étape. Les principales raisons de ce mode d'introduction du chrome sont les suivantes :

- Grâce à ce mode d'introduction, les références, ainsi que les lots dopés, proviennent du même broyage ce qui **facilite la comparaison et l'interprétation de l'impact du chrome**.
- Cela permet de réaliser des broyages avec une quantité de matière plus importante. Si l'on suppose qu'une certaine quantité d'inclusions métalliques est introduite lors du broyage, par usure des galets, alors plus la quantité de matière mise en œuvre sera importante, plus **la proportion massique d'inclusions sera faible**.
- Cela permet **un gain de temps**. En effet, grâce à ce mode d'introduction du chrome, plusieurs lots à des teneurs en chrome différentes peuvent être fabriqués avec un même lot de broyage.

Les lots de poudre sont ensuite compactés sous forme de comprimés crus cylindriques à l'aide de la presse uniaxiale OSTERWALDER® à matrice flottante. Des pastilles de masse ~ 0,8 g et de diamètre 6,5 mm sont réalisées. La pression de compactage est de 450 MPa. L'ajout de lubrifiant est effectué par projection sur la matrice de pressage.

### 3.3.3. Cycle thermique de frittage et débit de gaz

Les comprimés crus sont frittés selon le cycle thermique de frittage présenté sur la Figure 55. La rampe de frittage est de  $150^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ , ce qui est relativement proche des conditions industrielles. La durée de maintien isotherme des pastilles de référence et des pastilles dopées à 3000 ppm en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  est de quatre heures, comparable à la mise en œuvre industrielle. Pour les échantillons dopés à 500 ppm en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , la durée de maintien isotherme au cours du cycle de frittage est de 8 h. Cette durée a été choisie de sorte à s'assurer que la microstructure de ces lots soit suffisamment homogène en terme de répartition U et Pu pour étudier la forme chimique du chrome solubilisée dans la solution solide  $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ .

L'atmosphère de frittage composée d'argon, de 5 % de dihydrogène et de vapeur d'eau est fixée dès le début de la montée en température et ne varie pas au cours du cycle. De manière à limiter l'évolution thermodynamique atteinte lors du palier à haute température, une vitesse de refroidissement rapide a été mise en œuvre ( $1200^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ ). Afin de s'assurer que, durant le frittage, les pastilles sont en équilibre thermodynamique, un important débit de gaz a été mis en jeu lors du frittage, il est de  $150\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$  (6 renouvellements de la partie chaude du four) au lieu de  $25\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$  habituellement (un renouvellement de l'enceinte du four par heure). La température, au plus près de l'échantillon, est mesurée à  $\pm 20^{\circ}\text{C}$ , ce qui correspond à l'incertitude du thermocouple.

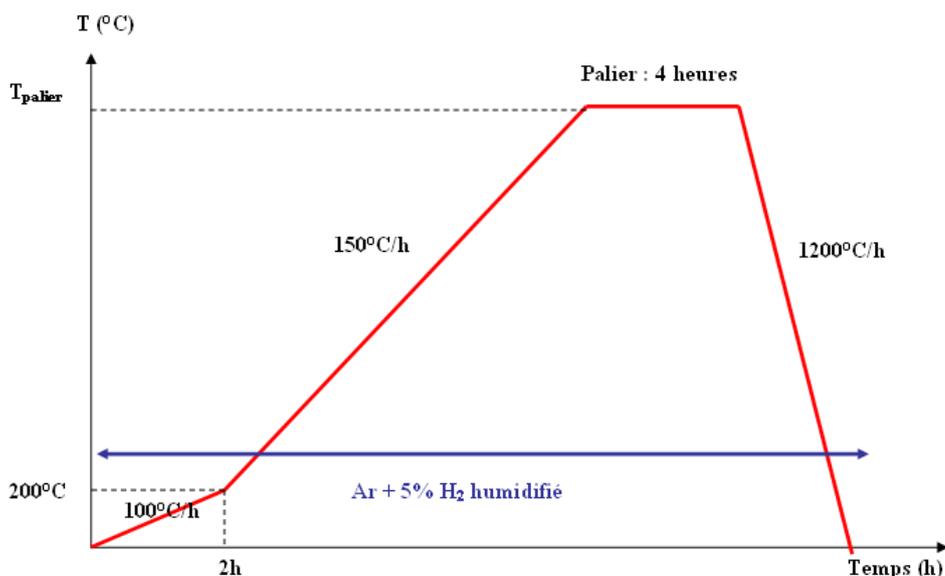


Figure 55 : Cycle thermique de frittage mis en œuvre pour les oxydes mixtes  $(\text{U}_{1-y}\text{Pu}_y)\text{O}_{2-x}$  de référence et dopés à hauteur de 3000 ppm en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$

### 3.3.4. Conditions thermodynamiques de maintien isotherme

Les conditions thermodynamiques de maintien isotherme ont été choisies de manière à couvrir l'ensemble des phases stables du diagramme Cr-O dans le domaine de température et de potentiel d'oxygène d'intérêt. Elles sont présentées Figure 56. La notation  $F_i$ , avec  $1 \leq i \leq 3$  représente les 3 conditions thermodynamiques de frittage mises en œuvre. Le calcul des incertitudes sur les conditions de traitement thermique est présenté au paragraphe 3.4.

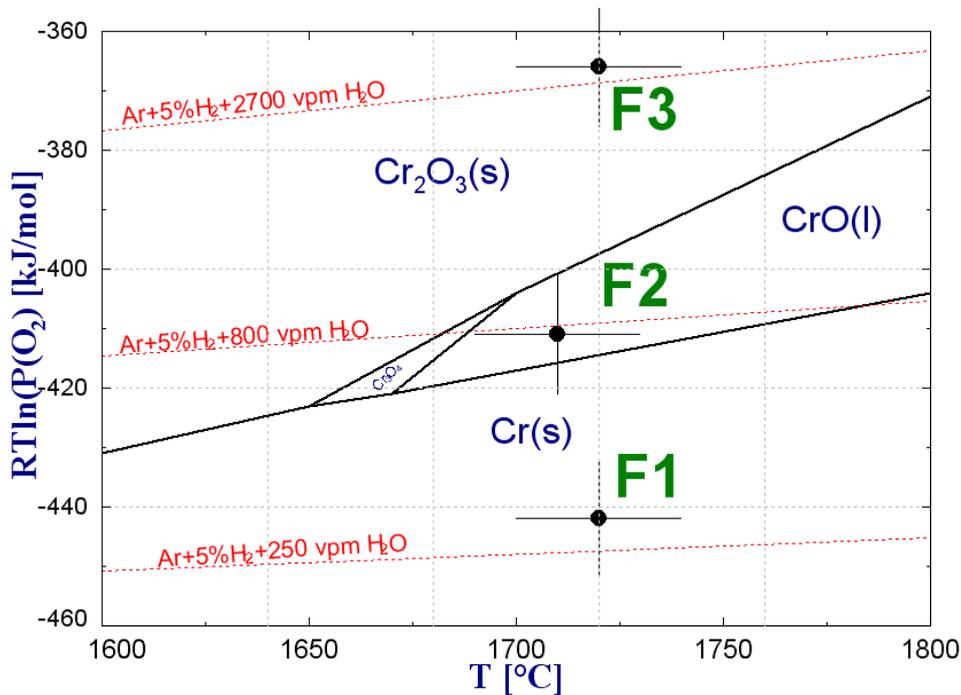


Figure 56 : Positionnement des conditions thermodynamiques de maintien isotherme sur le diagramme Cr-O en fonction de la température et du potentiel d'oxygène. Diagramme d'Ellingham Cr-O extrait de [RIG10]

Dans le cas d'échantillons de MOX contenant du chrome, compte tenu de l'existence du composé  $PuCrO_3$ , le diagramme des formes chimiques stables est modifié dans les domaines de température et pression partielle d'oxygène d'intérêt. Il ne s'agit plus du diagramme Cr-O (cas de  $UO_2$  dopé chrome [RIG10], [MAR09]) mais du diagramme Pu-Cr-O faisant apparaître le domaine d'existence de la phase  $PuCrO_3$ . Les conditions de stabilité de cette phase ne sont pas connues mais, comme nous le verrons par la suite, ce diagramme donne malgré tout des indications fiables sur les espèces majoritaires à base de chrome, pour certaines des teneurs en plutonium.

### 3.4. CALCUL DU POTENTIEL D'OXYGENE ET INCERTITUDE EXPERIMENTALE

Les traitements thermiques de frittage sont effectués sous une atmosphère constituée de 95% d'argon et de 5% de dihydrogène. Le potentiel chimique de ce mélange est ajusté par un humidificateur permettant d'introduire une teneur contrôlée en vapeur d'eau. La teneur en vapeur d'eau est mesurée par une sonde Vaisala® positionnée en entrée du four du frittage. Un schéma du dispositif d'humidification est donné Figure 57.

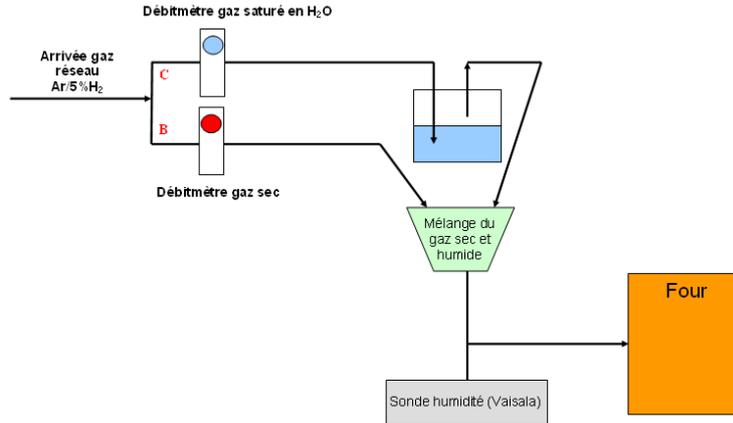


Figure 57 : schéma du système d’humidification du gaz de frittage sur le four PROMETEE

Pour calculer le potentiel d’oxygène expérimental lors d’un frittage, il faut, avant tout, connaître les caractéristiques du gaz vecteur Ar + 5% H<sub>2</sub> utilisé. En effet, les équilibres de dissociations à prendre en compte pour le calcul du potentiel d’oxygène sont dépendants de la nature du gaz vecteur, notamment des impuretés présentes. Il est par ailleurs indispensable d’évaluer l’incertitude sur la teneur en H<sub>2</sub> sur le calcul du potentiel d’oxygène. C’est pourquoi les paragraphes suivants présentent successivement les caractéristiques du gaz vecteur, puis le calcul du potentiel lors de l’utilisation de ce gaz vecteur en présence de vapeur d’eau.

### 3.4.1. Caractéristiques du mélange Argon (95%)- dihydrogène (5%)

Le gaz « réseau » du LEFCA, mélange Argon + 5% dihydrogène, fourni par la société Air-liquide, est conditionné dans des « cadres » à l’extérieur du bâtiment. Il s’agit du gaz MHU5. Les spécifications relatives à la déclaration de conformité sont résumées dans le Tableau 18.

Tableau 18 : spécifications du mélange Ar-H<sub>2</sub> utilisé au LEFCA

Dénomination du produit	Composition		Impuretés garanties	
	Constituant	Teneur	Nature	Teneur maxi
Argon MHU Cd-S V09*50/200	H <sub>2</sub>	5 +/- 1%	O <sub>2</sub>	5 vpm
	Ar	QS	N <sub>2</sub>	20 vpm
			H <sub>2</sub> O (à 5 bars)	5 vpm

Ainsi l’incertitude sur la teneur en H<sub>2</sub> est de ± 1%. Les impuretés principalement présentes en très faible proportions sont O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O.

### 3.4.2. Calcul et incertitude du potentiel d’oxygène sous atmosphère Ar (95%)-dihydrogène (5%) humidifiée

Le potentiel d’oxygène dépend de la température et de la pression partielle d’oxygène du mélange gazeux régnant à l’interface solide-gaz. Il s’exprime de la manière suivante :

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

Où  $p(O_2)$  est la pression partielle d'oxygène exprimée en bar.  $\overline{\Delta G}(O_2)$  est exprimé en  $J.mol^{-1}$ ,  $\overline{\Delta H}(O_2)$  et  $\overline{\Delta S}(O_2)$  sont respectivement l'enthalpie et l'entropie de dissolution de  $O_2$  dans l'oxyde mixte.

Lors d'expérimentations sous Ar + 5%  $H_2$  humidifié, compte tenu de la nature du gaz et des impuretés gazeuses présentes (Tableau 18), le seul équilibre à prendre en compte est la réaction de dissociation de la vapeur d'eau :  $H_2O(g) \leftrightarrow \frac{1}{2}O_2(g) + H_2(g)$ . Le potentiel chimique d'oxygène (ou enthalpie libre molaire partielle de l'oxygène) est exprimée de la manière suivante (en intégrant l'expression de la pression partielle d'oxygène dans celle de  $\overline{\Delta G}(O_2)$ ) [WHE72]:

$$\overline{\Delta G}O_2 = -479070 + 4,18 \times T \times (8,96 \times \log(T) - 4,42 - 9,152 \times \log(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}})) [kJ.mol^{-1}]$$

La Figure 58 présente l'évolution du potentiel d'oxygène en fonction de la température lors de l'utilisation du mélange Ar + 5%  $H_2$  humidifié à hauteur de 850 ppm. Les impuretés (5 vpm  $O_2$  + 5 vpm  $H_2O$ ) et l'incertitude sur la teneur en  $H_2$  ont été prises en compte dans le calcul. Il en ressort que, dans le cas d'une atmosphère Ar + 5%  $H_2$  humidifiée, l'humidification permet, par le biais de la maîtrise du rapport  $P_{H_2O}/P_{H_2}$ , de négliger la présence d'impuretés gazeuses (5 vpm  $O_2$  + 5 vpm  $H_2O$ ). L'incertitude sur la teneur en dihydrogène a, quant à elle, un impact sur le calcul du potentiel d'oxygène. Compte tenu de l'incertitude sur la teneur en hydrogène de  $\pm 1\%$ , les valeurs expérimentales se situent entre les deux droites en pointillés.

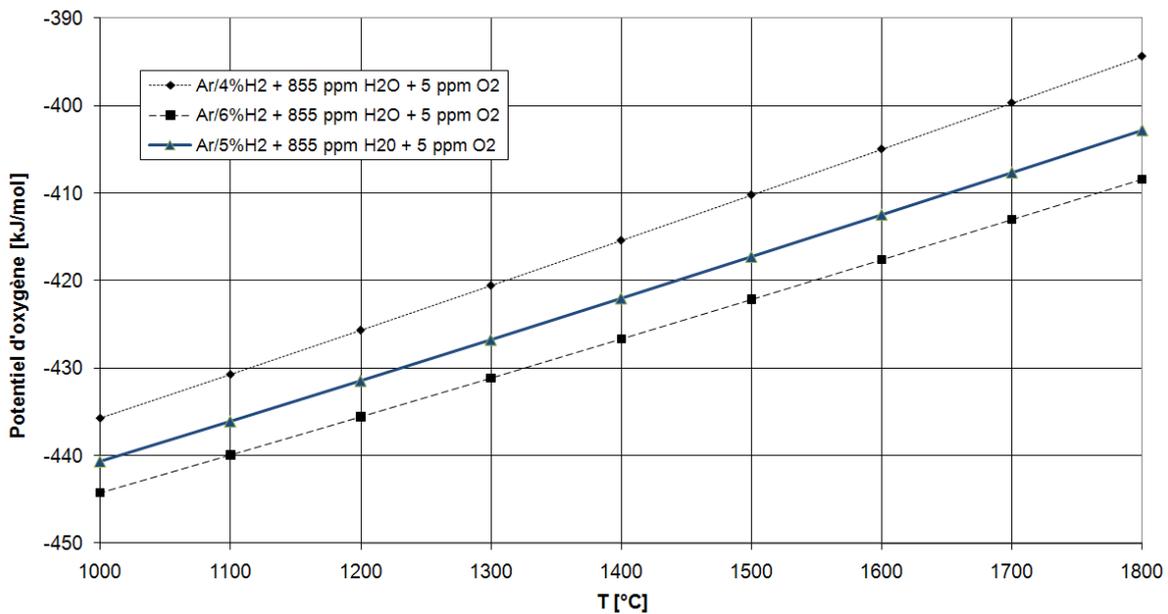


Figure 58 : évolution du potentiel d'oxygène en fonction de la température lors de l'utilisation du mélange Ar/ $H_2$  humidifié à la hauteur de 850 ppm. Les impuretés (5 vpm  $O_2$  + 5 vpm  $H_2O$ ) ont été prises en compte mais peuvent être négligées. Les valeurs expérimentales de potentiel d'oxygène se situent entre les deux droites en pointillé

De ces calculs, il semble raisonnable de majorer l'incertitude sur le potentiel d'oxygène à  $\pm 10 kJ.mol^{-1}$ .

## 3.5. RESUME DES LOTS ELABORES

Le Tableau 19 présente l'ensemble des lots élaborés. Il s'agit d'oxydes mixtes à 11 et 27,5 % Pu/(U+Pu) ainsi que des dioxydes de plutonium  $\text{PuO}_{2-x}$  avec et sans la présence de chrome (introduit à hauteur de 500 et 3000 ppm).

Les conditions thermodynamiques de frittage mises en œuvre sont indiquées dans le Tableau 19. Les microstructures de références et celles dopés au chrome n'ont pas été frittées ensemble en raison de la volatilisation du chrome qui peut éventuellement polluer la microstructure des échantillons de référence. Compte tenu de l'incertitude sur la température ( $\pm 20^\circ\text{C}$ ) et sur le potentiel d'oxygène ( $\pm 10 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ), les conditions thermodynamiques F1, F2 et F3 mises en œuvre sur les lots dopés et de référence sont comparables.

Tableau 19 : Résumé des différents lots élaborés

Natures des lots	Teneur initiale en $\text{Cr}_2\text{O}_3$ (ppm)	Conditions thermodynamiques de frittage mises en oeuvre
Oxydes mixtes $(\text{U}_{0.89}\text{Pu}_{0.11})\text{O}_2$ + $(\text{U}_{0.725}\text{Pu}_{0.275})\text{O}_2$	0	F1 : 4h à $1710^\circ\text{C}$ , - $445 \text{ kJ.mol}^{-1}$ F2 : 4h à $1710^\circ\text{C}$ , - $401 \text{ kJ.mol}^{-1}$ F3 : 4h à $1710^\circ\text{C}$ , - $370 \text{ kJ.mol}^{-1}$
	500	F1' : 8h à $1720^\circ\text{C}$ , - $442 \text{ kJ.mol}^{-1}$ F2' : 8h à $1710^\circ\text{C}$ , - $411 \text{ kJ.mol}^{-1}$ F3' : 8h à $1720^\circ\text{C}$ , - $366 \text{ kJ.mol}^{-1}$
	3000	F1 : 4h à $1720^\circ\text{C}$ , - $442 \text{ kJ.mol}^{-1}$ F2 : 4h à $1710^\circ\text{C}$ , - $411 \text{ kJ.mol}^{-1}$ F3 : 4h à $1720^\circ\text{C}$ , - $366 \text{ kJ.mol}^{-1}$
Dioxyde de plutonium $\text{PuO}_{2-x}$	0	F1 : 4h à $1710^\circ\text{C}$ , - $445 \text{ kJ.mol}^{-1}$ F2 : 4h à $1710^\circ\text{C}$ , - $401 \text{ kJ.mol}^{-1}$ F3 : 4h à $1710^\circ\text{C}$ , - $370 \text{ kJ.mol}^{-1}$
	3000	F1 : 4h à $1720^\circ\text{C}$ , - $442 \text{ kJ.mol}^{-1}$ F2 : 4h à $1720^\circ\text{C}$ , - $406 \text{ kJ.mol}^{-1}$ F3 : 4h à $1720^\circ\text{C}$ , - $366 \text{ kJ.mol}^{-1}$

#### 4. CARACTERISTIQUES DES PASTILLES D'OXYDES MIXTES DOPEES A 3000 PPM $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ET DES REFERENCES SANS ADDITIF

##### 4.1. DENSITE

Les mesures de densité hydrostatique des pastilles à 11 et 27,5 % Pu/(U+Pu) sans additif et dopées à 3000 ppm  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sont présentées dans le Tableau 20 et le Tableau 21 respectivement. La densité théorique est de  $11,02 \text{ g.cm}^{-3}$  pour l'oxyde mixte à 11% Pu/(U+Pu) et de  $11,07$  pour l'oxyde mixte à 27,5% Pu/(U+Pu). Les conditions de frittage conduisent toutes à des densités hydrostatiques de l'ordre de 95%. Les mesures de densité hydrostatique n'ont pas permis de mettre en évidence une influence de l'atmosphère de frittage sur la densité des pastilles.

**Tableau 20 : densité hydrostatique des microstructures à 11 et 27,5 % Pu/(U+Pu) sans additif et frittées sous les 3 conditions thermodynamiques de frittage différentes**

Microstructures à 11 % Pu/(U+Pu) sans additif				
Conditions de frittage	Densité ( $\text{g.cm}^{-3}$ )	$d_{\text{exp}}/d_{\text{th}}$ (%)	Porosité ouverte (%)	Porosité fermée (%)
Frittage F1 (1710°C, - 445 $\text{kJ.mol}^{-1}$ )	10,6(1)	96(1)	0,5(1)	3(2)
Frittage F2 (1710°C, - 401 $\text{kJ.mol}^{-1}$ )	10,5(1)	95(1)	1,5(1)	3(2)
Frittage F3 (1710°C, - 370 $\text{kJ.mol}^{-1}$ )	10.5(1)	95(1)	1,0(1)	4(2)
Microstructures à 27,5 % Pu/(U+Pu) sans additif				
Conditions de frittage	Densité ( $\text{g.cm}^{-3}$ )	$d_{\text{exp}}/d_{\text{th}}$ (%)	Porosité ouverte (%)	Porosité fermée (%)
Frittage F1 (1710°C, - 445 $\text{kJ.mol}^{-1}$ )	10,6(1)	96(1)	1,0(1)	3(2)
Frittage F2 (1710°C, - 401 $\text{kJ.mol}^{-1}$ )	10,6(1)	96(1)	1,4(1)	3(2)
Frittage F3 (1710°C, - 370 $\text{kJ.mol}^{-1}$ )	10.5(1)	95(1)	1,4(1)	4(2)

**Tableau 21 : densité hydrostatique des microstructures à 11 et 27,5 % Pu/(U+Pu) dopées à 3000 ppm Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et frittées sous les 3 conditions thermodynamiques de frittage différentes**

Microstructures à 11 % Pu/(U+Pu) dopage à 3000 ppm Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
Conditions de frittage	Densité (g.cm <sup>-3</sup> )	d <sub>exp</sub> /d <sub>th</sub> (%)	Porosité ouverte (%)	Porosité fermée (%)
Frittage F1 (1720°C,- 442 kJ.mol <sup>-1</sup> )	10,5(1)	95(1)	2,1(1)	3(2)
Frittage F2 (1720°C,- 411 kJ.mol <sup>-1</sup> )	10,6(1)	96(1)	1,2(1)	3(2)
Frittage F3 (1720°C,- 366 kJ.mol <sup>-1</sup> )	10.4(1)	94(1)	1,5(1)	4(2)
Microstructures à 27,5 % Pu/(U+Pu) dopage à 3000 ppm Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
Conditions de frittage	Densité (g.cm <sup>-3</sup> )	d <sub>exp</sub> /d <sub>th</sub> (%)	Porosité ouverte (%)	Porosité fermée (%)
Frittage F1 (1720°C,- 442 kJ.mol <sup>-1</sup> )	10,4(1)	94(1)	2,1(1)	4(2)
Frittage F2 (1720°C,- 411 kJ.mol <sup>-1</sup> )	10,5(1)	95(1)	0,9(1)	4(2)
Frittage F3 (1720°C,- 366 kJ.mol <sup>-1</sup> )	10.4(1)	94(1)	0,6(1)	5(2)

#### 4.2. STœCHIMETRIE EN OXYGENE

La sous-stœchiométrie en oxygène des microstructures à 11 et 27,5 % Pu/(U+Pu) sans additif et dopées à 3000 ppm Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont présentées dans le Tableau 22.

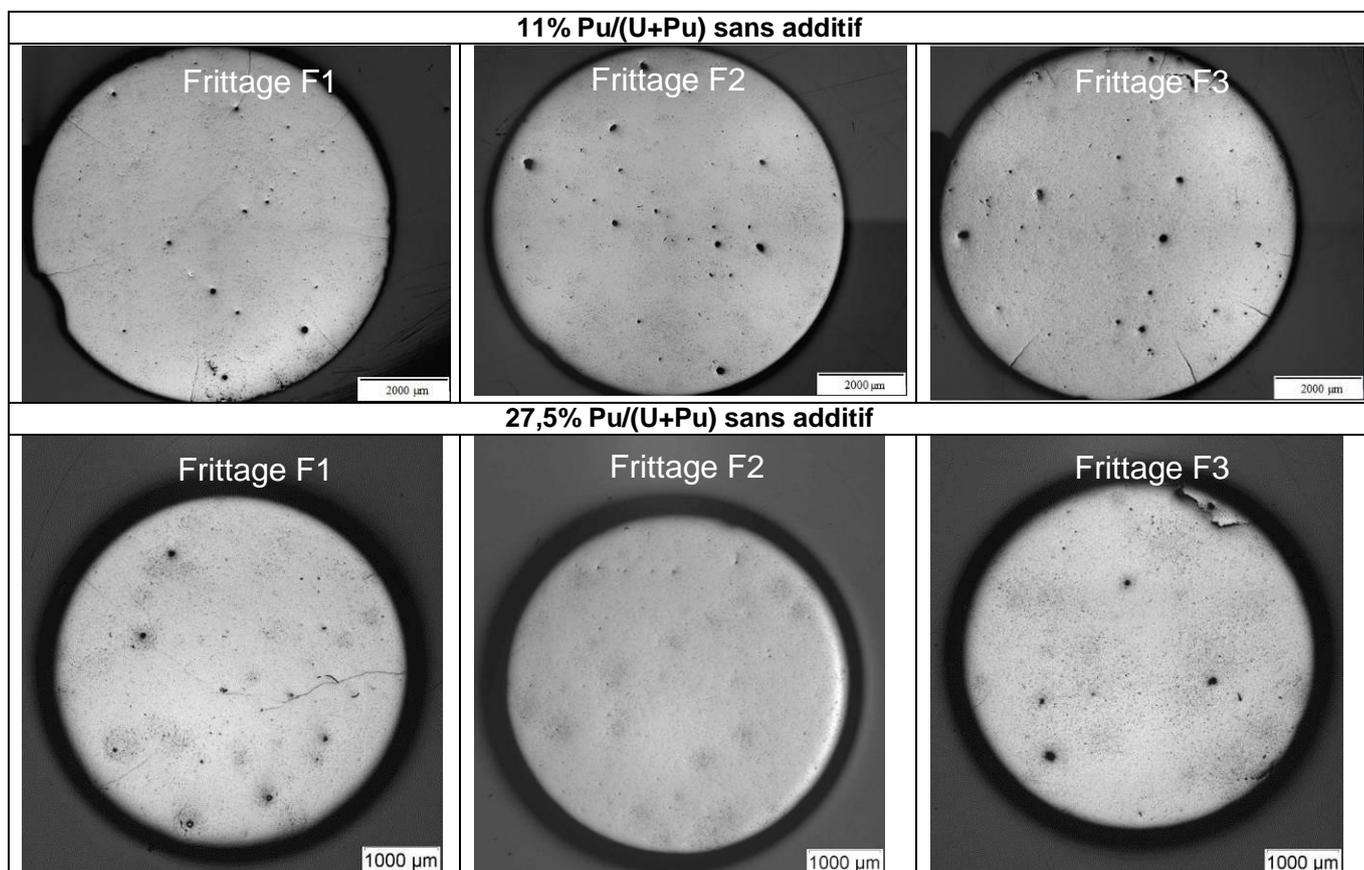
**Tableau 22 : Stœchiométries en oxygène mesurées par analyses thermogravimétriques. Microstructures à 11 et 27,5 %Pu/(U+Pu) sans additif et dopées à 3000 ppm Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Microstructures sans additif						
Teneur en plutonium y	0,11			0,275		
Conditions de frittage	F1	F2	F3	F1	F2	F3
Rapport O/M	1,994(5)	2,000(5)	2,000(5)	1,962(5)	1,996(5)	2,000(5)
Microstructures dopées à 3000 ppm Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						
Teneur en plutonium y	0,11			0,275		
Conditions de frittage	F1	F2	F3	F1	F2	F3
Rapport O/M	1,997(5)	2,000(5)	2,000(5)	1,978(5)	1,996(5)	2,000(5)

Compte tenu de l'incertitude expérimentale sur la mesure du rapport O/M, les microstructures à 11% Pu/(U+Pu) semblent stœchiométriques. Il ne faut néanmoins pas écarter la possibilité d'une légère sous-stœchiométrie à l'issue du frittage le plus réducteur (F1). L'oxyde mixte à 27,5 % Pu/(U+Pu) est, à l'issue des frittages réducteurs (F1) et (F2), sous-stœchiométrique. A l'issue du frittage le plus oxydant (F3), il est stœchiométrique. La sous-stœchiométrie est caractéristique de l'augmentation, sous conditions de frittage réductrices (F1 et F2), de la proportion de plutonium au degré d'oxydation +III. Cette augmentation de la teneur en Pu<sup>+III</sup> entraîne, pour des raisons d'électroneutralité, une augmentation de la concentration en lacunes d'oxygènes qui se traduit par une diminution du ratio O/M.

## 4.3. MACROGRAPHIES

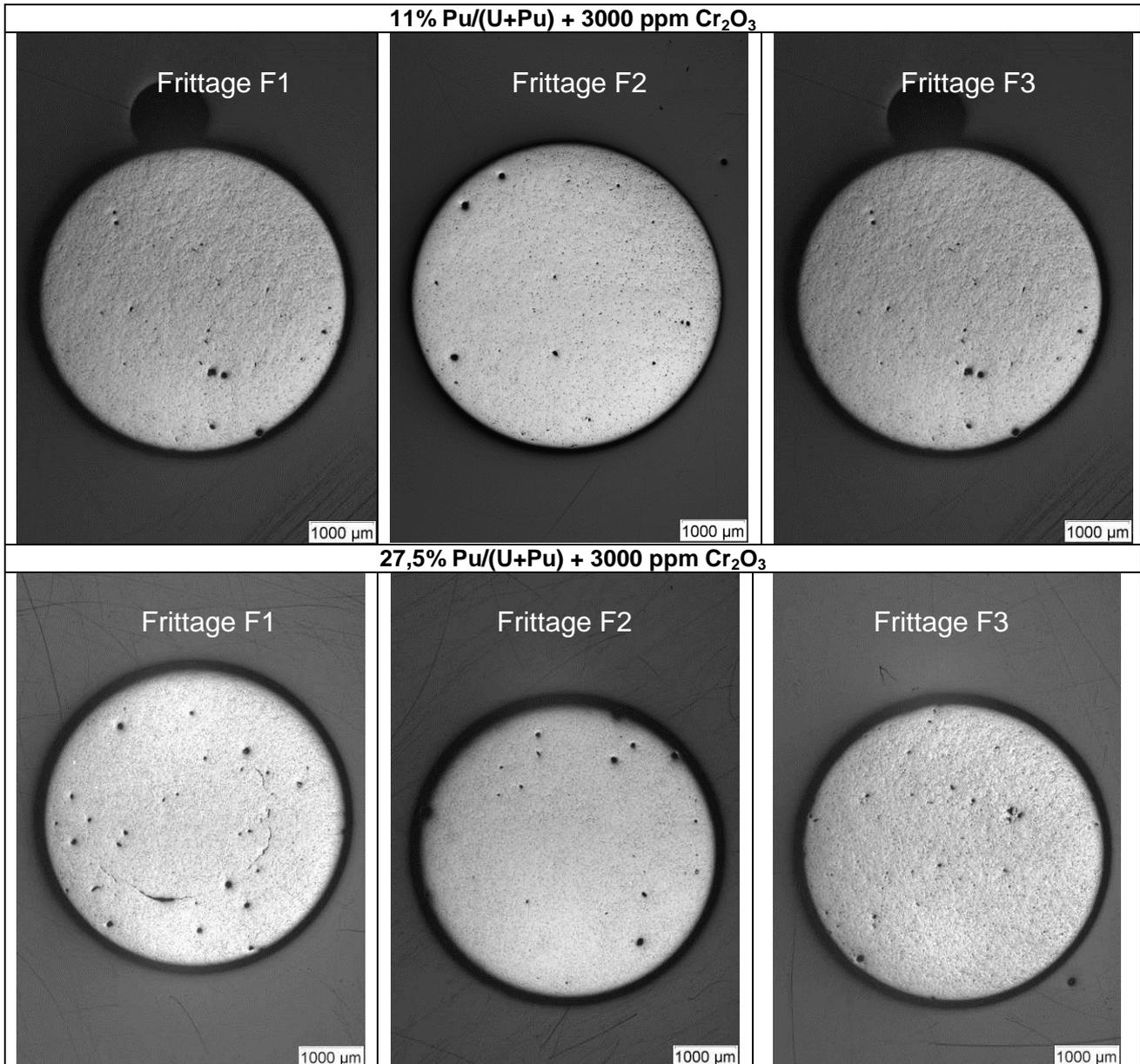
La Figure 59 présente les macrographies optiques de coupes transversales des pastilles à 11 et 27,5 %Pu/(U+Pu), sans additif, résultant des frittages F1 (1710°C, - 445 kJ.mol<sup>-1</sup>), F2 (1710°C, - 411 kJ.mol<sup>-1</sup>) et F3 (1720°C, - 366 kJ.mol<sup>-1</sup>). En raison d'une panne survenue brusquement sur la presse automatique, les pastilles à 11% Pu/(U+Pu) ont été pressées à la presse manuelle. L'utilisation de la presse manuelle peut engendrer la formation de fissures qui apparaissent perpendiculairement à la périphérie de la pastille.



**Figure 59 : Macrographies optiques des pastilles à 11 et 27,5 % Pu/(U+Pu) sans additif issues des frittages F1 (1720°C, - 445 kJ.mol<sup>-1</sup>), F2 (1710°C, - 401 kJ.mol<sup>-1</sup>) et F3 (1720°C, - 370 kJ.mol<sup>-1</sup>)**

Les pastilles de référence, fabriquées sans additif et issues du procédé de co-broyage direct sont denses et hétérogènes en terme de répartition de porosités. La caractérisation de ces microstructures au cours du chapitre IV, montrera qu'elles sont composées de « phases » plus ou moins riches en plutonium. Chaque « phase » pourrait avoir sa propre porosité.

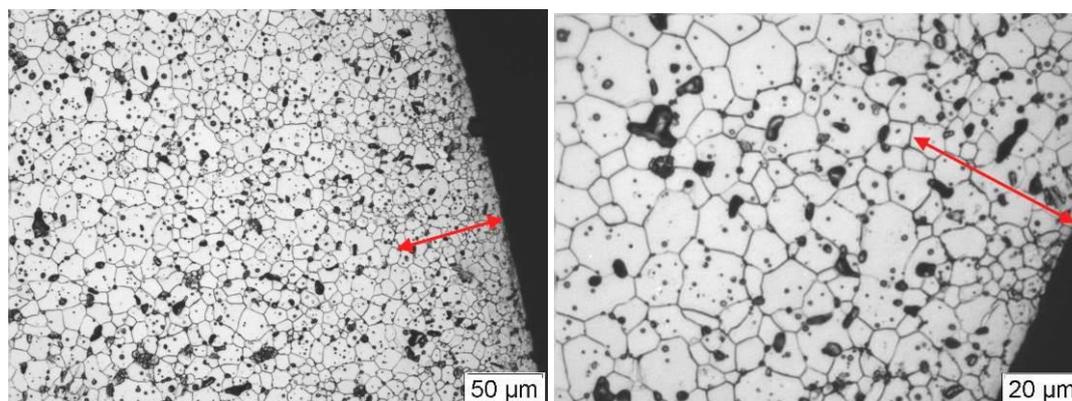
La Figure 60 présente les macrographies optiques de coupes transversales des pastilles à 11 et 27,5 %Pu/(U+Pu), dopées à 3000 ppm en Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, résultant des frittages F1 (1720°C, - 445 kJ.mol<sup>-1</sup>), F2 (1710°C, - 411 kJ.mol<sup>-1</sup>) et F3 (1720°C, - 366 kJ.mol<sup>-1</sup>).



**Figure 60 : Macrographies optiques des pastilles à 11 et 27,5 % Pu/(U+Pu) dopées à 3000 ppm en Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> issues des frittages F1 (1720°C, - 442 kJ.mol<sup>-1</sup>), F2 (1710°C, - 411 kJ.mol<sup>-1</sup>) et F3 (1720°C, - 366 kJ.mol<sup>-1</sup>)**

Les pastilles dopées à 3000 ppm Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, issues du procédé de co-broyage direct, sont denses et homogènes en termes de répartition de porosités. Pour toutes les conditions thermodynamiques de frittage, il est observé en périphérie des pastilles dopées, une « couronne » d'environ 70 microns dans laquelle les grains de la phase (U,Pu)O<sub>2</sub> sont de taille moyenne inférieure à celle du cœur (Figure 61). Cette diminution de la taille moyenne de grain en périphérie de pastille a également été observée au sein de pastilles de combustible UO<sub>2</sub> dopés au chrome [ILT08]. Elle est attribuée à une perte du chrome en périphérie de pastille par volatilisation de celui-ci, ce qui inhibe l'effet d'activateur de la croissance granulaire joué par le chrome. La volatilisation accrue en périphérie de pastille, du fait de la proximité avec la porosité ouverte,

a été confirmée par des mesures de concentration en chrome par microsonde qui indiquent la présence d'une zone de déplétion en chrome de 130  $\mu\text{m}$  en périphérie de pastille [CAR12].



**Figure 61 : Micrographie après attaque thermique, en périphérie d'une pastille dopée  $(\text{U}_{0,89}\text{Pu}_{0,11})\text{O}_2$  à 3000 ppm en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  : présence d'une « couronne », représentée par la flèche rouge, au sein de laquelle les grains sont de taille moyenne inférieure à celle du cœur de la pastille**

## 5. CONCLUSION

Pour répondre aux objectifs de thèse, des pastilles à différentes teneurs en Pu (11, 27,5 et 100% Pu/(U+Pu)) dopées au chrome et des références sans additif ont été fabriquées selon un procédé de co-broyage direct. Ce procédé a été choisi car il favorise l'obtention de microstructures homogènes en termes de répartition U-Pu, ce qui est impératif pour étudier la solubilité du chrome et s'assurer de la reproductibilité des mesures au sein d'une même pastille.

Les pastilles ont été frittées sous différentes atmosphères correspondant à la stabilité de différentes formes chimiques du chrome et dans un domaine de potentiel d'oxygène proche de celui mis en œuvre industriellement. L'ensemble des atmosphères de frittage permet d'obtenir des pastilles de densités hydrostatiques de l'ordre de 95%. L'atmosphère de frittage la plus oxydante (F3) permet l'obtention d'un produit stœchiométrique alors que l'atmosphère de frittage la plus réductrice (F1) mène à un produit sous-stœchiométrique.

Pour toutes les conditions thermodynamiques de frittage, il est observé en périphérie des pastilles dopées à 3000 ppm en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , une « couronne » d'environ 70 microns dans laquelle les grains de la phase  $(\text{U,Pu})\text{O}_2$  sont de taille moyenne inférieure à celle du cœur. Cette particularité des combustibles  $\text{UO}_2$  et  $(\text{U,Pu})\text{O}_2$  dopés au chrome [ILT08], [CAR12] est attribuée à une perte du chrome par volatilisation de celui-ci en périphérie de pastille.

Des pastilles à différentes teneurs en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sont disponibles (0, 500 et 3000 ppm). Les microstructures dopées à 3000 ppm en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  seront mises à profit pour les mesures de solubilité du chrome. Ces mesures, et le modèle de solubilité qui en découlent sont présentés dans le chapitre III de la thèse. Les microstructures dopés à 500 ppm en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  serviront à l'étude du degré d'oxydation et de l'environnement du chrome solubilisé dans la matrice  $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ . Cet axe est aussi présenté dans le chapitre III de la thèse. Enfin, la comparaison des microstructures de référence et de celles dopées au chrome permettra d'identifier des conditions optimales de frittage. Ce point fait l'objet du chapitre IV de la thèse.



# Chapitre III : Etude de la spéciation du Cr dans l'oxyde mixte (U<sub>1-y</sub>Pu<sub>y</sub>)O<sub>2-x</sub> : établissement d'un modèle de solubilité

## 1. OBJECTIFS DANS LE CONTEXTE DE L'ETUDE

A ce jour, les mécanismes d'action du chrome n'ont été étudiés que pour une atmosphère de frittage unique composée d'Ar + 5% H<sub>2</sub> + 850 vpm H<sub>2</sub>O [PIE07]. Cette atmosphère correspond à ~ 1700 °C, à la stabilité de la phase liquide CrO(l), sur le diagramme (T, PO<sub>2</sub>) du système Cr-O. Contrairement au système UO<sub>2</sub> dopé chrome, la formation de la phase liquide n'a jamais été mise en évidence au sein de la microstructure du combustible MOX. D'après Pieragnoli [PIE07], il se formerait d'abord la solution solide (U,Pu)O<sub>2</sub> où le chrome est solubilisé, puis lorsque le chrome atteint sa limite de solubilité, des précipités PuCrO<sub>3</sub> aux joints de grains. Ce composé est à l'origine de la diffusion exacerbée du plutonium car il correspond à la présence de plutonium au degré d'oxydation +III qui diffuse plus rapidement [MAT87] aux joints de grains que ne le fait Pu (+IV).

**Il est donc nécessaire de déterminer les conditions optimales d'obtention du précipité PuCrO<sub>3</sub> et donc la solubilité du chrome** en fonction des variables suivantes :

- **Conditions thermodynamiques** : température et pression partielle d'oxygène mises en œuvre au cours du frittage. Il s'agit, ici, de couvrir une gamme plus importante de conditions thermodynamiques en restant proches de celles mises en œuvre industriellement.
- **Teneur molaire en plutonium** dans la solution solide (U,Pu)O<sub>2</sub>. En effet, la solubilité du chrome et les conditions d'obtention du précipité PuCrO<sub>3</sub> varient selon la teneur en plutonium.

La détermination de la solubilité du chrome est, par ailleurs, une donnée essentielle pour la mise en œuvre industrielle des MOX dopés chrome puisque qu'elle conditionne la teneur initiale en chrome à ajouter lors du mélange des poudres. De plus, le chrome excédentaire (non solubilisé), est susceptible de se volatiliser puis de se condenser dans les parties froides des fours industriels.

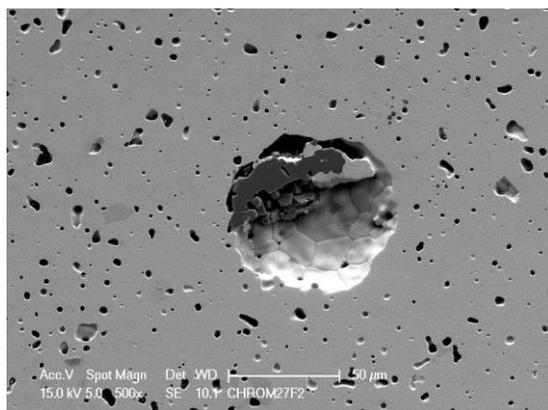
**Les données expérimentales acquises vont permettre, par la suite, de construire un modèle de solubilité du chrome.**

Ce chapitre s'organise de la manière suivante : dans un premier temps, les caractérisations des précipités sont présentées. Puis le chrome « en solution » est caractérisé. Pour les deux formes, précipitée et solubilisée du chrome, les analyses microsonde nous permettent de mesurer la concentration des éléments et la spectroscopie d'absorption des rayons X d'étudier le degré d'oxydation et l'environnement local du chrome. Enfin, à partir de la spéciation du chrome solubilisé et précipité, un modèle de solubilité du chrome dans l'oxyde mixte et le dioxyde de plutonium est proposé.

## 2. METHODOLOGIES

### 2.1. STœCHIOMETRIE DES PRECIPITES PAR MICROSONDE ELECTRONIQUE

L'analyse quantitative ponctuelle des précipités par microsonde électronique est complexe. Comme le montre la micrographie MEB (Figure 62), les précipités sont petits et peuvent être localisés dans des porosités. De plus, ils ne sont pas forcément denses et la surface d'analyse peut être rugueuse. Compte tenu de la taille de la poire d'interaction, de l'ordre du micromètre cube, une contribution de la matrice ne peut être exclue dans ces conditions. **Ainsi, les conditions requises pour une analyse quantitative ne sont pas réunies.**



**Figure 62 : Micrographie MEB d'un précipité observé en périphérie d'une porosité au sein de la microstructure d'un oxyde mixte à 27,5 % Pu**

**Afin de s'affranchir de ces inconvénients, un soin particulier a été apporté pour sélectionner de gros précipités, d'aspect homogène, denses et localisés loin des porosités.** Tout d'abord, les précipités sont repérés à partir des analyses céramographiques et des micrographies MEB. Puis, des cartographies X des éléments Pu, U, Cr et O, de surface 256x256 µm<sup>2</sup>, sont enregistrées dans ces zones. Les sur-intensités, qui apparaissent de couleur blanche sur la cartographie X en chrome, correspondent à des enrichissements en chrome et attestent de la présence de précipités. La correspondance avec les sur-intensités présentes sur les cartographies des éléments U, Pu et O permet d'identifier la composition élémentaire des précipités. Un spectre WDS est ensuite enregistré, il permet d'identifier l'ensemble des éléments présents au sein du précipité. Enfin, le titre massique des éléments présents est déterminé par pointés WDS.

Malgré tout, il est difficile d'obtenir une bonne valeur de "bouclage", qui représente la somme des teneurs massiques en cations et de la teneur massique en oxygène, théoriquement de 100%. Plusieurs raisons conduisent à abaisser cette valeur de bouclage :

- les conditions d'analyse choisies permettent de ne mesurer précisément que les éléments U, Pu et Cr. Dans ces conditions, le dosage de l'oxygène, élément léger, n'est pas optimisé.
- Aucun étalon d'oxyde de chrome n'est disponible. L'étalon utilisé est un chrome métallique.
- Un enrichissement en polluants métalliques, présents à l'état de trace, ne peut être écarté.
- Le volume des précipités n'est pas suffisant, leur densité n'est pas homogène.

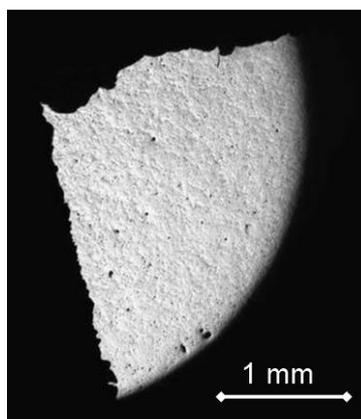
Ainsi, la stœchiométrie des précipités a été déduite des teneurs en cations, notamment celle du chrome. Sur la base de la stœchiométrie du précipité, une teneur massique en oxygène est calculée, ce qui permet de vérifier que le bouclage est proche de 100% et donc que la stœchiométrie proposée est la plus probable.

## 2.2. ANALYSES XAS

La **Spectroscopie d'Absorption des rayons X** est une technique de caractérisation permettant de sonder directement le chrome, présent en très faible quantité dans les échantillons, condition pour laquelle beaucoup d'autres techniques de caractérisations ne sont pas adaptées (DRX,...). Elle permet de caractériser **la forme chimique du chrome précipité mais également sa localisation dans la maille fluorine.**

### 2.2.1. Echantillons dédiés à l'analyse au seuil K du chrome

L'analyse au seuil K du chrome est effectuée en fluorescence sur un quart de disque de pastille d'épaisseur ~ 1 mm préalablement poli (Figure 47). Il s'agit d'une analyse en surface. Compte tenu de la taille du faisceau 500 x 500 µm<sup>2</sup>, l'ensemble des phases (précipitée et solubilisée) est détectée.



**Figure 63 : Macrographie optique d'un fragment de pastille dédié à l'analyse en fluorescence au seuil K du Cr**

Des fragments contenant 500 et 3000 ppm Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ont été étudiés :

- Pour la teneur de 3000 ppm en Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, les spectres XANES reflètent essentiellement la forme chimique du chrome précipité. Une contribution du chrome solubilisé est à considérer mais puisque la solubilité du chrome est faible comparativement à la teneur totale en chrome, son signal est plus faible que celui du chrome précipité.
- La teneur de 500 ppm Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (soit 340 ppm Cr) permet d'obtenir, à l'issue du frittage, une teneur résiduelle en Cr inférieure à sa solubilité dans (U,Pu)O<sub>2</sub>. En conséquence, les spectres devraient correspondre au chrome « en solution » dans la matrice.

## 2.2.2. Exploitation du XANES

L'exploitation d'un spectre XANES se fait par comparaison avec des spectres collectés sur des composés de référence pour lesquels le degré d'oxydation de l'élément sondé, ainsi que la structure cristallographique, sont connus. Dans le cas du chrome, en raison de son faible seuil énergétique K (5898 eV), son spectre XANES est particulièrement sensible au degré d'oxydation. Un spectre XANES au seuil K correspond à l'éjection d'un électron de la couche 1s vers la couche 4p. Suivant le nombre d'électrons présents dans les couches électroniques de valence, la densité électronique est modifiée provoquant ainsi un décalage de la position énergétique du seuil d'absorption fonction du degré d'oxydation de l'élément sondé. Comme observé Figure 64, l'oxydation du chrome décale la position de son seuil d'absorption vers les énergies plus élevées. Il est donc très aisé de différencier un signal de chrome métallique ( $\text{Cr}^0$ ) de celui d'un chrome au degré d'oxydation (+II) ou (+III). Les valeurs des seuils d'absorption pour ces différents états d'oxydation du chrome sont répertoriées dans le Tableau 23. Dans le cas des métaux de transition avec une couche 3d partiellement remplie, tel que le chrome, la présence d'une symétrie autour de l'élément provoque une hybridation des orbitales vides 4 p et 3d et une levée de dégénérescence par l'action du champ cristallin [MAR13]. Dans le cas d'une symétrie octaédrique distordue comme pour  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , ceci se traduit par la présence de deux pré-pics de faible intensité à  $5990,0 \pm 0,5$  eV et  $5993,0 \pm 0,5$  eV (encadré vert sur la Figure 64). Ces pré-pics sont liés aux transitions électroniques vers les orbitales  $T_{2g}$  et  $E_g$  créées par la levée de dégénérescence des niveaux 3d sous l'action du champ cristallin. Leur présence dans les spectres, est la démonstration que le chrome est lié à 6 ligands  $\text{O}^{2-}$  dans  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [MAR13].

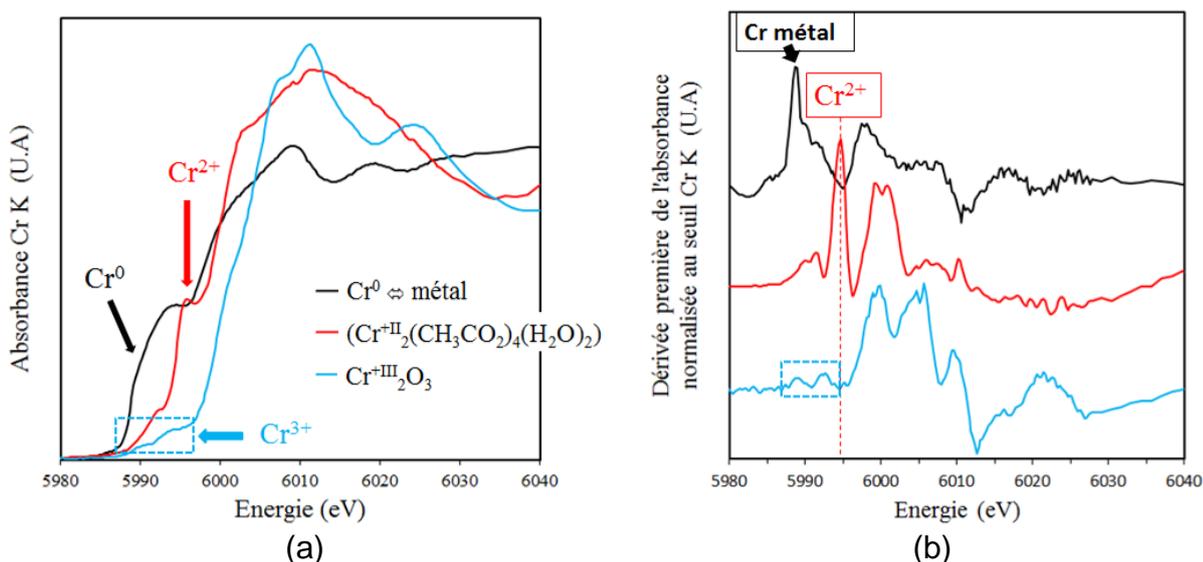


Figure 64 : Spectres XANES au seuil K du chrome (a) et leurs dérivées (b) collectés sur des composés de référence dont le chrome est au degré d'oxydation 0, +II et +III

D'après le diagramme de stabilité des phases du système Cr-O [TOK91, RIG13], présenté Figure 70, et compte tenu de l'existence du composé PuCrO<sub>3</sub> [PIE07], **les phases précipitées susceptibles d'être détectées par XAS au sein de la microstructure des échantillons de (U,Pu)O<sub>2</sub> saturés en chrome sont le chrome métallique (Cr<sup>0</sup>), le sesquioxyde de chrome (Cr<sup>3+</sup>), le PuCrO<sub>3</sub> (Cr<sup>3+</sup>), la phase liquide CrO (Cr<sup>2+</sup>) et le composé Cr<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Cr<sup>2+</sup>)(Cr<sup>3+</sup>)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>**. Les deux derniers composés sont uniquement stables à température élevée et on ne dispose d'aucun spectre XANES de ces composés. Cependant, comme le montre le spectre XANES du composé organique Cr<sup>2+</sup><sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O (Figure 64) la présence de chrome divalent pourra être facilement identifiée dans un spectre XANES de nos échantillons. Sa signature spectrale s'identifie par la présence d'un épaulement dans la montée de la raie blanche, qui se traduit par un pic centré à 5995,0 ± 0,5 eV dans la dérivée. Pour étudier le degré d'oxydation et l'environnement du chrome solubilisé dans l'oxyde mixte (U,Pu)O<sub>2</sub>, nous disposons d'une référence qui correspond au chrome « en solution » dans UO<sub>2</sub> [MAR08, MAR09, FRA10, MAR13]. Le spectre de cet échantillon, de nomenclature « CROX » dans ce mémoire, a été décrit dans le chapitre bibliographique, il est présenté Figure 65. Le chrome solubilisé dans la matrice UO<sub>2</sub> présente l'environnement caractéristique du Cr<sup>+III</sup>.

Une étude complète des spectres au seuil K du chrome [PAN04] a montré que le degré d'oxydation +III de cet élément est systématiquement associé à une symétrie octaédrique (6 oxygènes plus proches voisins) dans les oxydes. Le spectre XANES du Cr<sup>+III</sup> se caractérise par :

- un seuil d'absorption positionné aux alentours de 6000 eV,
- une raie blanche intense située entre 6005 et 6010 eV,
- la présence de pré-pics à ~ 5990 eV plus ou moins intenses selon la distorsion de l'octaèdre occupé par le chrome.

La Figure 65 rassemble l'ensemble des spectres de référence de cette étude au seuil K du chrome pour différents environnements octaédriques du Cr<sup>3+</sup>. On remarque, d'après la Figure 65, que l'environnement octaédrique du Cr<sup>3+</sup> varie selon les composés de référence. Ces variations d'environnement proviennent de distorsions (liaisons Cr-O variables) plus ou moins grandes selon la symétrie du site octaédrique occupé par le chrome. Le Tableau 23 rassemble les valeurs des seuils d'absorption de l'ensemble des composés de référence dont nous disposons.

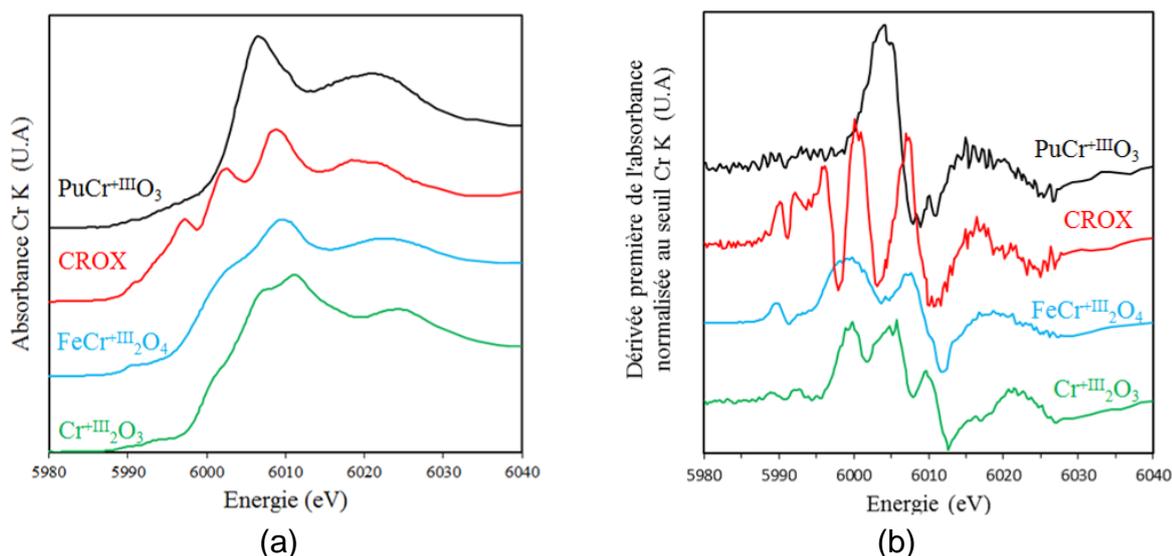


Figure 65 : Spectres XANES au seuil K du chrome (a) et leurs dérivées (b) collectés sur des références dont le chrome est au degré +III dans différents environnements octaédriques

Tableau 23 : Energie du seuil K d'absorption du chrome dans les différents composés de référence

Composé	E <sub>0</sub> (± 0,5 eV)
Cr <sup>0</sup> métal	5989,0
Cr <sup>2+</sup> <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	5995,0
Cr <sup>3+</sup> <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5999,0
Cr <sup>3+</sup> solubilisé dans UO <sub>2</sub>	6000,2
FeCr <sup>3+</sup> <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	6000,1
PuCr <sup>3+</sup> O <sub>3</sub>	6003,9

Les composés de référence Cr<sup>2+</sup><sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O et CROX, ont été collectés sur la ligne MARS du synchrotron SOLEIL, par Martin [MAR13]. Le composé de référence PuCrO<sub>3</sub> a été collecté par Pieragnoli [PIE07] sur la ligne BM20 du synchrotron ESRF. Les autres composés de référence présentés Figure 64 et Figure 65 ont été collectés sur la ligne ANKA. Le spectre de référence de la chromite provient de la collection Paris VI de minéraux (n°3666) et a été gracieusement prêté par D. Neuville et J.C Brouillard. Ce minéral de stœchiométrie Fe<sup>2+</sup>Cr<sup>3+</sup><sub>2</sub>O<sub>4</sub>, cristallise dans le groupe d'espace cubique Fd-3m et possède une structure spinelle.

### 2.2.3. Exploitation de l'EXAFS

L'exploitation du spectre EXAFS se fait par comparaison avec des spectres collectés sur des composés de référence dont la structure cristallographique est connue. La Figure 66 présente les oscillations EXAFS et leurs transformées de Fourier pour les composés de référence Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr, PuCrO<sub>3</sub> et Cr<sup>+III</sup> solubilisé dans UO<sub>2</sub>.

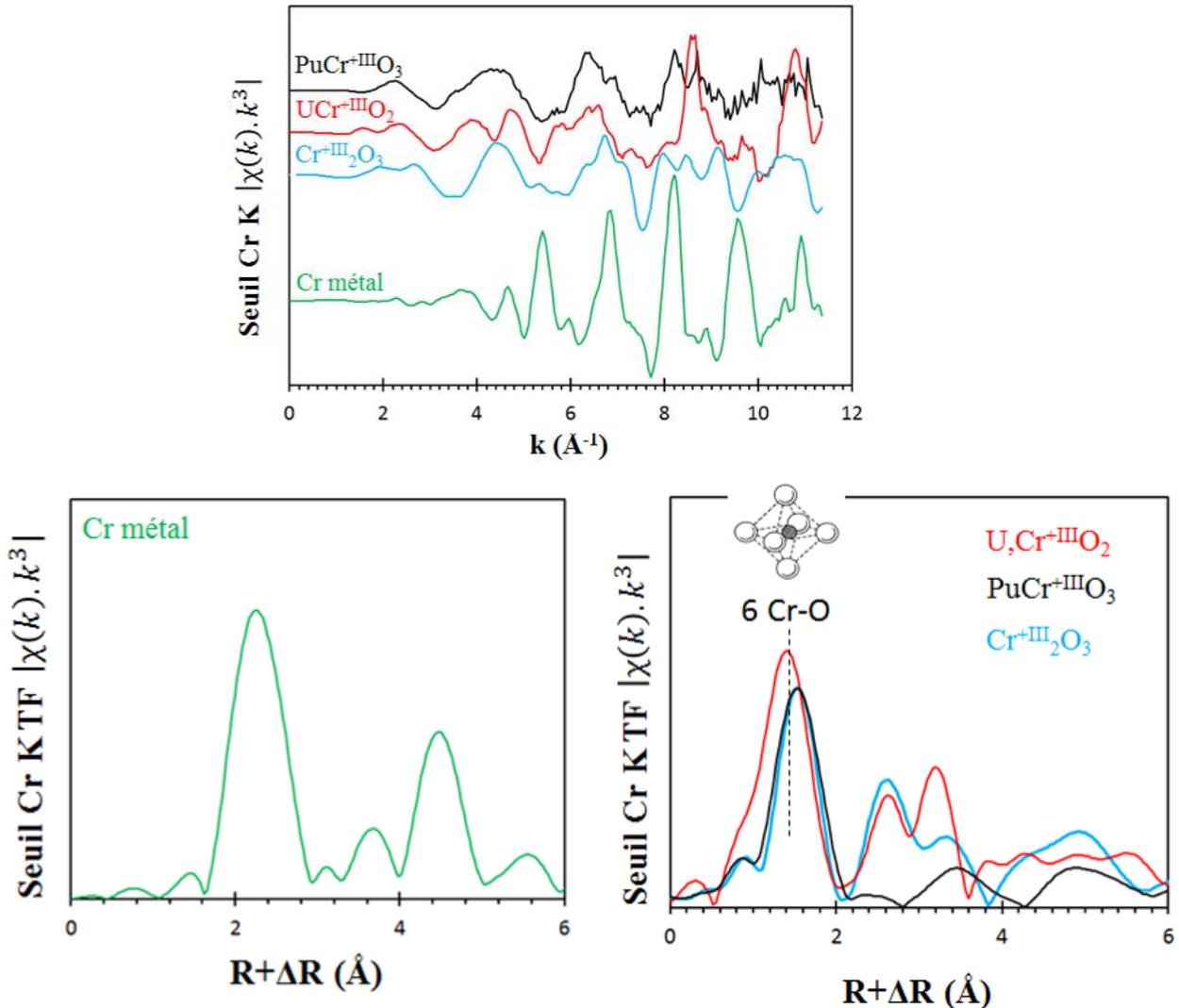


Figure 66 : Oscillations EXAFS (haut) et leurs transformées de Fourier (bas) des composés de référence Cr métal, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PuCrO<sub>3</sub> et Cr<sup>+III</sup> solubilisé dans UO<sub>2</sub>. Bornes de la transformée de Fourier  $3,5 \text{\AA}^{-1} \leq k \leq 11 \text{\AA}^{-1}$

Comme le montre la Figure 66, il est très aisé de différencier l'environnement du Cr au degré d'oxydation 0 et +III. La large sphère de coordination Cr-Cr, à 2,1  $\text{\AA}$  sur la transformée de Fourier, constitue la signature spectroscopique du chrome métallique. La sphère de coordination Cr-O à 1,5  $\text{\AA}$  sur la transformée de Fourier, est observée sur tous les composés au sein desquels le chrome est au degré d'oxydation +III. Comme attendu vis-à-vis du XANES, elle est caractéristique du Cr<sup>+III</sup> en symétrie octaédrique (entouré de six anions oxygènes).

### 2.2.4. Fractions de chrome précipité et solubilisé par analyses XANES

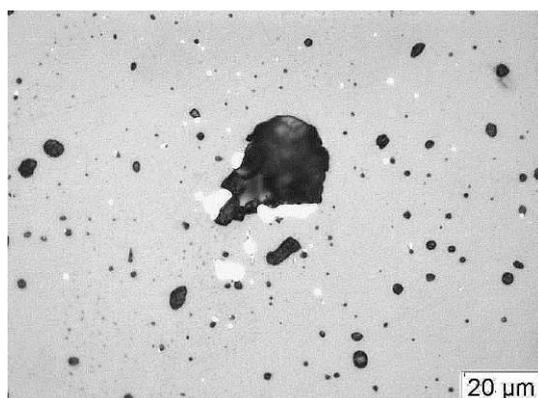
Les fractions de chrome précipité et solubilisé sont déterminées par combinaison linéaire des spectres XANES. Chacun de ces spectres doit correspondre à un échantillon « monophasé ». Le spectre de la phase solubilisée est obtenu à partir des fabrications à 500 ppm  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Les spectres des phases précipitées correspondent aux composés de référence. Cette méthode permet de déterminer l'ensemble des phases présentes.

Nous verrons dans le § 4.2.1 que la fabrication contenant 500 ppm en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et issue du frittage F1' comporte du Cr métallique. En conséquence, son spectre reflète la présence de plusieurs phases et ne permet pas de déterminer la composition des échantillons. La méthodologie d'ajustement des spectres est résumée dans le Tableau 24.

**Tableau 24 : Méthodologie d'ajustement des spectres des échantillons dopés à 3000 ppm  $\text{Cr}_2\text{O}_3$**

échantillon	Frittage	Spectre du Cr solubilisé	Spectres de phases précipitées disponibles
11 % Pu + 3000 ppm $\text{Cr}_2\text{O}_3$	le plus réducteur (F1)	11 % Pu +500 ppm $\text{Cr}_2\text{O}_3$ issu du frittage F2'	$\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ , $\text{Cr}(\text{s})$ , $\text{PuCrO}_3(\text{s})$ , $\text{FeCr}_2\text{O}_4(\text{s})$
	intermédiaire (F2)		
	le plus oxydant (F3)	11 % Pu +500 ppm $\text{Cr}_2\text{O}_3$ issu du frittage F3'	
27,5 % Pu + 3000 ppm $\text{Cr}_2\text{O}_3$	le plus réducteur (F1)	27 % Pu +500 ppm $\text{Cr}_2\text{O}_3$ issu du frittage F2'	
	intermédiaire (F2)		
	le plus oxydant (F3)	27 % Pu +500 ppm $\text{Cr}_2\text{O}_3$ issu du frittage F3'	

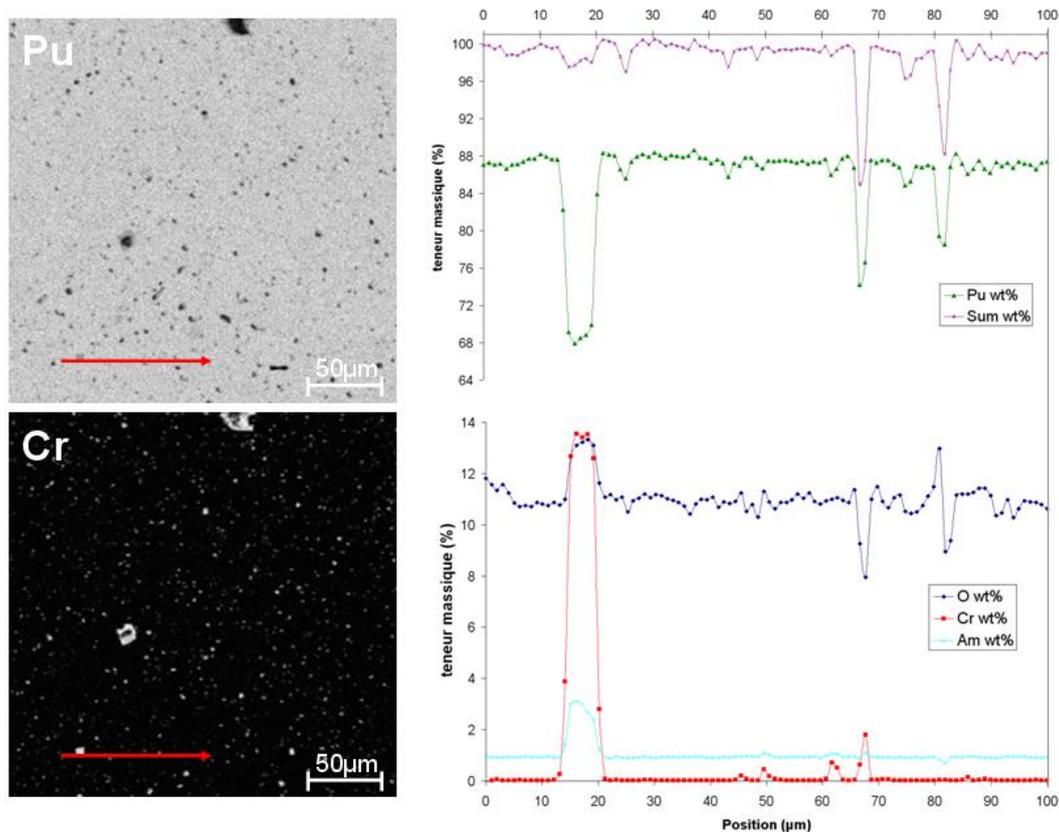
A partir des fractions des phases (%) et des valeurs de solubilité du chrome ( $\mu\text{g/g}$ ), il serait éventuellement possible de calculer une teneur résiduelle en chrome au sein des fragments de pastilles analysés. Cependant, l'incertitude sur cette valeur serait importante. De plus, les précipités de chrome ne sont pas répartis de manière homogène. Comme le montre la Figure 67, acquise sur un fragment de pastille frittée dans le domaine de stabilité du  $\text{Cr}(\text{s})$ , les précipités peuvent être regroupés autour d'une porosité. L'analyse de cette surface augmente considérablement la fraction de  $\text{Cr}(\text{s})$  qui n'est donc pas représentative de la pastille. C'est pourquoi la correspondance entre fractions de phase et teneur massique n'est pas fiable et n'est pas présentée. La détermination de la teneur résiduelle en chrome nécessite impérativement un dosage chimique à l'issue du frittage ou un suivi thermogravimétrique lors du cycle de frittage.



**Figure 67 : Micrographie optique montrant la répartition non homogène des précipités**

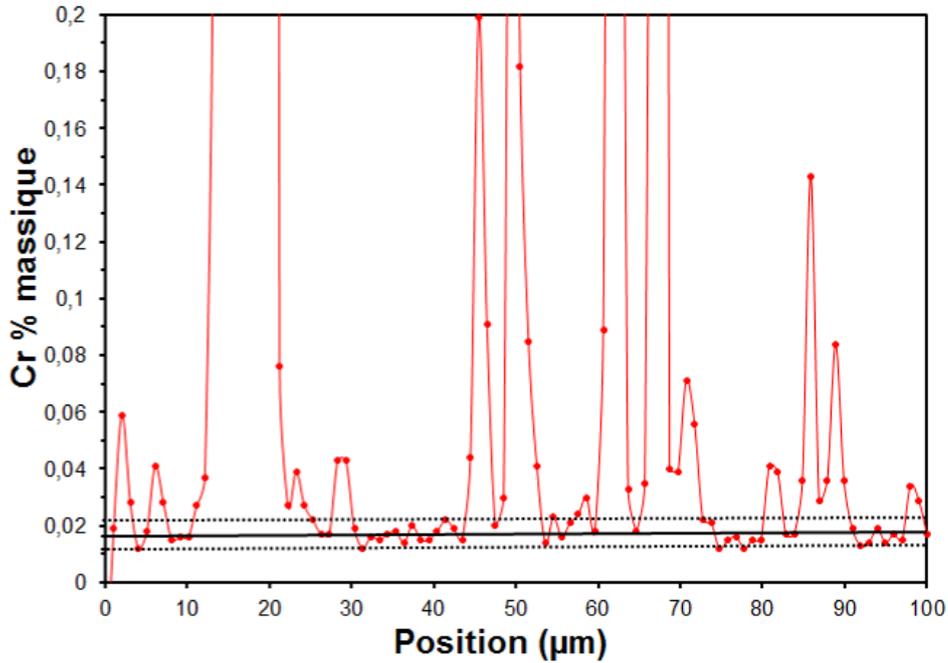
### 2.3. SOLUBILITE DU CHROME

Les mesures de solubilité du chrome ont été réalisées par microsonde électronique. La méthodologie de mesure est la suivante : à partir des cartographies X, qui ont permis de localiser et d'étudier la composition élémentaire des précipités, des profils quantitatifs ont été positionnés dans des zones correspondant à la matrice du matériau. Ces profils ont été acquis par pas de 1 $\mu$ m. Un exemple de positionnement d'un profil de 100 points sur un échantillon de PuO<sub>2-x</sub> ainsi que les concentrations des éléments Cr, O, Pu et Am associées au profil sont présentés Figure 68.



**Figure 68 : Profils de concentration des éléments Cr, Pu, O, U et Am selon la direction représentée sur la cartographie X des éléments Pu et Cr. Microstructure de PuO<sub>2-x</sub>**

La correspondance entre les cartographies X des éléments Pu et Cr permet de mettre en évidence que les sur-concentrations en chrome correspondent à la traversée de précipités. Pour évaluer la teneur en chrome solubilisée dans la matrice, les valeurs de sur-concentrations n'ont pas été prises en compte. La solubilité représente la valeur moyenne de la concentration en chrome des points restants et son incertitude est donnée par l'écart-type de la mesure. La Figure 69 présente la mesure de la solubilité du chrome dans l'échantillon de PuO<sub>2-x</sub> présenté en Figure 68.



**Figure 69 :** (—) Profil de solubilité du chrome dans un échantillon de « PuO<sub>2-x</sub> ». Le trait plein (—) représente la valeur moyenne de solubilité et les lignes en traits discontinus (····) représentent l'écart-type de la valeur de solubilité

La solubilité du chrome représente donc la teneur massique maximale en chrome dissous au sein de la matrice de l'oxyde mixte ou du dioxyde de plutonium, à T et P<sub>O<sub>2</sub></sub> données. Cette valeur de solubilité du Cr dépend des conditions thermodynamiques de frittage mais également de la teneur massique en plutonium.

### 3. CARACTERISATION DES PRECIPITES EN FONCTION DE LA TENEUR PU ET DE L'ATMOSPHERE DE FRITTAGE

Par souci de clarté, la Figure 70 rappelle les 3 conditions thermodynamiques de frittage des oxydes mixtes saturés en chrome. Elles sont positionnées sur le diagramme de stabilité des phases du système Cr-O, qui est le seul diagramme disponible dans la littérature [TOK91], [RIG13] et valable dans les conditions de frittage de céramiques nucléaires.

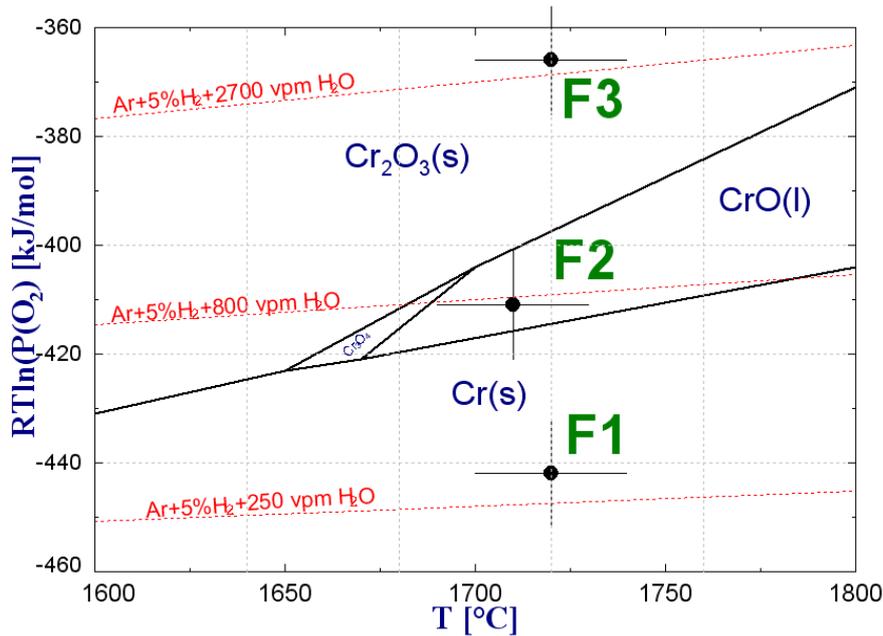


Figure 70 : conditions thermodynamiques de palier isotherme positionnées sur le diagramme Cr-O et mises en œuvre pour les oxydes mixtes  $(U_{1-y}Pu_y)O_{2-x}$  avec  $y = 0,11$  ;  $0,275$  et  $1$  dopés à 3000 ppm  $Cr_2O_3$

Les conditions thermodynamiques les plus réductrices (F1) correspondent à la stabilité de la phase métallique  $Cr(s)$ . Les conditions intermédiaires (F2) correspondent à la stabilité, à haute température, de la phase liquide  $CrO(l)$ . Rappelons que les études précédentes sur le MOX dopé chrome [DUB03a], [DUB03b], [PIE07], ont été réalisées dans les conditions (F2) et avaient permis l'obtention du précipité  $PuCrO_3$ . La formation de la phase liquide  $CrO$  n'a jamais été mise en évidence. Les conditions thermodynamiques les plus oxydantes (F3) correspondent à la stabilité du sesquioxyde de chrome  $Cr_2O_3$ .

### 3.1. OXYDE MIXTE (U<sub>0,89</sub>Pu<sub>0,11</sub>)O<sub>2-x</sub> DOPE A 3000 PPM Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

---

#### 3.1.1. Aspect des précipités

Les Figures 71, 72 et 73 présentent des micrographies optiques et MEB des précipités observés au sein de la microstructure de l'oxyde mixte (U<sub>0,89</sub>Pu<sub>0,11</sub>)O<sub>2-x</sub> résultant respectivement des frittages le plus réducteur (F1), intermédiaire (F2) et le plus oxydant (F3). L'aspect des précipités dépend de l'atmosphère de frittage. Leur répartition au sein de la microstructure n'est pas homogène : il existe des zones à plus forte concentration en précipités.

À l'issue du frittage le plus réducteur (F1), la totalité des précipités, entourés en vert, apparaissent sphériques, d'aspect brillant en micrographie optique (Figure 71.a) et leur taille est de l'ordre d'une dizaine de micromètres.

Au terme du frittage intermédiaire (F2), les précipités, entourés en bleu sur la Figure 72, apparaissent d'aspect hétérogène sur la micrographie optique (Figure 72.a) et sur la micrographie MEB (Figure 72.b). Leur taille est de l'ordre d'une dizaine de micromètres.

Dans le cas du frittage le plus oxydant (F3), les précipités, entourés en bleu sur la Figure 73, apparaissent clairs et leur taille est de l'ordre du micromètre. Les précipités sont nettement plus petits que ceux observés à l'issue des frittages F1 et F2 et semblent répartis de façon plus homogène.

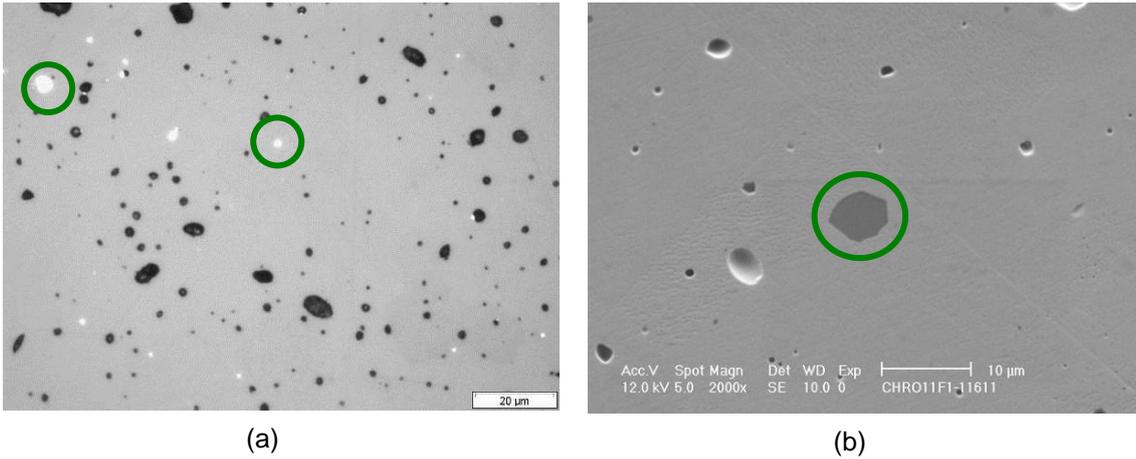


Figure 71 : Mise en évidence de la présence de précipités au sein de l'oxyde mixte (U<sub>0,89</sub>Pu<sub>0,11</sub>)O<sub>2-x</sub> résultant du frittage le plus réducteur F1. Micrographies de surfaces polies (a) optique (b) MEB en mode électrons secondaires

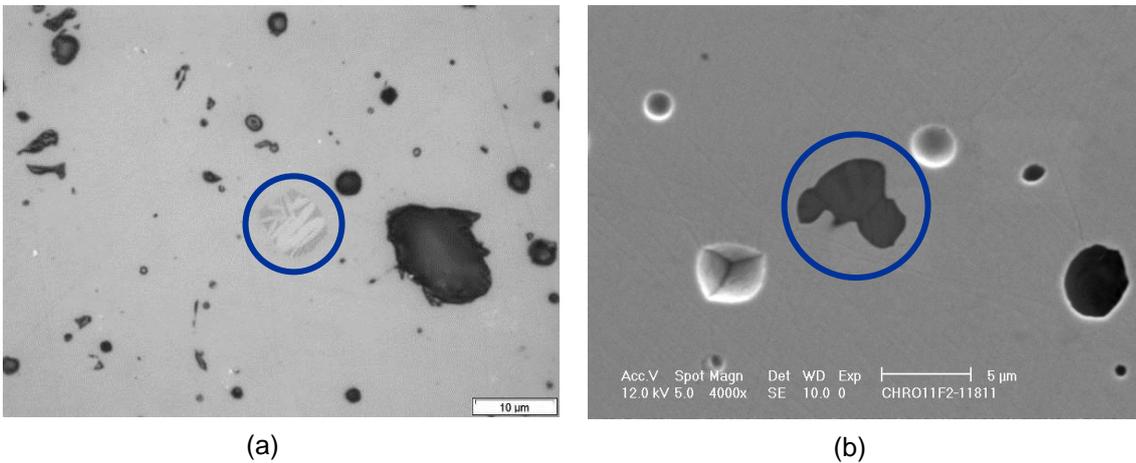


Figure 72 : Mise en évidence de la présence de précipités au sein de l'oxyde mixte (U<sub>0,89</sub>Pu<sub>0,11</sub>)O<sub>2-x</sub> résultant du frittage intermédiaire F2. Micrographies de surfaces polies (a) optique (b) MEB en mode électrons secondaires

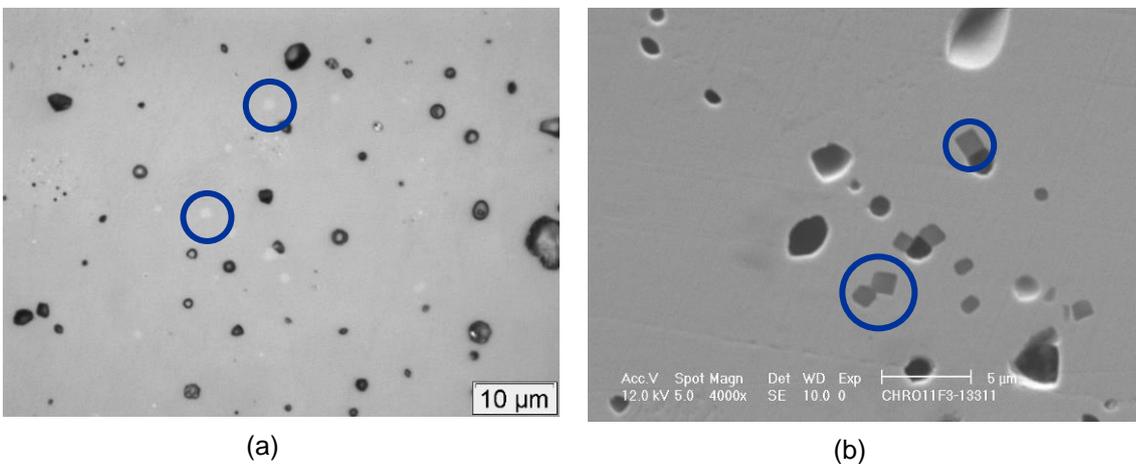


Figure 73 : Mise en évidence de la présence de précipités fins au sein de l'oxyde mixte (U<sub>0,89</sub>Pu<sub>0,11</sub>)O<sub>2-x</sub> résultant du frittage le plus oxydant F3. Micrographies de surfaces polies (a)

optique (b) MEB en mode électrons secondaires

3.1.2. Composition élémentaire des précipités

À l'issue du frittage le plus réducteur (F1), la quasi-totalité des sur-intensités en chrome est associée à une absence de signal en Pu, en U et en O (cercles verts sur la Figure 74). Ainsi, la majorité des précipités contient uniquement du chrome et ne contient pas d'oxygène, pas de plutonium, ni d'uranium. Il s'agit donc de précipités métalliques de chrome. Ces précipités correspondent aux précipités brillants observés par microscopie optique (cf. Figure 71.a). En plus de ces précipités, des précipités micrométriques riches en chrome et contenant également du plutonium et de l'oxygène ont été détectés (cercles rouges sur la Figure 74). Il s'agit probablement de précipités de stœchiométrie PuCrO<sub>3</sub>.

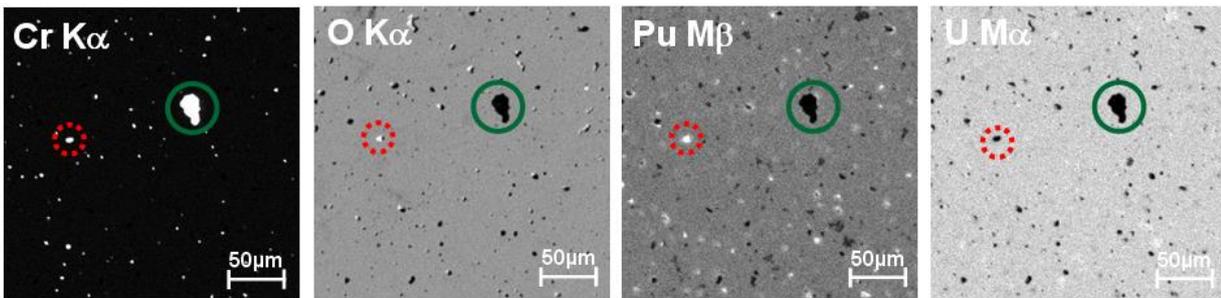


Figure 74 : Cartographies X de 256 x 256 µm<sup>2</sup>, des éléments Cr, O, Pu et U, acquises au cœur de l'échantillon de (U<sub>0,89</sub>Pu<sub>0,11</sub>)O<sub>2-x</sub> issu du frittage le plus réducteur (F1). Composition élémentaire des précipités **○** : Pu + Cr + O, **●** : Cr

En raison de la taille micrométrique des précipités contenant du plutonium, du chrome et de l'oxygène, il n'a pas été possible de réaliser d'analyses ponctuelles quantitatives permettant de déterminer leur composition. Les analyses ponctuelles ont été réalisées au sein d'un « gros » précipité métallique (d'aspect brillant). Les résultats des analyses quantitatives sont présentés Tableau 25.

Tableau 25 : Analyse quantitative d'un précipité métallique présent au sein de l'oxyde mixte (U<sub>0,89</sub>Pu<sub>0,11</sub>)O<sub>2-x</sub> dopé à 3000 ppm Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et issu du frittage le plus réducteur (F1)

Frittage F1 (10 points)				
mesure élémentaire (% massiques)	Cr	Fe	Ni	somme
	84,2 ± 0,4	12,7 ± 0,3	2,1 ± 0,2	99,0 ± 0,4
Stœchiométrie	Cr <sub>0,86</sub> Fe <sub>0,12</sub> Ni <sub>0,02</sub>			

Le précipité métallique de la microstructure issue du frittage le plus réducteur (F1) contient du chrome à hauteur de 84,2 ± 0,4 % en masse. Les éléments fer et nickel sont également détectés à hauteur d'environ 13 et 2 % en masse respectivement. Les écart-types des mesures sont très faibles ce qui montre que la composition est relativement homogène et laisse penser à une solution solide du système Cr-Fe-Ni. La stœchiométrie proposée pour ce précipité est la suivante : Cr<sub>0,86</sub>Fe<sub>0,12</sub>Ni<sub>0,02</sub>. La présence d'impuretés au sein des précipités métalliques de chrome suggère qu'elles sont majoritairement piégées dans les précipités de chrome métallique, préférentiellement à la matrice. En effet, la solubilité du fer dans (U,Pu)O<sub>2</sub> est bien plus faible que celle du chrome. Ces impuretés métalliques proviennent des poudres et des étapes de fabrication.

Le frittage intermédiaire (F2), conduit à ce que la quasi-totalité des sur-intensités en chrome est associée à des sur-intensités en oxygène (cercles bleus sur la Figure 75). On note par ailleurs une absence de signal en Pu et en U. Ainsi, la majorité des précipités contient du chrome et de l'oxygène. Il s'agit donc probablement de précipités d'oxyde de chrome de stœchiométrie Cr<sub>x</sub>O<sub>y</sub>. Ces précipités correspondent aux précipités d'aspect hétérogènes observés par microscopie optique (cf. Figure 72.a). En plus de ces précipités, il a été détecté des précipités micrométriques riches en chrome et contenant également du plutonium et de l'oxygène (cercles rouges sur la Figure 75) Il s'agit probablement de précipités de stœchiométrie PuCrO<sub>3</sub>.

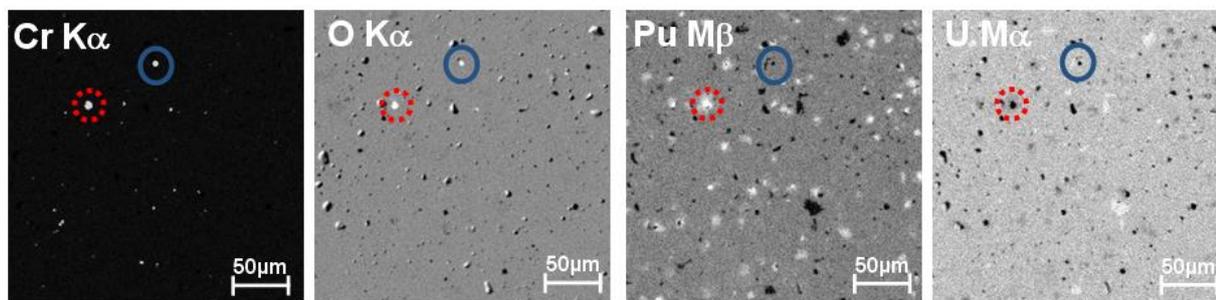


Figure 75 : Cartographies X de surface 256 x 256 µm<sup>2</sup>, des éléments Cr, O, Pu et U, acquises au cœur de l'échantillon de (U<sub>0,89</sub>Pu<sub>0,11</sub>)O<sub>2-x</sub> résultant du frittage intermédiaire F2. Composition élémentaire des précipités **○** : Pu + Cr + O, **●** : Cr + O

En raison de la taille micrométrique des précipités contenant du plutonium, du chrome et de l'oxygène, il n'a pas été possible de réaliser d'analyses ponctuelles sur ces précipités. Les analyses ponctuelles ont été réalisées au sein d'un « gros » précipité d'aspect hétérogène (cf. Figure 72). Les résultats des analyses quantitatives sont consignés dans le Tableau 26.

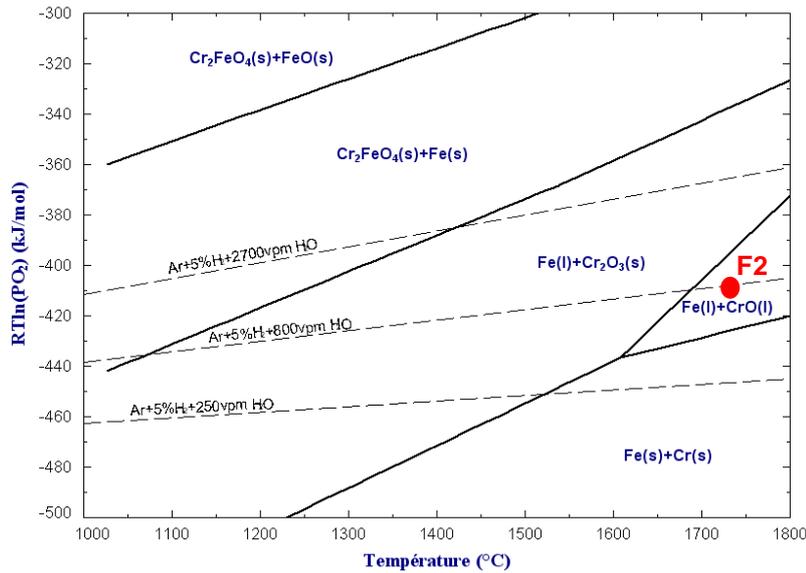
Tableau 26 : Analyse quantitative d'un précipité présent au sein de l'oxyde mixte (U<sub>0,89</sub>Pu<sub>0,11</sub>)O<sub>2-x</sub> dopé à 3000 ppm Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et issu du frittage intermédiaire (F2)

Frittage F2 (23 points)				
mesure élémentaire (% massiques)	O <sub>calculé</sub>	Cr	Fe	somme
	30,4 ± 1,3	63,0 ± 1,9	3,2 ± 0,8	96,6 ± 4,0
Stœchiométrie	(Fe <sub>0,05</sub> Cr <sub>0,95</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			

Le précipité contient du chrome à hauteur de 63 ± 2 % en masse et du fer à hauteur de 3,2 ± 0,8 % en masse. La teneur en chrome est inférieure à celle théoriquement présente dans le sesquioxyde de chrome (68 % massique). Bien que l'aspect hétérogène du précipité suggère la présence d'un gradient de composition cationique comme rapporté par Kapture *et al.* [KAP10], dans le cas de pastilles de minerai de chromite, l'acquisition de spectres et pointés WDS à différentes positions dans le précipité indique que la composition du précipité est globalement homogène, à savoir des contributions dues au chrome, au fer et à l'oxygène. Il s'agit donc d'une solution solide ou d'un composé défini, à base de chrome de fer et d'oxygène.

La présence de fer dans ces précipités nous a conduit à nous intéresser au système Fe-Cr-O, présenté Figure 76. Il met en évidence l'existence d'un composé défini, FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> de structure spinelle (chromite). Son domaine de stabilité est proche des conditions thermodynamiques mises en œuvre dans cette étude

et montre que la phase pourrait éventuellement se former au cours du refroidissement lors du cycle thermique de frittage. Cependant, la composition atomique globale ne correspond pas à la composition de la chromite (qui, théoriquement, contient 25 % en masse de Fer et 46 % en masse de Cr). La présence d'un oxyde tel que  $Fe_{(3-x)}Cr_xO_4$ , identifié lors de l'oxydation des aciers inoxydables [HOC81] n'apparaît pas plus vraisemblable (si l'on applique cette stœchiométrie en oxygène à la composition du précipité d'aspect hétérogène, x est alors égal à 2,86 au lieu d'être compris entre 0 et 2). Il s'agit donc certainement d'une solution solide de type  $(Cr,Fe)_2O_3$  dont l'existence a été mise en évidence par Hochmann [HOC81]. Cette stœchiométrie permet de proposer un bouclage de la mesure à 96,6%. Cette solution solide n'apparaît pas sur le diagramme Fe-Cr-O, proposé Figure 76, car les bases de données utilisées (SGPS-SGTE et ELEM avec le logiciel Fact-Sage) ne comportent que des données sur les composés définis.



**Figure 76 : Diagramme de stabilité des phases du système Fe-Cr-O obtenu pour  $Fe/(Fe+Cr) = 0,05$  avec le logiciel FactSage (version 6.2) en utilisant les bases de données SGPS-SGTE et ELEM Factsage elements, tout en intégrant la phase CrO(l). Les solutions solides ne sont cependant pas intégrées dans les bases de données utilisées mais uniquement les composés définis**

Dans le cas du frittage le plus oxydant (F3), la totalité des sur-intensités en chrome est associée à des sur-intensités en oxygène et par une absence de signal en Pu et en U (cercles bleus sur la Figure 77). Ainsi, la totalité des précipités contient du chrome et de l'oxygène. Il s'agit donc de précipités d'oxyde de chrome de stœchiométrie CrO<sub>y</sub>. Au sein de cette microstructure, aucun précipité contenant du plutonium n'a été détecté, et ce malgré le nombre important de cartographies enregistrées.

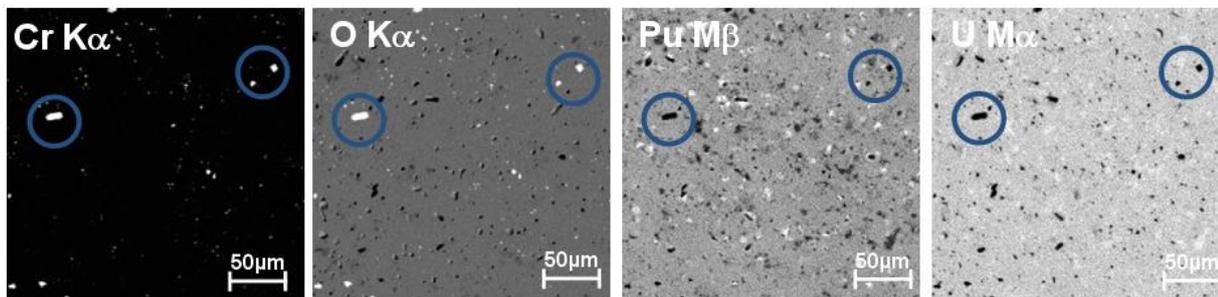


Figure 77 : Cartographies X de surface 256 x 256 μm<sup>2</sup>, des éléments Cr, O, Pu et U, acquises au cœur de l'échantillon de (U<sub>0,89</sub>Pu<sub>0,11</sub>)O<sub>2-x</sub> résultant du frittage le plus oxydant (F3). Composition élémentaire des précipités O : Cr + O

Les résultats des analyses quantitatives effectuées au sein d'un de ces précipités sont rassemblés dans le Tableau 27.

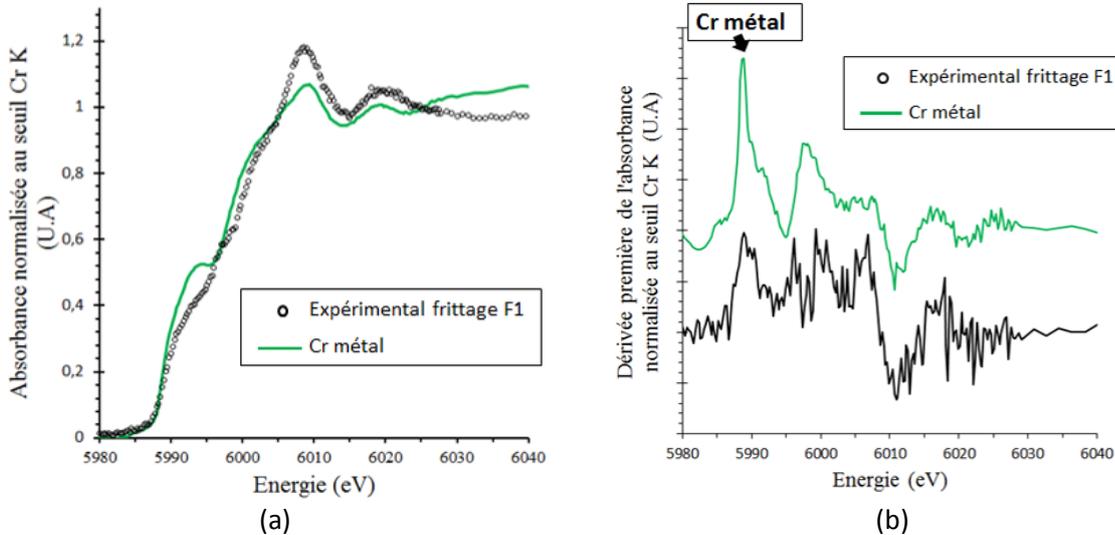
Tableau 27 : Analyse quantitative d'un précipité présent au sein de l'oxyde mixte (U<sub>0,89</sub>Pu<sub>0,11</sub>)O<sub>2-x</sub> dopé à 3000 ppm Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et issu du frittage le plus oxydant (F3)

Frittage F3 (5 points)				
mesure élémentaire (% massiques)	O <sub>calculé</sub>	Cr	Fe	somme
	30,1 ± 1,0	65,2 ± 2,0	0,04 ± 0,03	95,3 ± 3,0
Stœchiométrie	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			

Le précipité clair de la microstructure issue du frittage le plus oxydant (F3) contient du chrome à hauteur de 65 ± 2 % en masse, la seule impureté détectée est le fer et sa présence, à l'état de trace, peut être négligée. La teneur en chrome correspond à celle du sesquioxyde de chrome (68 % en masse). Il s'agit donc d'un précipité de stœchiométrie Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La teneur en oxygène, calculée à partir de la teneur en chrome et en supposant que la stœchiométrie du précipité est du type Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, permet de proposer un bouclage de la mesure à 95,3%.

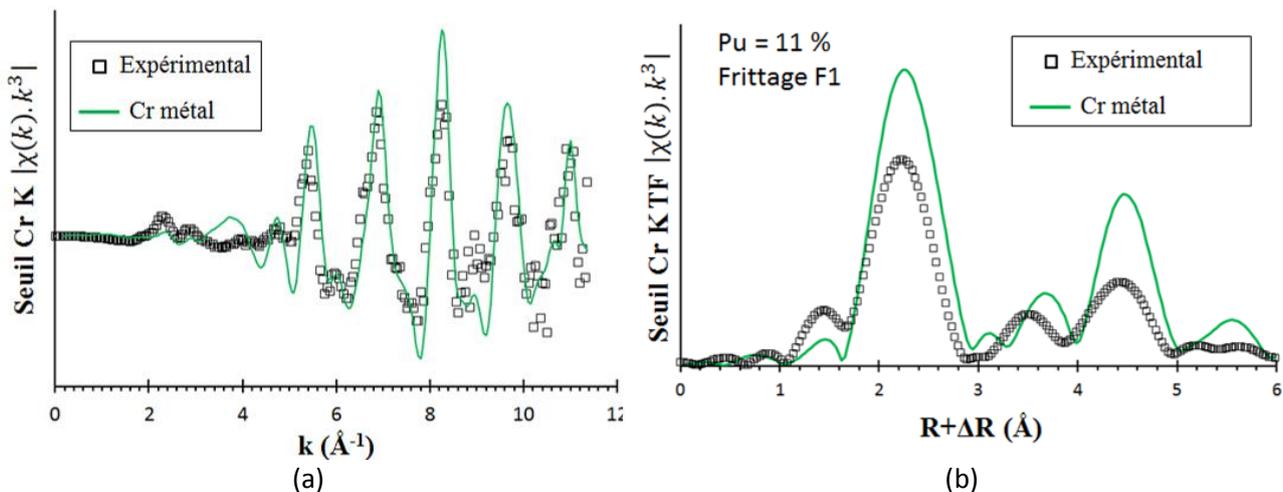
### 3.1.3. Degré d'oxydation et environnement du chrome

La Figure 78 présente le spectre XANES au seuil K du chrome et sa dérivée collectés sur l'oxyde mixte (U<sub>0,89</sub>Pu<sub>0,11</sub>)O<sub>2-x</sub> dopé à 3000 ppm Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et issu du frittage le plus réducteur (F1).



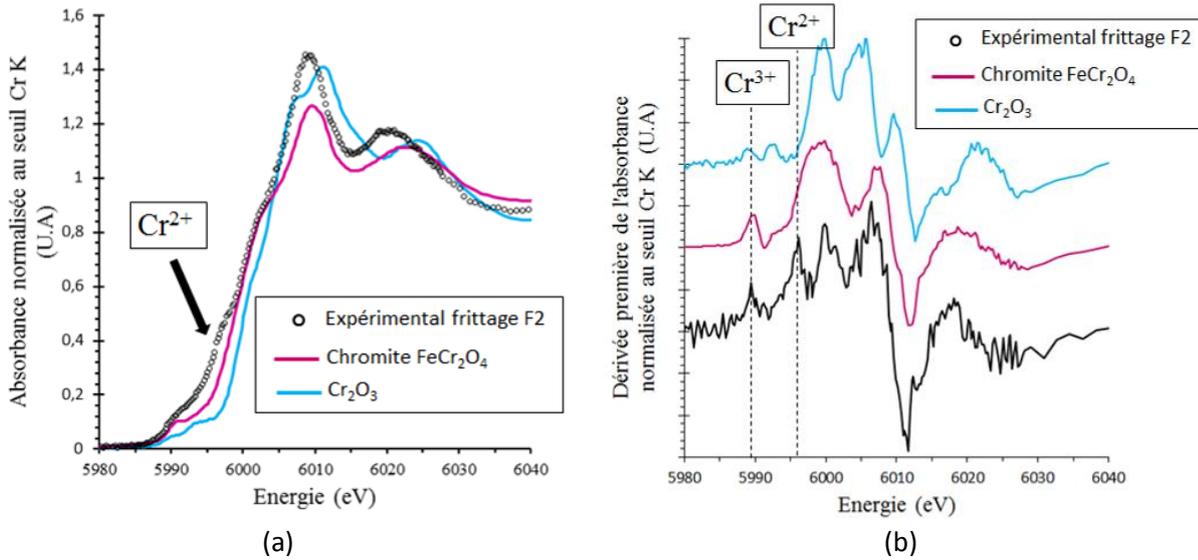
**Figure 78 :** Comparaison des Spectres XANES (a) et de leurs dérivées (b) collectés sur l'oxyde mixte (U<sub>0,89</sub>Pu<sub>0,11</sub>)O<sub>2-x</sub> dopé à 3000 ppm Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> issu du frittage le plus réducteur (F1) et le Cr métallique

Le spectre de l'échantillon issu du frittage le plus réducteur (F1), présenté Figure 78, possède des caractéristiques propres à la présence de chrome métallique. Ces caractéristiques sont la position du seuil d'absorption, qui se traduit par un pic centré à  $5990,0 \pm 0,5$  eV dans la dérivée, mais également une absorbance relativement constante entre 6030 et 6040 eV. La position de la raie blanche indique une contribution de Cr au degré d'oxydation +III qui, comme nous le verrons par la suite, provient du chrome solubilisé. Bien que des pics semblent apparaître sur la dérivée du spectre, leurs intensités sont du même ordre de grandeur que le bruit. Le spectre EXFAS et sa transformée de Fourier, présentés Figure 79, confirment la forte contribution de Cr métal précipité.



**Figure 79 :** Oscillations EXAFS (a) et leurs transformées de Fourier pour  $3,5 \leq k \leq 11$  Å<sup>-1</sup> (b) collectées sur l'oxyde mixte (U<sub>0,89</sub>Pu<sub>0,11</sub>)O<sub>2-x</sub> dopé à 3000 ppm Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> issu du frittage le plus réducteur (F1) et de la référence de Cr métallique

La Figure 80 présente le spectre XANES au seuil K du chrome et sa dérivée collectés sur l'oxyde mixte (U<sub>0,89</sub>Pu<sub>0,11</sub>)O<sub>2-x</sub> dopé à 3000 ppm Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et issu du frittage intermédiaire (F2).



**Figure 80 :** Comparaison des spectres XANES (a) et de leurs dérivées (b) collectés sur l'oxyde mixte (U<sub>0,89</sub>Pu<sub>0,11</sub>)O<sub>2-x</sub> dopé à 3000 ppm Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> issu du frittage intermédiaire (F2) et les composés Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Comme le montre la Figure 80, la comparaison du spectre expérimental avec le spectre collecté sur Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> indique que l'environnement du chrome dans les précipités est modifié par rapport à celui-ci. Le spectre de référence le plus similaire à l'échantillon issu du frittage intermédiaire (F2) est celui de la chromite FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ainsi, en comparaison avec Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la structure locale du chrome dans les précipités est modifiée avec le passage d'une structure hexagonale à une structure cubique. La similitude avec le spectre de la chromite ne signifie cependant pas que les précipités sont de stœchiométrie FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. La teneur en Cr mesurée par microsonde indique d'ailleurs que la stœchiométrie du précipité est proche de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La différence la plus notable entre le spectre de l'échantillon et celui de la chromite est la présence d'un épaulement dans la montée de la raie blanche clairement observable sur la dérivée avec un pic centré sur 5996,2 ± 0,5 eV. Cet épaulement a été observé dans le cadre de l'étude du dioxyde d'uranium dopé au chrome [MAR13] et constitue la signature spectroscopique du chrome divalent dans les précipités. Comme précisé par l'auteur, la position de ce pic dans la dérivée est décalée de 1,2 eV vers les énergies plus élevées par rapport au signal du Cr<sup>2+</sup> observé à 5995 ± 0,5 eV pour un acétate de chrome divalent (Figure 64). Cela vient du fait que le signal en chrome divalent dans un spectre XANES est décalé vers les énergies plus élevées en fonction de la nature cristallisée ou non de l'échantillon. **La présence de Cr<sup>2+</sup> met en évidence que la phase liquide CrO(l) a été formée au cours du frittage de l'oxyde mixte, tel que prévu par le diagramme Cr-O.** La présence conjointe de Cr<sup>2+</sup> et Cr<sup>3+</sup> au sein des précipités sous-entend que les précipités Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont sous-stœchiométriques car la réduction du chrome s'accompagne de la formation de lacunes d'oxygène. Par ailleurs, la formation de la phase liquide CrO(l) au cours du frittage, explique que l'élément fer, issu des poudres et des étapes des fabrications, soit présent au sein des précipités en très faible quantité (cf. § 3.1.2). En effet, comme l'indique la Figure 76, le fer est liquide dans le domaine de stabilité de la phase CrO. Ces deux phases liquides CrO(l) et de Fe(l) réagiraient et lors du refroidissement, cette réaction stabiliserait un environnement de type spinelle composée de Cr<sup>2+</sup> et Cr<sup>3+</sup> ainsi que d'impuretés métalliques.

Le spectre EXFAS et sa transformée de Fourier de l'échantillon (U<sub>0,89</sub>Pu<sub>0,11</sub>)O<sub>2</sub> dopé à 3000 ppm Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et issu du frittage intermédiaire (F2), sont présentés Figure 81. Compte tenu des résultats XANES, un environnement local proche de celui du Cr dans la chromite FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> est attendu. Le spectre EXAFS de référence, le plus similaire à l'échantillon, est celui du Cr solubilisé dans (U,Pu)O<sub>2</sub> qui sera présenté par la suite § 4.2.2. Cette similitude pourrait signifier que le Cr solubilisé est dans un environnement proche de celui du Cr dans le composé FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ce point sera discuté § 4.2.2. Le signal du chrome solubilisé est très bruité au-delà de 8,5 Å<sup>-1</sup>, les bornes de la transformée de Fourier sont prises entre 3,5 et 8,5 Å<sup>-1</sup>.

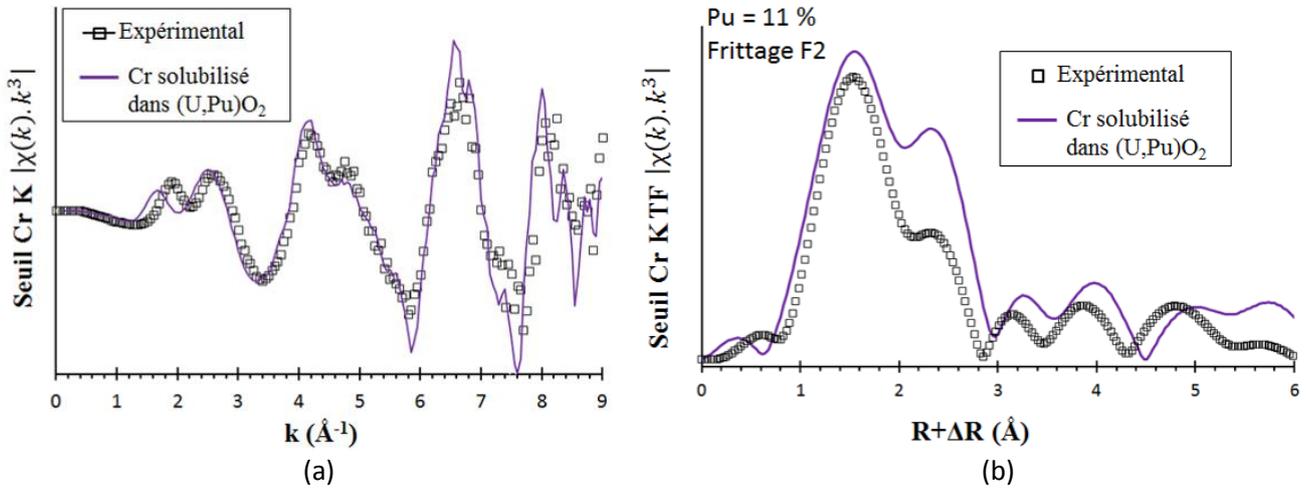


Figure 81 : Oscillations EXAFS (a) et leurs transformées de Fourier pour  $3,5 \leq k \leq 8,5 \text{ \AA}^{-1}$  (b) collectées sur l'oxyde mixte (U<sub>0,89</sub>Pu<sub>0,11</sub>)O<sub>2-x</sub> dopé à 3000 ppm Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> issu du frittage intermédiaire (F2) et du Cr solubilisé dans (U,Pu)O<sub>2</sub> présenté § 4.2.2

La Figure 82 présente le spectre XANES au seuil K du chrome et sa dérivée collectés sur l'oxyde mixte (U<sub>0,89</sub>Pu<sub>0,11</sub>)O<sub>2-x</sub> dopé à 3000 ppm Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et issu du frittage le plus oxydant (F3).

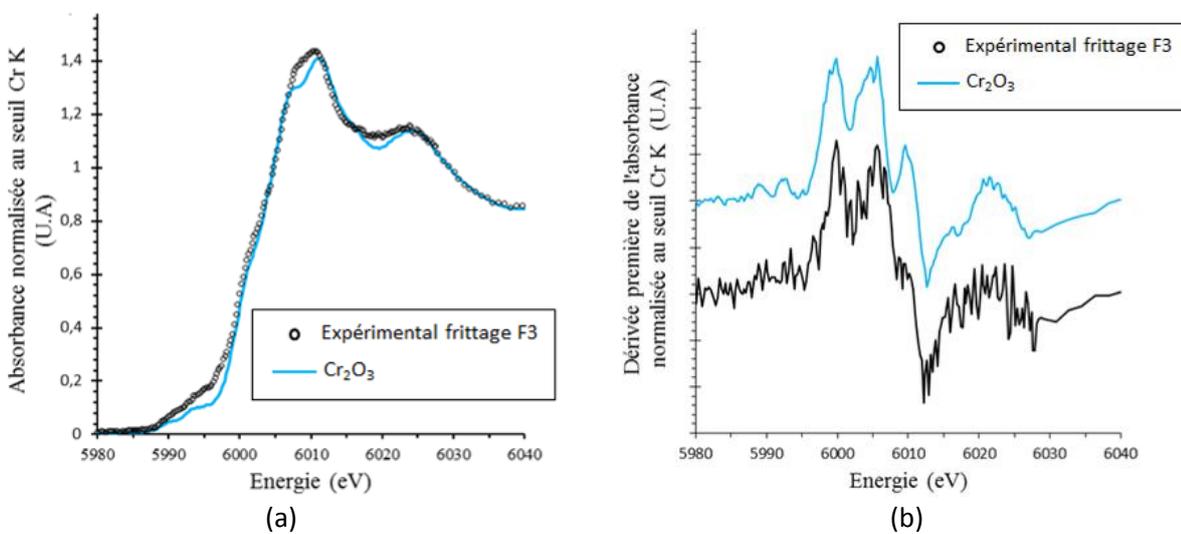


Figure 82 : Comparaison des spectre XANES (a) et de leurs dérivées (b) collectés sur l'oxyde mixte (U<sub>0,89</sub>Pu<sub>0,11</sub>)O<sub>2-x</sub> dopé à 3000 ppm Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> issu du frittage le plus oxydant (F3) et le composé Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Comme le montre la Figure 82, le spectre de l'échantillon issu du frittage le plus oxydant (F3), est très proche de celui du Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ainsi, la structure locale du chrome dans les précipités est similaire à celle du chrome dans le sesquioxyde de chrome, qui est le précipité majoritaire au sein de l'échantillon. Le spectre EXFAS et sa transformée de Fourier, présentés Figure 83, confirment la forte contribution de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> précipité.

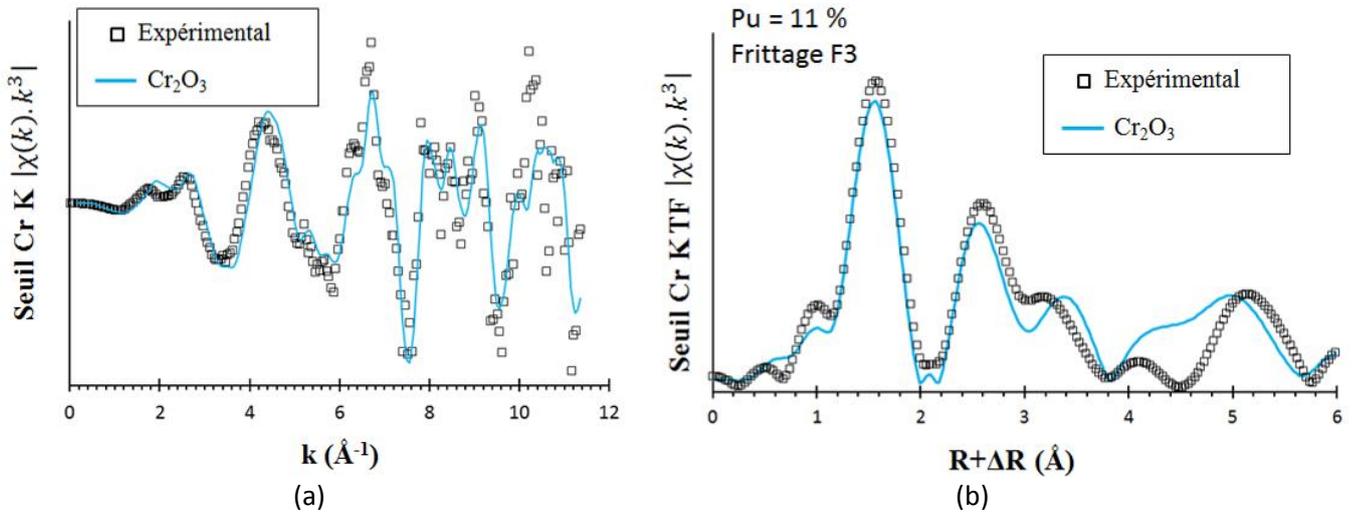


Figure 83 : Oscillations EXAFS (a) et leurs transformées de Fourier pour  $3,5 \leq k \leq 11 \text{ \AA}^{-1}$  (b) collectées sur l'oxyde mixte (U<sub>0,89</sub>Pu<sub>0,11</sub>)O<sub>2-x</sub> dopé à 3000 ppm Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> issu du frittage le plus oxydant (F3) et de la référence de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### 3.1.4. Composition par analyses XANES

La composition des échantillons dopés à 3000 ppm Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est déterminée par combinaison linéaire des spectres de référence (correspondant aux phases précipitées) avec ceux des échantillons dopés à 500 ppm Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (correspondant au chrome en solution). La méthodologie a été décrite § 2.2.3. La Figure 84 présente le résultat des ajustements des spectres expérimentaux. Les fractions des phases constituant les échantillons et les facteurs d'accord de profil sont présentés Tableau 28.

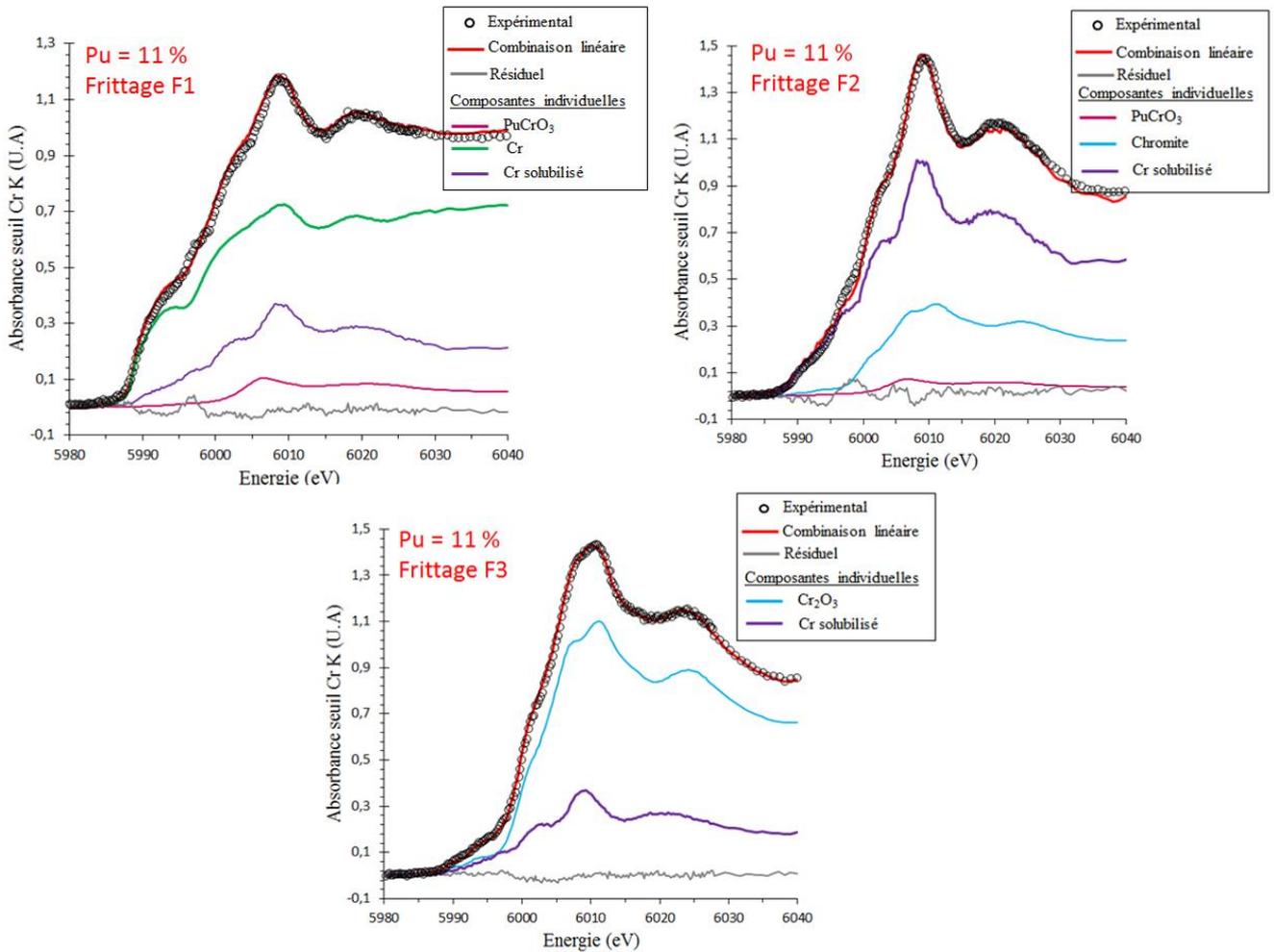


Figure 84 : Combinaisons linéaires des spectres de référence et du chrome solubilisé dans (U,Pu)O<sub>2</sub>, permettant d'ajuster les spectres des échantillons saturés en chrome

Tableau 28 : Fractions de chrome solubilisé et précipité du fragment d'oxyde mixte (U<sub>0,89</sub>Pu<sub>0,11</sub>)O<sub>2-x</sub> dopé à 3000 ppm Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et issu des trois différents frittages

Frittage le plus réducteur (F1)			
Fractions de chrome (%)			Paramètres de fit
Cr solubilisé	Cr précipité	PuCrO <sub>3</sub> précipité	
25(1)	68(1)	7(1)	R = 5.10 <sup>-4</sup> ; $\chi^2 = 3.10^{-4}$
Frittage intermédiaire (F2)			
Fractions de chrome (%)			Paramètres de fit
Cr solubilisé	Chromite précipité	PuCrO <sub>3</sub> précipité	
50(1)	39(2)	11(1)	R = 5.10 <sup>-4</sup> ; $\chi^2 = 3.10^{-4}$
il ne s'agit pas du composé FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> mais d'un environnement local proche de cette structure			
Frittage le plus oxydant (F3)			
Fractions de chrome (%)			Paramètres de fit
Cr solubilisé	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> précipité		
23(1)	77(1)		R = 1.10 <sup>-4</sup> ; $\chi^2 = 1.10^{-4}$

Les phases précipitées déterminées par l'ajustement des spectres XANES expérimentaux sont en accord avec celles déterminées par les analyses microsonde, à savoir que :

- le chrome métallique n'est présent que dans le cas du frittage le plus réducteur (F1)
- le précipité PuCrO<sub>3</sub> est stable dans le cas des frittages le plus réducteur (F1) et intermédiaire (F2)
- seul le sesquioxyde de chrome précipite pour le frittage le plus oxydant (F3)

### 3.2. OXYDE MIXTE (U<sub>0,725</sub>Pu<sub>0,275</sub>)O<sub>2-x</sub> DOPE A 3000 PPM Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

#### 3.2.1. Aspect des précipités

Les Figure 85, 86 et 87 présentent les micrographies optiques des précipités observés au sein de la microstructure de l'oxyde mixte (U<sub>0,725</sub>Pu<sub>0,275</sub>)O<sub>2-x</sub> résultant respectivement du frittage le plus réducteur (F1), intermédiaire (F2) et le plus oxydant (F3). Leur répartition au sein de la microstructure n'est pas homogène : il existe des zones à plus forte concentration en précipités.

À l'issue du frittage le plus réducteur (F1), des précipités d'aspect clair ou d'aspect brillant sont observés sur la Figure 85. Les précipités d'aspect clair (entourés en rouge) sont présents en quantité nettement plus importante que les précipités d'aspect brillant (entourés en vert). La taille des précipités clairs peut atteindre 20µm, celle des précipités brillants ne dépasse pas la dizaine de micromètres.

À la fin du frittage intermédiaire (F2), des précipités d'aspect clair, entourés en rouge sur la Figure 86, sont observés. La taille des précipités est variable et peut atteindre 30µm.

Au terme du frittage le plus oxydant (F3), les précipités, entourés en bleu sur la Figure 87, ont un aspect clair. Comparativement aux deux microstructures précédentes (frittages F1 et F2), les précipités sont, dans ce cas, nettement plus petits - leurs tailles varient 1 à 10 µm - et ils sont répartis de façon plus homogène au sein de la microstructure.

Les micrographies optiques présentées Figure 85 et Figure 87 indiquent que la fraction surfacique de précipités est plus importante pour le frittage le plus réducteur (F1) comparée à celui le plus oxydant (F3). Ces éléments sont cohérents avec le fait que la quantité de chrome nécessaire à la formation des précipités PuCrO<sub>3</sub> est inférieure à la quantité de chrome nécessaire à la formation du précipité Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, et donc la fraction de PuCrO<sub>3</sub> est plus importante.

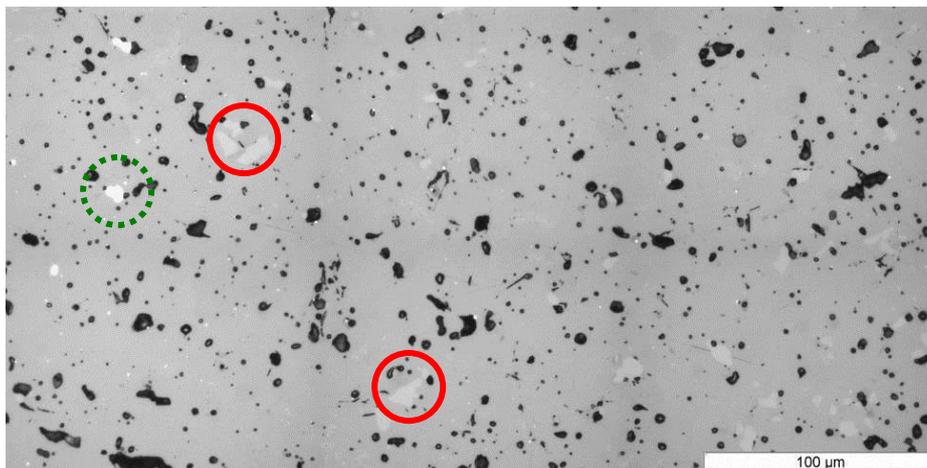


Figure 85 : Micrographie optique de surface polie de l'oxyde mixte  $(U_{0,725}Pu_{0,275})O_{2-x}$  résultant du frittage F1 (1720°C, - 442  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) : mise en évidence de la présence de précipités d'aspect clair (cercles rouges) et brillant (cercles pointillés verts)

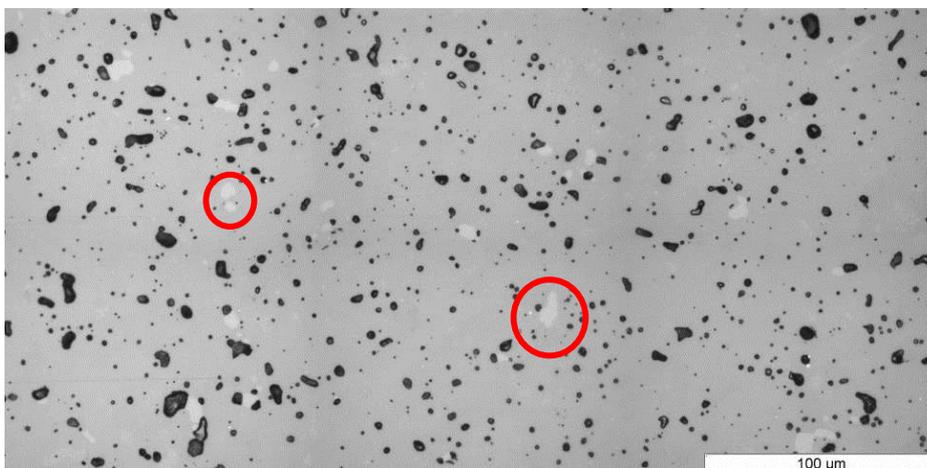


Figure 86 : Micrographie optique de surface polie de l'oxyde mixte  $(U_{0,725}Pu_{0,275})O_{2-x}$  résultant du frittage F2 (1710°C, - 411  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) : mise en évidence de la présence de précipités d'aspect clair (cercles rouges)

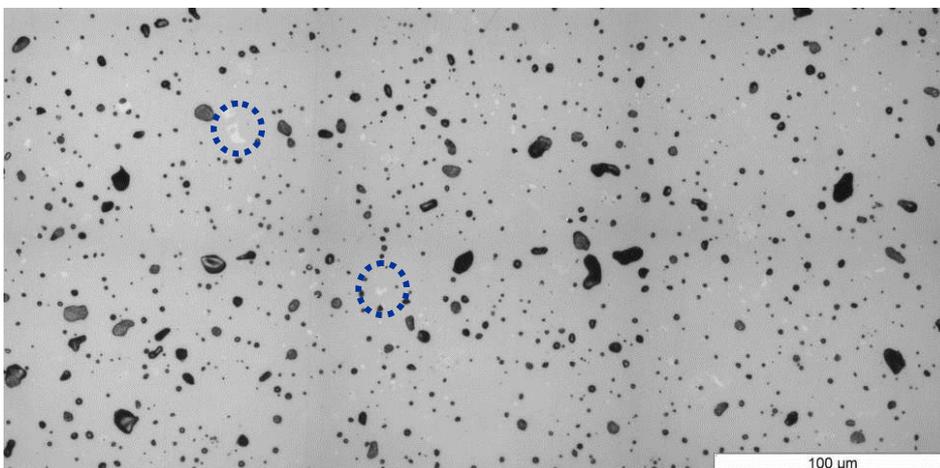


Figure 87 : Micrographie optique de surface polie de l'oxyde mixte  $(U_{0,725}Pu_{0,275})O_{2-x}$  résultant du frittage F3 (1720°C, - 366  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) : mise en évidence de la présence de précipités d'aspect clair (cercles bleus)

### 3.2.2. Composition élémentaire des précipités

La totalité des sur-intensités en chrome observées pour le frittage le plus réducteur (F1) est associée à des sur-intensités en oxygène et en plutonium et une absence de signal en U (cercles rouges sur la Figure 88). Ainsi, les précipités contiennent à la fois du chrome, de l'oxygène et du plutonium. Ces précipités correspondent à ceux d'aspect clair observés par microscopie optique (cf. Figure 85). Il a également été détecté, dans les cartographies X, quelques précipités métalliques (contenant uniquement du Cr) dans une zone différente de celle présentée Figure 88. Les précipités métalliques correspondent à ceux d'aspect brillant observés par microscopie optique (c.f Figure 85).

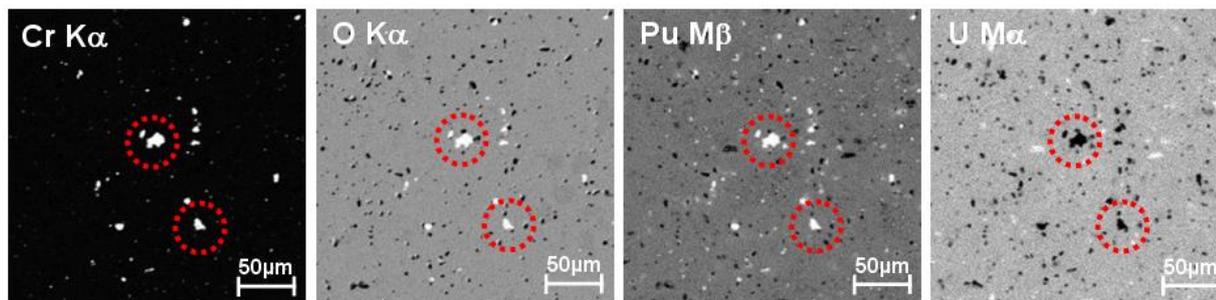


Figure 88 : Cartographies X de surface  $256 \times 256 \mu\text{m}^2$ , des éléments Cr, O, Pu et U, acquises au cœur de la microstructure de l'échantillon de  $(\text{U}_{0,725}\text{Pu}_{0,275})\text{O}_{2-x}$  résultant du frittage le plus réducteur F1. Composition élémentaire des précipités  $\bigcirc$  : Pu + Cr + O

Un précipité d'environ  $20\mu\text{m}$  et contenant du plutonium, du chrome et de l'oxygène a été analysé. Le résultat des analyses est consigné dans le Tableau 29.

Tableau 29 : Analyse quantitative d'un précipité présent au sein de l'oxyde mixte  $(\text{U}_{0,725}\text{Pu}_{0,275})\text{O}_{2-x}$  dopé à 3000 ppm  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  issu du frittage le plus réducteur (F1)

Frittage F1 (22 points)						
mesure élémentaire (% massiques)	O <sub>calculé</sub>	Cr	Pu	U	Am	somme
	$13,9 \pm 0,2$	$14,7 \pm 0,2$	$65,9 \pm 1,2$	$2,4 \pm 1,1$	$1,5 \pm 0,1$	$98,4 \pm 1,6$
(Pu+Am)/Cr	$0,99 \pm 0,01$	→ notation : $(\text{Pu}_{0,98}\text{Am}_{0,02})\text{CrO}_3$				
Stœchiométrie	$(\text{Pu}_{0,98}\text{Am}_{0,02})\text{CrO}_3 + \text{UO}_2$					

Le signal en uranium a été considéré comme une contribution de la matrice. La présence d'américium est, quant à elle, à prendre en compte. En effet, d'après l'isotopie du lot de dioxyde de plutonium, le ratio massique Am/Pu est égal à 1,70 % ce qui équivaut à une concentration massique d'américium dans la matrice de 0,43%. Or, la teneur en américium mesurée est 3 à 4 fois plus élevée que celle déduite de l'isotopie du lot. Cela signifie que les précipités sont enrichis en américium. D'après le Tableau 29, le rapport (Pu+Am)/Cr au sein de ces précipités est  $0,99 \pm 0,01$ . La stœchiométrie proposée pour ces précipités est donc la suivante :  $(\text{Pu}_{0,98}\text{Am}_{0,02})\text{CrO}_3$ .

Le frittage intermédiaire (F2), quant à lui, conduit à des sur-intensités en chrome, représentatives des précipités, associées à des sur-intensités en oxygène et en plutonium mais sans signal en U (cercles rouges sur la Figure 89). Ces précipités correspondent à ceux d'aspect clair observés par microscopie optique (cf. Figure 86).

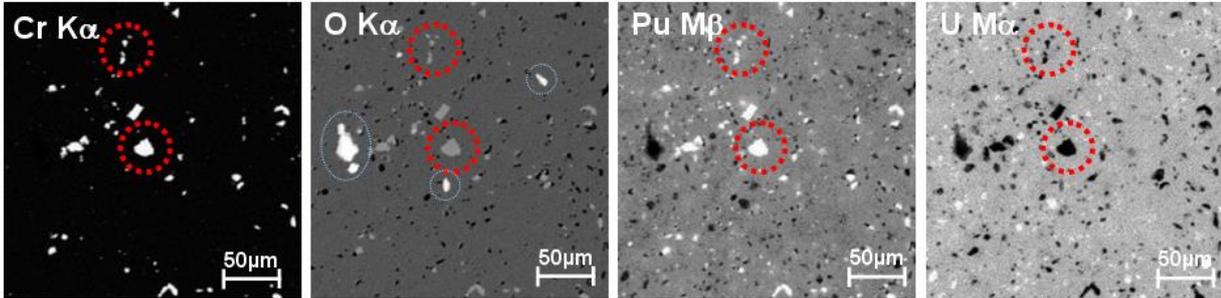


Figure 89 : Cartographies X de surface 256 x 256 μm<sup>2</sup>, des éléments Cr, O, Pu et U, acquises au cœur de l'échantillon de (U<sub>0,725</sub>Pu<sub>0,275</sub>)O<sub>2-x</sub> résultant du frittage intermédiaire F2. Composition élémentaire des précipités **O** : Pu + Cr + O. Les cercles blancs sur la cartographie de l'oxygène indiquent la présence de pollution de surface due à l'étape de décontamination surfacique de l'échantillon

Les résultats de l'analyse quantitative d'un précipité d'environ 20 μm et contenant du plutonium, du chrome et de l'oxygène sont présentés dans le Tableau 30.

Tableau 30 : Analyse quantitative d'un précipité présent au sein de l'oxyde mixte (U<sub>0,725</sub>Pu<sub>0,275</sub>)O<sub>2-x</sub> dopé à 3000 ppm Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> issu du frittage intermédiaire (F2)

Frittage F2 (37 points)						
mesure élémentaire (% massiques)	O <sub>calculé</sub>	Cr	Pu	U	Am	somme
	14,1 ± 0,1	15,0 ± 0,1	66,3 ± 1,0	2,1 ± 0,5	1,7 ± 0,2	99,2 ± 0,9
(Pu+Am)/Cr	0,99±0,01	→ notation : (Pu <sub>0,98</sub> Am <sub>0,02</sub> )CrO <sub>3</sub>				
Stœchiométrie	(Pu <sub>0,98</sub> Am <sub>0,02</sub> )CrO <sub>3</sub> + UO <sub>2</sub>					

La stœchiométrie des précipités est identique à celle obtenue au terme du frittage le plus réducteur (F1). Ainsi, la composition des précipités n'évoluerait pas avec l'atmosphère de frittage.

Dans le cas du frittage le plus oxydant (F3), la totalité des sur-intensités en chrome est associée à des sur-intensités en oxygène et à une absence de signal en Pu et en U (cercles bleus sur la Figure 90). Ainsi, la totalité des précipités contient du chrome et de l'oxygène. Au sein cette microstructure, aucun précipité contenant du plutonium n'a été détecté, et ce malgré le nombre important de cartographies enregistrées. Ce résultat est similaire au cas de l'oxyde mixte à 11 % Pu/(U+Pu) fritté dans les conditions F3 pour lesquelles aucun précipité contenant du Pu n'a été détecté.

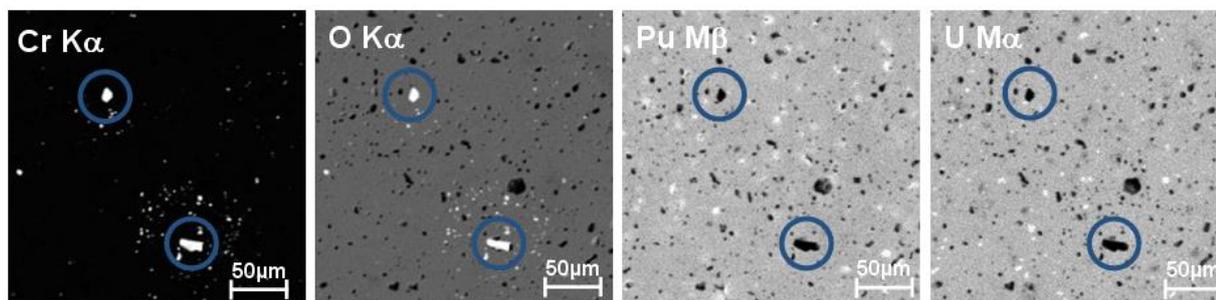


Figure 90 : Cartographies X de surface 256 x 256 μm<sup>2</sup>, des éléments Cr, O, Pu et U, acquises au cœur de l'échantillon de (U<sub>0,725</sub>Pu<sub>0,275</sub>)O<sub>2-x</sub> résultant du frittage le plus oxydant F3. Composition élémentaire des précipités O : Cr + O

Un précipité d'une dizaine de micromètres et contenant du chrome et de l'oxygène a été analysé. Les résultats sont présentés dans le Tableau 31.

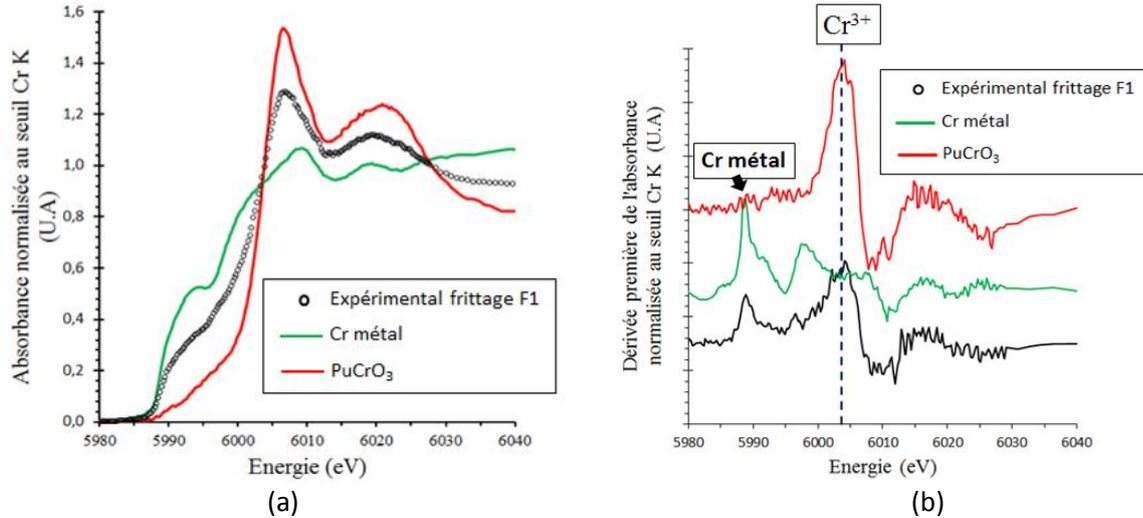
Tableau 31 : Analyse quantitative d'un précipité présent au sein de l'oxyde mixte (U<sub>0,725</sub>Pu<sub>0,275</sub>)O<sub>2-x</sub> dopé à 3000 ppm Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> issu du frittage le plus oxydant (F3)

Frittage le plus oxydant F3 (19 points)				
mesure élémentaire (% massiques)	O <sub>calculé</sub>	Cr	Fe	somme
	30,6 ± 0,8	66,4 ± 1,6	0,05 ± 0,02	97,0 ± 2,4
Stœchiométrie	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			

La teneur en chrome mesurée sur le précipité au sein de la microstructure dans le cas du frittage le plus oxydant (F3) : 66,4±1,6 % massique, correspond à celle du sesquioxyde de chrome (68 % en masse). Il s'agit donc d'un précipité de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Une stœchiométrie du précipité du type Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, permet de proposer un bouclage de la mesure à 97,0 ± 2,4 %.

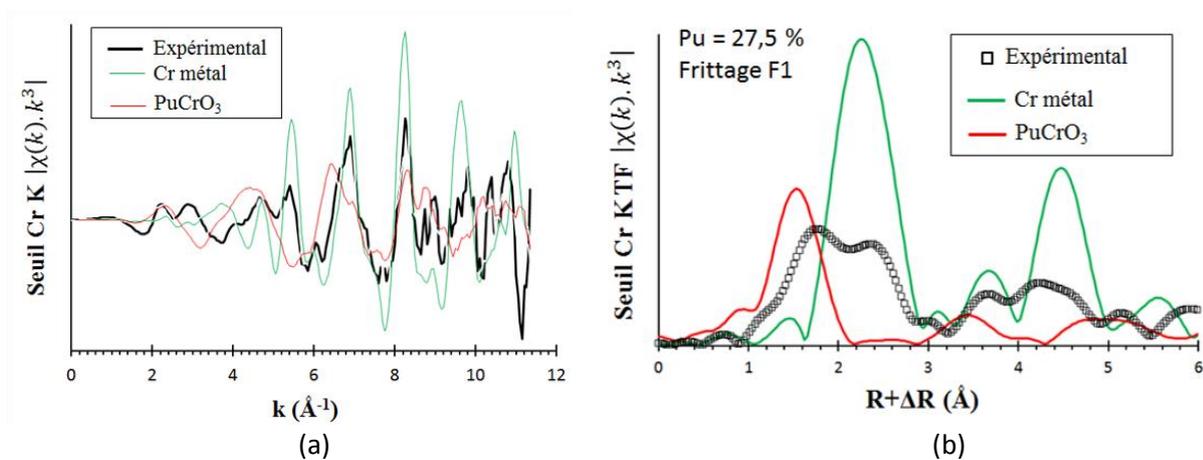
### 3.2.3. Degré d'oxydation et environnement du chrome

La Figure 91 présente le spectre XANES au seuil K du chrome et sa dérivée collectés sur l'oxyde mixte (U<sub>0,725</sub>Pu<sub>0,275</sub>)O<sub>2-x</sub> dopé à 3000 ppm Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et issu du frittage le plus réducteur (F1).



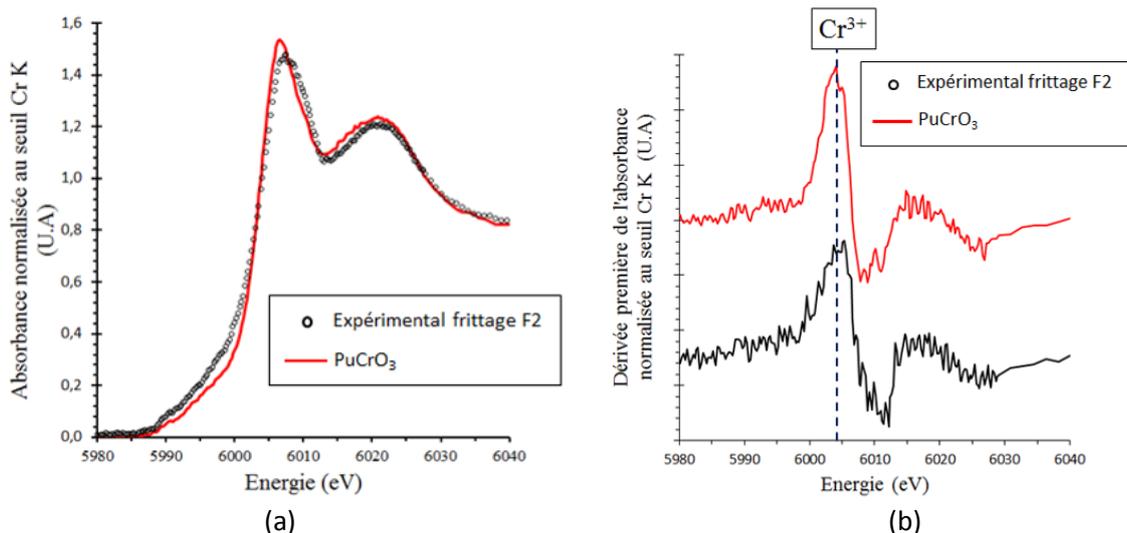
**Figure 91 :** Comparaison des Spectres XANES (a) et de leurs dérivées (b) collectés sur l'oxyde mixte (U<sub>0,725</sub>Pu<sub>0,275</sub>)O<sub>2-x</sub> dopé à 3000 ppm Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> issu du frittage le plus réducteur (F1) et les composés Cr et PuCrO<sub>3</sub>

Comme observé sur la Figure 91, et pour les mêmes raisons que celles citées dans le cas de l'oxyde mixte (U<sub>0,89</sub>Pu<sub>0,11</sub>)O<sub>2-x</sub> issu de ce même frittage, la présence de précipités de chrome métallique est mise en évidence. La forte intensité et la position de la raie blanche du spectre attestent également de la présence du précipité PuCrO<sub>3</sub>. Un « pic » supplémentaire semble apparaître dans la dérivée à  $5996,4 \pm 0,5$  eV. Cependant, son intensité, du même ordre de grandeur que le bruit, est trop faible pour être interprétée. Le spectre EXAFS et sa transformée de Fourier présentés Figure 92 confirment la présence de chrome métallique mais aussi la présence de la sphère oxygène liée à la symétrie octaédrique du Cr dans le précipité PuCrO<sub>3</sub>.



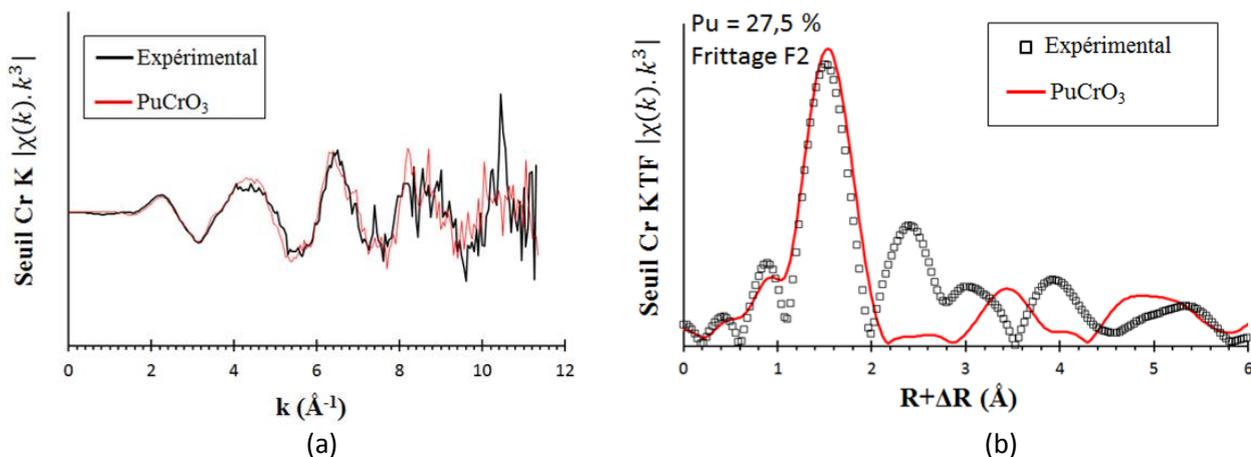
**Figure 92 :** Oscillations EXAFS (a) et leurs transformées de Fourier pour  $3,5 \leq k \leq 11 \text{ \AA}^{-1}$  (b) collectées sur l'oxyde mixte (U<sub>0,725</sub>Pu<sub>0,275</sub>)O<sub>2-x</sub> dopé à 3000 ppm Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> issu du frittage le plus réducteur (F1) et des références Cr(s) et PuCrO<sub>3</sub>

La Figure 93 présente le spectre XANES au seuil K du chrome et sa dérivée collectés sur l'oxyde mixte  $(U_{0,725}Pu_{0,275})O_{2-x}$  dopé à 3000 ppm  $Cr_2O_3$  dans les conditions du frittage intermédiaire (F2).



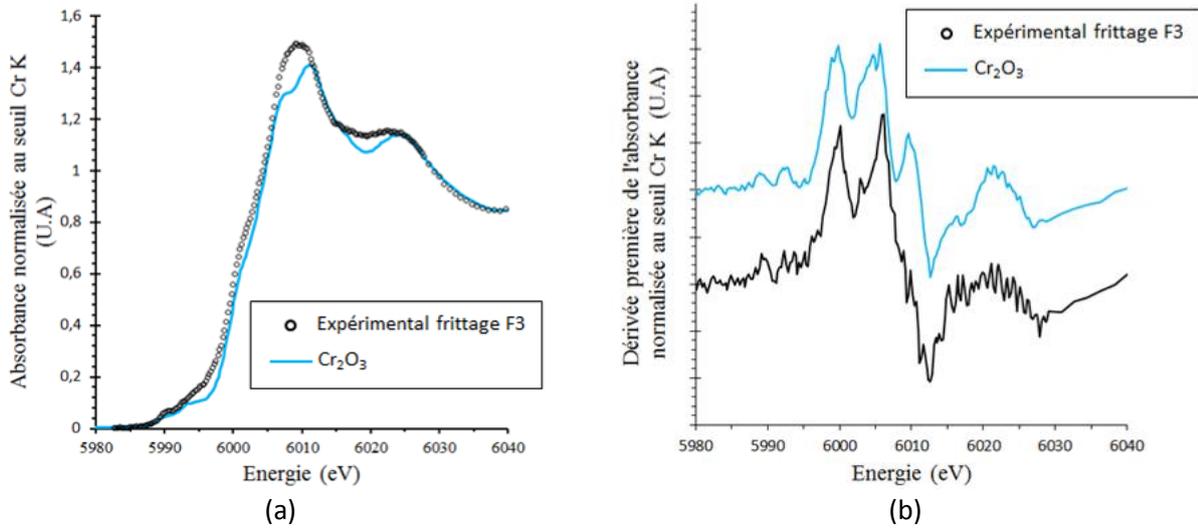
**Figure 93 :** Comparaison des spectres XANES (a) et de leurs dérivées (b) collectés sur l'oxyde mixte  $(U_{0,725}Pu_{0,275})O_{2-x}$  dopé à 3000 ppm  $Cr_2O_3$  issu du frittage intermédiaire (F2) et le composé  $PuCrO_3$

L'intensité et la position de la raie blanche (Figure 93) indiquent la présence du précipité  $PuCrO_3$  au sein de l'échantillon issu du frittage intermédiaire (F2). Ainsi, la structure locale du chrome dans les précipités est similaire à celle du chrome dans  $PuCrO_3$ , qui est le précipité majoritaire au sein de l'échantillon. Une petite différence est toutefois observée entre les 2 spectres entre 5990 et 6000 eV (Figure 93.a). Nous verrons par la suite que cette différence provient de l'environnement du chrome solubilisé dans la matrice. Aucune trace de chrome divalent témoignant de la formation de la phase liquide  $CrO(l)$  à haute température n'est détecté pour cette teneur en plutonium. Le spectre EXAFS de l'échantillon et sa transformée de Fourier confirment la validité des résultats obtenus, à savoir que  $PuCrO_3$  est le précipité majoritaire. Néanmoins la présence d'un second environnement est aussi mise en évidence.



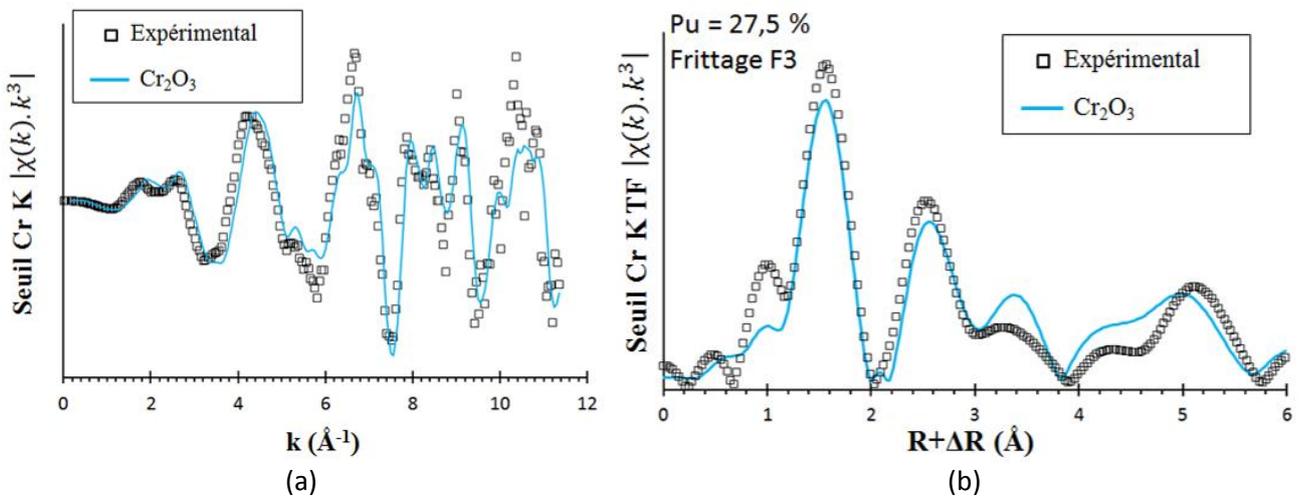
**Figure 94 :** Oscillations EXAFS (a) et leurs transformées de Fourier pour  $3,5 \leq k \leq 11 \text{ \AA}^{-1}$  (b) collectées sur l'oxyde mixte  $(U_{0,725}Pu_{0,275})O_{2-x}$  dopé à 3000 ppm  $Cr_2O_3$  issu du frittage intermédiaire (F2) et de la référence de  $PuCrO_3$

La Figure 95 présente le spectre XANES au seuil K du chrome et sa dérivée collectés sur l'oxyde mixte  $(U_{0,725}Pu_{0,275})O_{2-x}$  dopé à 3000 ppm  $Cr_2O_3$  dans le cas du frittage le plus oxydant (F3).



**Figure 95 :** Comparaison des spectres XANES (a) et de leurs dérivées (b) collectés sur l'oxyde mixte  $(U_{0,725}Pu_{0,275})O_{2-x}$  dopé à 3000 ppm  $Cr_2O_3$  issu du frittage le plus oxydant (F3) et le composé  $Cr_2O_3$

Au terme du frittage le plus oxydant (F3) et comme dans le cas de l'oxyde mixte  $(U_{0,89}Pu_{0,11})O_{2-x}$ , le spectre de l'échantillon de l'oxyde mixte  $(U_{0,725}Pu_{0,275})O_{2-x}$ , présenté Figure 95, est très proche de celui collecté sur la référence  $Cr_2O_3$ . Ainsi, la structure locale du chrome dans les précipités est similaire à celle du chrome dans le sesquioxyde de chrome, qui est le précipité majoritaire au sein de l'échantillon. Le spectre EXFAS et sa transformée de Fourier, présentés Figure 96, confirment la forte contribution de  $Cr_2O_3$  précipité.



**Figure 96 :** Oscillations EXAFS (a) et leurs transformées de Fourier pour  $3,5 \leq k \leq 11 \text{ \AA}^{-1}$  (b) collectées sur l'oxyde mixte  $(U_{0,89}Pu_{0,11})O_{2-x}$  dopé à 3000 ppm  $Cr_2O_3$  issu du frittage le plus oxydant (F3) et de la référence de  $Cr_2O_3$

### 3.2.4. Composition par analyses XANES

La Figure 97 présente le résultat des ajustements des spectres expérimentaux des échantillons saturés en chrome selon la méthodologie a été décrite § 2.2.3. Les fractions molaires de chacune des formes chimiques constituant les échantillons et les facteurs d'accord de profil sont présentés Tableau 32.

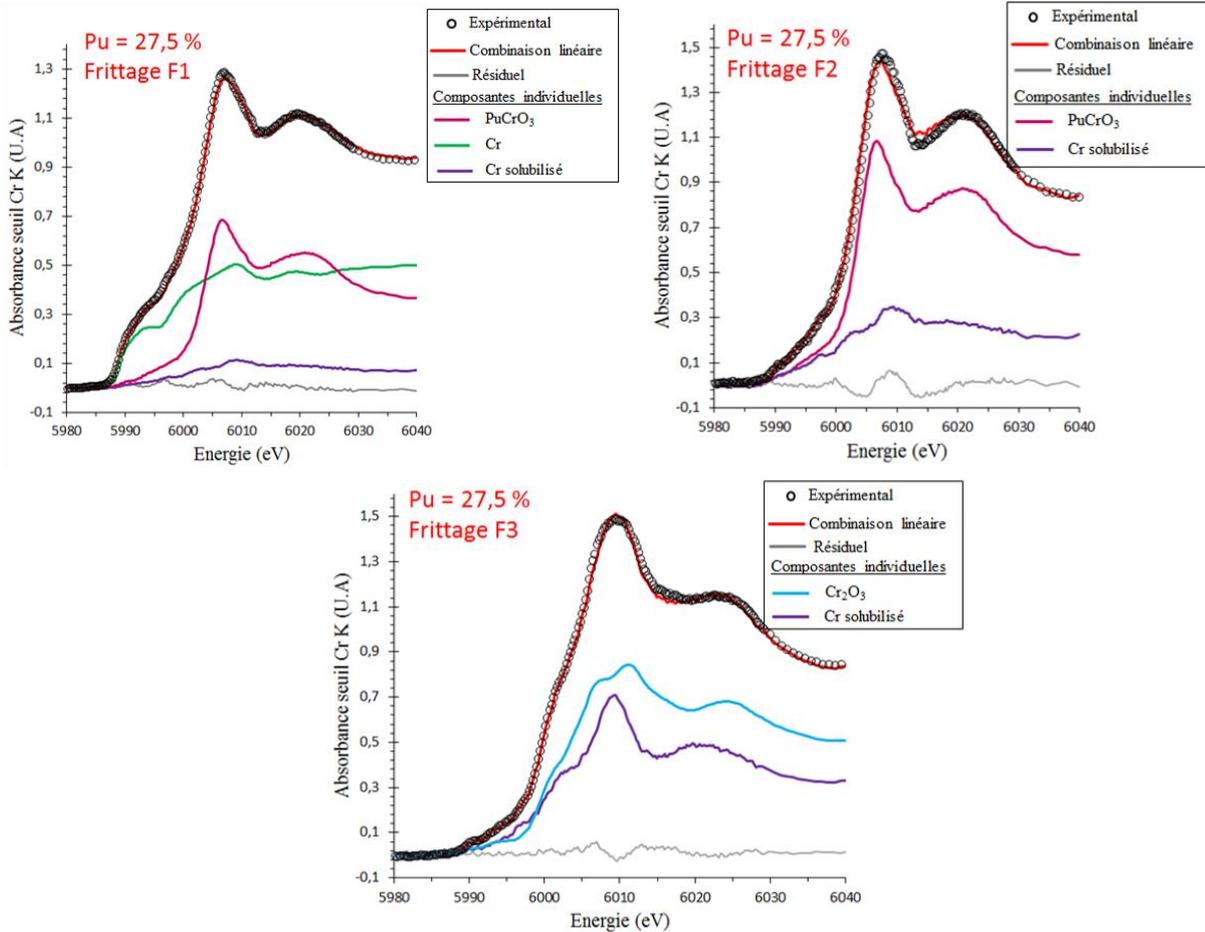


Figure 97 : Combinaisons linéaires des spectres de référence et du chrome solubilisé dans (U,Pu)O<sub>2</sub>, permettant d'ajuster les spectres des échantillons saturés en chrome

Tableau 32 : Fractions molaires du chrome solubilisé et précipité au sein de l'oxyde mixte (U<sub>0,725</sub>Pu<sub>0,275</sub>)O<sub>2-x</sub> dopé à 3000 ppm Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et issu des trois différents frittages

Frittage le plus réducteur F1			
Fractions de chrome (%)			Paramètres de fit
Cr solubilisé	Cr(s) précipité	PuCrO <sub>3</sub> précipité	
10(1)	46(1)	44(1)	R = 3.10 <sup>-4</sup> ; $\chi^2$ = 2.10 <sup>-4</sup>
Frittage intermédiaire F2			
Fractions de chrome (%)			Paramètres de fit
Cr solubilisé	PuCrO <sub>3</sub> précipité		
26(1)	74(1)		R = 8.10 <sup>-4</sup> ; $\chi^2$ = 6.10 <sup>-4</sup>
Frittage le plus oxydant F3			
Fractions de chrome (%)			Paramètres de fit
Cr solubilisé	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> précipité		
40(1)	60(1)		R = 4.10 <sup>-4</sup> ; $\chi^2$ = 3.10 <sup>-4</sup>

Les phases précipitées déterminées par l'ajustement des spectres XANES expérimentaux sont en accord avec celles déterminées par les analyses microsonde, à savoir que :

- le chrome métallique n'est présent que dans le cas du frittage le plus réducteur (F1)

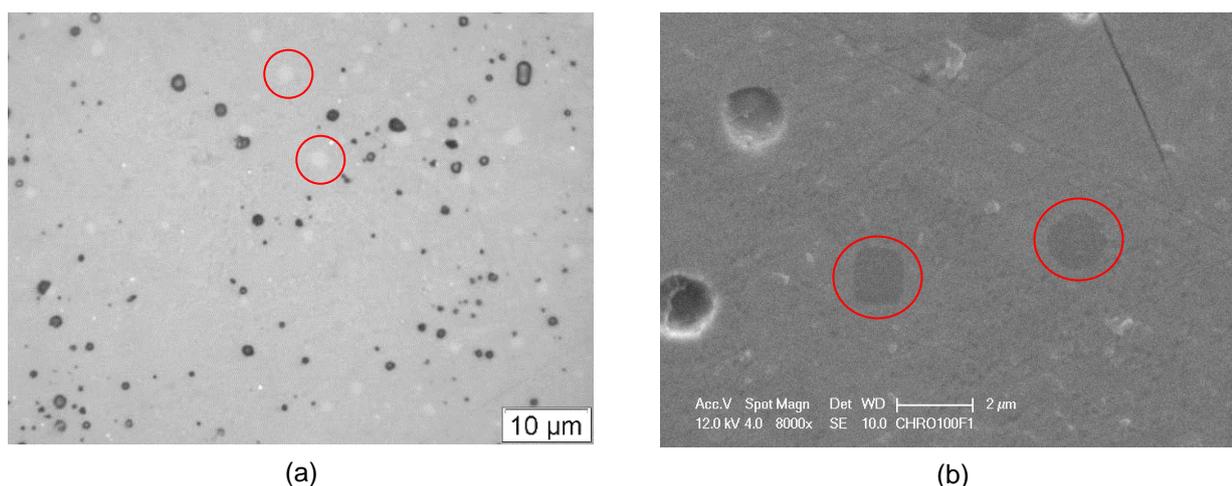
**Ce document est diffusé en diffusion restreinte, cette restriction est valable jusqu'au 17/07/2014**

- le précipité PuCrO<sub>3</sub> est stable dans le cas du frittage le plus réducteur (F1) et intermédiaire (F2)
- seul le sesquioxyde de chrome précipite pour le frittage le plus oxydant (F3)

### 3.3. DIOXYDES DE PLUTONIUM PUO<sub>2-x</sub> DOPE A 3000 PPM Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

#### 3.3.1. Aspect des précipités

Dans le cas du dioxyde de plutonium PuO<sub>2-x</sub>, la morphologie et la taille des précipités ne dépendent pas de l'atmosphère de frittage. Les micrographies de la Figure 98 montrent que les précipités, entourés en rouge, sont sphériques, d'aspect clair et de taille micrométrique. Ils semblent répartis de façon très homogène au sein de la microstructure.



**Figure 98 : Mise en évidence de la présence de précipités au sein de la microstructure du dioxyde de plutonium issue du frittage le plus réducteur (F1). Micrographie de surfaces polies (a) optique (b) MEB en mode électrons secondaires**

#### 3.3.2. Composition élémentaire des précipités

Les cartographies X des échantillons issus du frittage le plus réducteur (Figure 99) et du frittage le plus oxydant (Figure 100) attestent de la présence de nombreux précipités fins, de taille micrométrique, et répartis de façon homogène au sein de la microstructure.

A l'issue du frittage le plus réducteur F1, la quasi-totalité des sur-intensités en chrome est associée à des sous-intensités en plutonium et à des sur-intensités en oxygène (cercles rouges sur la Figure 99). Ainsi, la majorité des précipités contient du chrome, du plutonium et de l'oxygène. On remarque que la taille de ces précipités est plus importante lorsqu'ils sont situés en périphérie de porosité (les porosités correspondent à une absence de signal en Cr, Pu et O). Quelques précipités métalliques sont identifiés par la présence de sur-intensités en chrome qui ne sont associées à aucun signal en plutonium et oxygène (cercles verts sur la Figure 99).

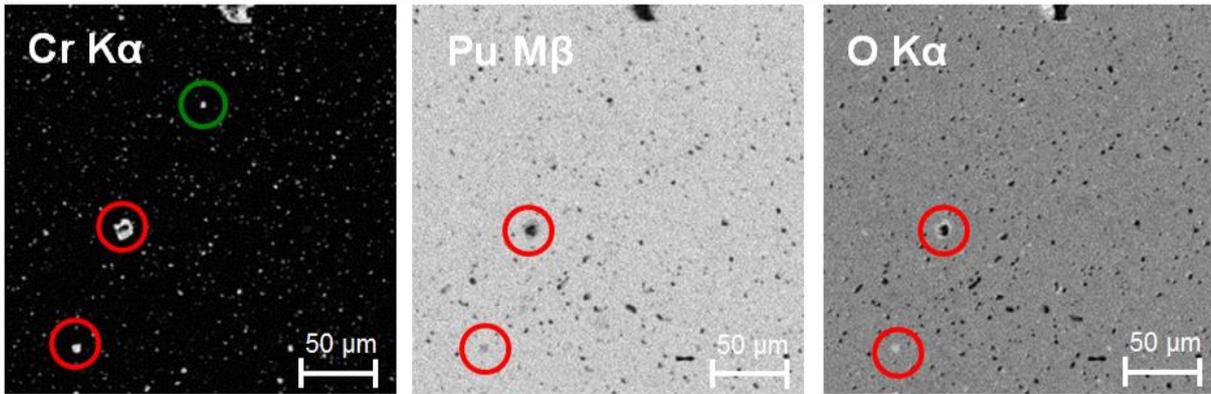


Figure 99 : Cartographies X de surface  $256 \times 256 \mu\text{m}^2$ , des éléments Cr, Pu et O, acquises au sein de l'échantillon de «  $\text{PuO}_{2-x}$  » résultant du frittage la plus réducteur F1. Composition élémentaire des précipités  
 ○ : Pu + Cr + O, ● : Cr

Dans le cas du  $\text{PuO}_{2-x}$  issu du frittage le plus oxydant (F3), les cartographies X, indiquent que la totalité des sur-intensités en chrome est associée à des sous-intensités en plutonium et à des sur-intensités en oxygène (cercles rouges). Ainsi, l'intégralité des précipités contient du chrome, du plutonium et de l'oxygène.

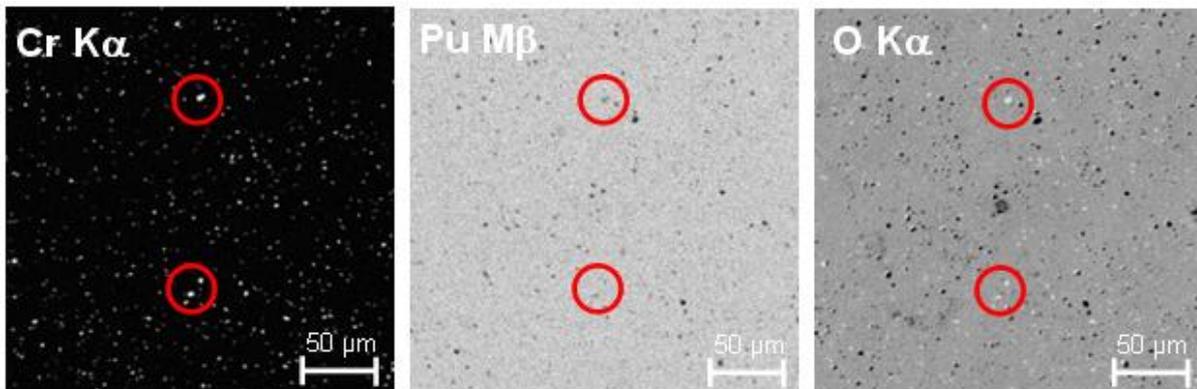


Figure 100 : Cartographies X de surface  $256 \times 256 \mu\text{m}^2$ , des éléments Cr, Pu et O, acquises au sein de l'échantillon de «  $\text{PuO}_{2-x}$  » résultant du frittage la plus oxydant (F3). Composition élémentaire des précipités  
 ○ : Pu + Cr + O

Comme constaté sur les cartographies X (Figure 99 et Figure 100), l'intensité du signal en plutonium au sein des précipités à base de Pu + Cr + O est inférieure à celle de la matrice. En effet, la teneur massique en plutonium est théoriquement respectivement de 70 et 88 % dans les composés  $\text{PuCrO}_3$  et  $\text{PuO}_2$ . Comparativement aux oxydes mixtes, pour le dioxyde de plutonium, les précipités à base de plutonium sont stables pour l'ensemble des conditions thermodynamiques mises en œuvre. En raison de la taille micrométrique des précipités, leur analyse ponctuelle a été délicate et le nombre de pointés WDS est faible. Le Tableau 33 présente les résultats pour les deux échantillons.

**Tableau 33 : Analyses quantitatives de précipités au sein de la microstructure des échantillons de PuO<sub>2-x</sub> issu du frittage le plus réducteur F1 (5 points) et du plus oxydant F3 (2 points)**

Frittage le plus réducteur (F1) (5 pts)					
mesure élémentaire (% massiques)	O	Cr	Pu	Am	Somme
	13,2±0,2	13,1±0,5	68,9±0,8	2,8±0,3	98,0±1,5
Stœchiométrie	(Pu <sub>0,95</sub> Am <sub>0,05</sub> )CrO <sub>3</sub> + PuO <sub>2</sub>				
(Pu+Am)/Cr	1,0±0,01				
Frittage le plus oxydant (F3) (2 pts)					
mesure élémentaire (% massiques)	O	Cr	Pu	Am	Somme
	13,0±0,5	12,4±0,7	68,6±1,4	4,2±0,1	98,2±1,4
Stœchiométrie	(Pu <sub>0,93</sub> Am <sub>0,07</sub> )CrO <sub>3</sub> + PuO <sub>2</sub>				
(Pu+Am)/Cr	1,0±0,01				

D'après ces analyses, la stœchiométrie des précipités au sein de la matrice PuO<sub>2-x</sub> serait du type (Pu<sub>0,95</sub>Am<sub>0,05</sub>)CrO<sub>3</sub> dans le cas du frittage le plus réducteur (F1) et (Pu<sub>0,93</sub>Am<sub>0,07</sub>)CrO<sub>3</sub> dans le cas du frittage le plus oxydant (F3). Cette teneur apparaît plus importante que celle observée dans le cas de l'oxyde mixte à 27,5% Pu/(U+Pu) : (Pu<sub>0,98</sub>Am<sub>0,02</sub>)CrO<sub>3</sub>. Par ailleurs, il semblerait que la composition du précipité (Pu,Am)CrO<sub>3</sub> évolue en fonction de l'atmosphère de frittage dans le cas du dioxyde de plutonium : l'atmosphère la plus oxydante favoriserait l'incorporation d'Am<sup>3+</sup> dans la structure pérovskite. Un potentiel d'oxygène élevé a pour conséquence d'augmenter la proportion de Pu<sup>4+</sup> au sein de la matrice PuO<sub>2-x</sub> alors que l'américium reste au degré d'oxydation +III. En conséquence, pour un potentiel d'oxygène élevé, l'Am(+III) serait peut-être plus stable dans (Pu,Am)CrO<sub>3</sub> que dans la structure fluorine cubique face centrée. Ce résultat reste surprenant puisqu'il a été montré dans le cas de l'oxyde mixte (U<sub>0,725</sub>Pu<sub>0,275</sub>)O<sub>2-x</sub>, que la composition des précipités (Pu,Am)CrO<sub>3</sub> n'évoluait pas en fonction de l'atmosphère de frittage. Pour valider cette hypothèse, un nombre plus important de mesures ponctuelles serait nécessaire.

### 3.3.3. Degré d'oxydation et environnement du chrome

En raison de la forte activité des fragments de pastilles de PuO<sub>2-x</sub> (de l'ordre du TBq) et de la limitation imposée sur la ligne, il n'a pas été possible d'analyser l'ensemble des échantillons de dioxyde de plutonium. Nous avons donc choisi d'analyser celui issu du frittage le plus oxydant (F3) puisque qu'il semblerait que le composé Pu(Am)CrO<sub>3</sub> soit stable dans ces conditions alors qu'il ne l'est pas pour les teneurs molaires en Pu de 11 et 27,5 %. Comme le montrent la Figure 101 et la Figure 102, l'environnement du chrome dans l'échantillon correspond au composé de référence PuCrO<sub>3</sub>. Cette adéquation entre la référence et l'échantillon signifie que la très grande majorité du chrome est présent sous la forme de précipité, ce qui est en accord avec une très faible solubilité du chrome dans le dioxyde de plutonium comme cela sera montré dans le § 4.1.3.

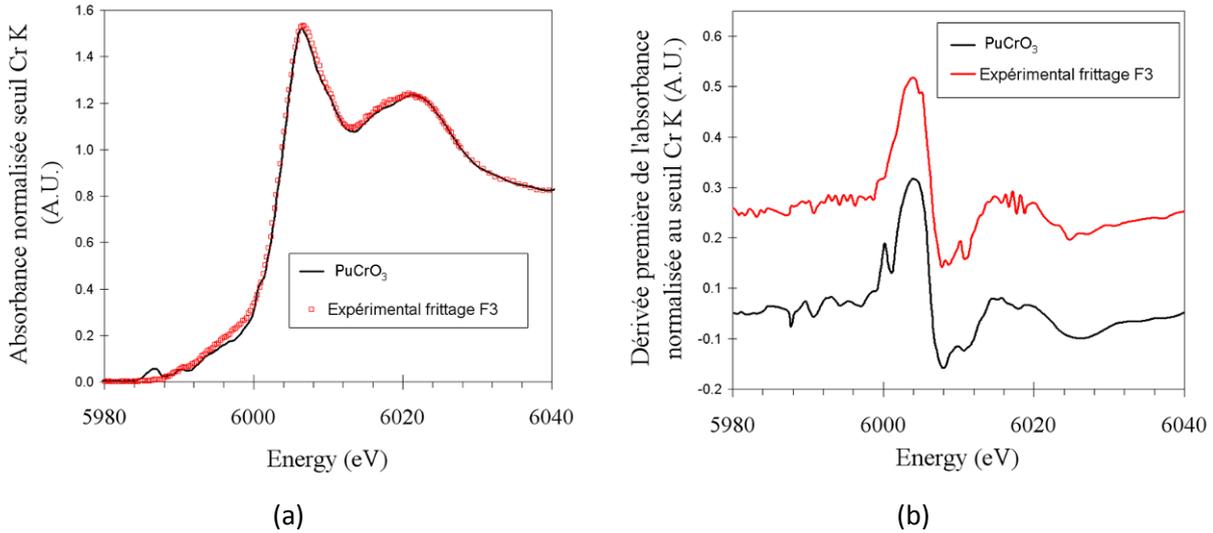


Figure 101 : Comparaison des spectres XANES (a) et de leurs dérivées (b) collectés sur le PuO<sub>2-x</sub> dopé à 3000 ppm Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> issu du frittage le plus oxydant (F3) et le composé de référence PuCrO<sub>3</sub>

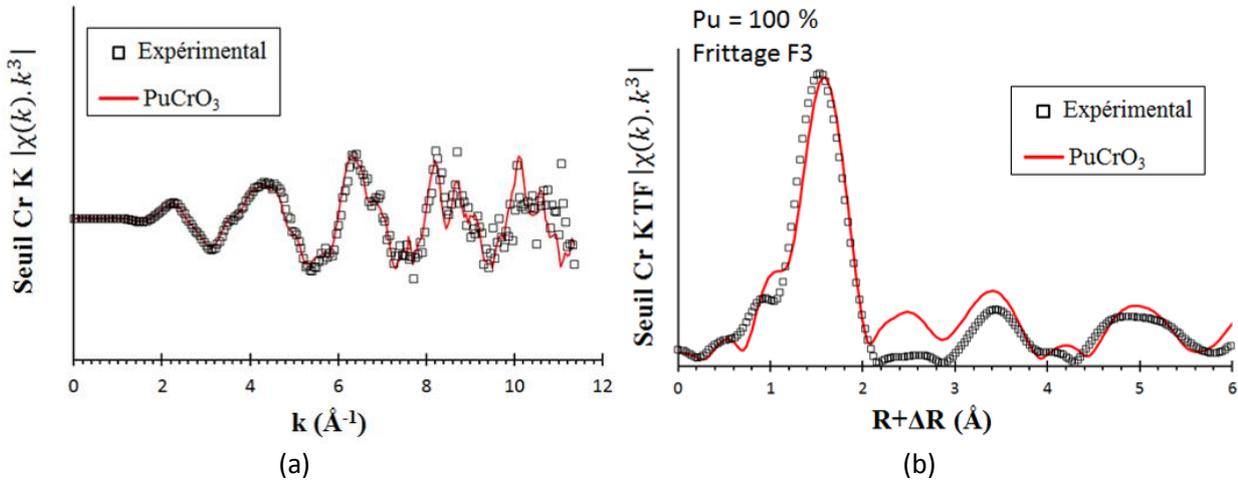


Figure 102 : Oscillations EXAFS (a) et leurs transformées de Fourier pour  $3,5 \leq k \leq 11 \text{ \AA}^{-1}$  (b) collectées sur le PuO<sub>2-x</sub> issu du frittage le plus oxydant (F3) et de la référence de PuCrO<sub>3</sub>

3.4. BILAN DE LA CARACTERISATION DES PRECIPITES

Les conditions thermodynamiques de frittage mises en œuvre pour la caractérisation des précipités sont représentées sur le diagramme d'Ellingham du système Cr-O Figure 103.

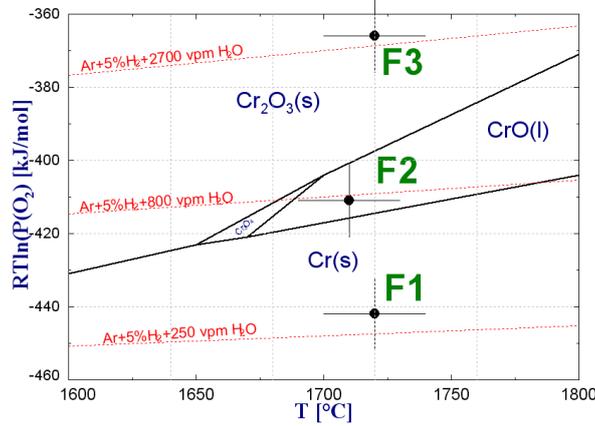


Figure 103 : conditions thermodynamiques de frittage positionnées sur le diagramme Cr-O et mises en œuvre pour les oxydes mixtes (U<sub>1-y</sub>Pu<sub>y</sub>)O<sub>2-x</sub> dopés à 3000 ppm Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

La composition des précipités formés au sein de l'oxyde mixte (U<sub>1-y</sub>Pu<sub>y</sub>)O<sub>2-x</sub> (y = 0,11 ; 0,275 et 1) dopé à 3000 ppm Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> évolue en fonction des conditions thermodynamiques de frittage et de la teneur en plutonium. Le Tableau 34 résume l'ensemble des résultats obtenus par les différentes techniques d'analyse. Les résultats microsonde et XAS sont en accord.

Tableau 34 : Bilan de la composition élémentaire des précipités au sein du système (U<sub>1-y</sub>Pu<sub>y</sub>)O<sub>2-x</sub> avec y=0,11 ; 0,275 et 1 en fonction des conditions thermodynamiques de frittage mises en œuvre

Teneur molaire en Pu (%)	Conditions de frittage sur le diagramme Cr-O	Aspect optique	Composition par cartographies X	Stœchiométrie par analyse quantitative	Environnement du Cr par analyse XANES
11	F1 Domaine Cr(s)	brillant (~10µm)	Cr	Cr <sub>0,86</sub> Fe <sub>0,12</sub> Ni <sub>0,02</sub>	Cr <sup>0</sup>
		non observé	Pu+Cr+O	non analysé (~µm)	PuCr <sup>+III</sup> O <sub>3</sub>
	F2 Domaine CrO(l)	hétérogène (~10µm)	Cr+O	(Fe <sub>0,05</sub> Cr <sub>0,95</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sup>+II/+III</sup> <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
		non observé	Pu+Cr+O	non analysé (~µm)	PuCr <sup>+III</sup> O <sub>3</sub>
	F3 Domaine Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	clair (1-5µm)	Cr+O	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sup>+III</sup> <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	27,5	F1 Domaine Cr(s)	brillant (< 10µm)	Cr	non analysé
clair (~10µm)			Pu+Cr+O	(Pu <sub>0,98</sub> Am <sub>0,02</sub> )CrO <sub>3</sub>	PuCr <sup>+III</sup> O <sub>3</sub>
F2 Domaine CrO(l)		clair (~10µm)	Pu+Cr+O	(Pu <sub>0,98</sub> Am <sub>0,02</sub> )CrO <sub>3</sub>	PuCr <sup>+III</sup> O <sub>3</sub>
F3 Domaine Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)		clair (~5µm)	Cr+O	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sup>+III</sup> <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
100	F1 Domaine Cr(s)	brillant (~µm)	Cr	non analysé	non analysé
		clair (2-3µm)	Pu+Cr+O	(Pu <sub>0,95</sub> Am <sub>0,05</sub> )CrO <sub>3</sub>	non analysé
	F3 Domaine Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	clair (2-3µm)	Pu+Cr+O	(Pu <sub>0,93</sub> Am <sub>0,07</sub> )CrO <sub>3</sub>	PuCr <sup>+III</sup> O <sub>3</sub>

○ **Oxyde mixte (U<sub>0,89</sub>Pu<sub>0,11</sub>)O<sub>2-x</sub> dopé à 3000 ppm Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

La nature des précipités au sein de l'oxyde mixte (U<sub>0,89</sub>Pu<sub>0,11</sub>)O<sub>2-x</sub> est très proche de celle attendue par le diagramme Cr-O présenté Figure 103. Les phases précipitées majoritaires sont le Cr métal pour l'échantillon issu du frittage le plus réducteur (F1), un oxyde de chrome de structure spinelle pour l'échantillon issu du frittage intermédiaire (F2) et le sesquioxyde de chrome Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour l'échantillon issu du frittage le plus oxydant (F3). La présence de l'oxyde de chrome présentant un environnement local de type spinelle est la conséquence de la formation, à haute température, de la phase liquide CrO(l), tel que prévu par le diagramme Cr-O. Sa formation, mise en évidence par la présence de Cr<sup>2+</sup> au sein des précipités, stabiliserait au cours du refroidissement le précipité de stœchiométrie Cr<sub>2</sub>O<sub>3-x</sub>. L'hypothèse de la formation de la phase Cr<sub>3</sub>O<sub>4</sub> peut être écartée car la teneur en chrome de ce précipité ne correspond pas aux analyses microsonde. De plus, dans la gamme d'existence de la phase liquide CrO, le fer issu des étapes de fabrication est également liquide et réagirait alors avec la phase CrO ce qui stabiliserait au cours du refroidissement une solution solide du type (Fe,Cr)<sub>2</sub>O<sub>3-x</sub>.

Il a également été observé pour les frittages le plus réducteur (F1) et intermédiaire (F2) des précipités minoritaires en nombre et contenant du plutonium. Au sein de ces précipités l'environnement du chrome est identique à celui du chrome dans la structure pérovskite PuCrO<sub>3</sub>. Ainsi, les conditions F1 et F2 sont favorables à l'obtention du précipité à base de plutonium, qui est d'après Pieragnoli [PIE07] responsable de l'homogénéisation accrue de répartition du plutonium.

○ **Oxyde mixte (U<sub>0,725</sub>Pu<sub>0,275</sub>)O<sub>2-x</sub> dopé à 3000 ppm Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

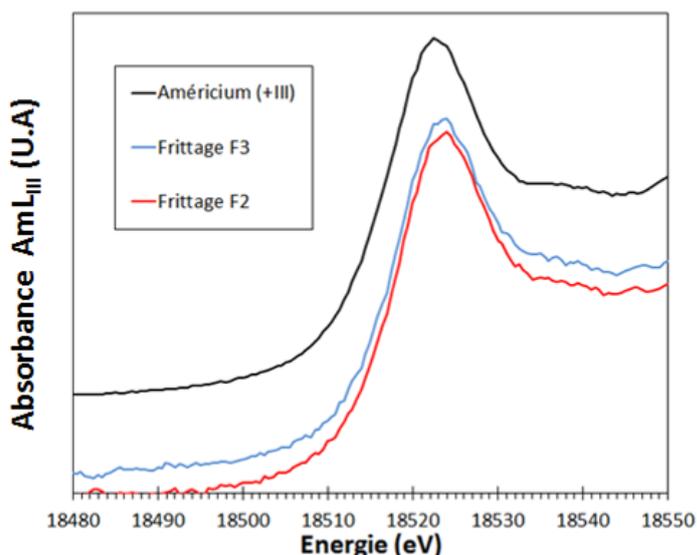
Le diagramme de stabilité des phases du système Cr-O ne permet pas de prévoir complètement la nature des précipités majoritairement présents au sein de l'oxyde mixte (U<sub>0,725</sub>Pu<sub>0,275</sub>)O<sub>2-x</sub>. Les phases précipitées majoritaires sont le chrome métallique et le PuCrO<sub>3</sub> pour l'échantillon issu du frittage le plus réducteur (F1), le PuCrO<sub>3</sub> uniquement pour l'échantillon issu du frittage intermédiaire (F2) et le sesquioxyde de chrome Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour l'échantillon issu du frittage le plus oxydant (F3). Ainsi, pour cette teneur en plutonium, le précipité PuCrO<sub>3</sub> est formé en quantité importante dans des conditions les plus réductrices (F1) et intermédiaires (F2). Les analyses microsonde ont permis de constater un enrichissement en américium au sein des précipités de PuCrO<sub>3</sub>. La raison de sa présence au sein des précipités est discutée dans § 3.5. Contrairement à l'oxyde mixte à 11 % Pu, aucune trace de chrome divalent n'est détectée pour le frittage intermédiaire (F2), ce qui montre que la phase liquide CrO(l) est consommée au profit de la formation du composé PuCrO<sub>3</sub>.

○ **Dioxyde de plutonium PuO<sub>2-x</sub> dopé à 3000 ppm Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

La composition des précipités formés au sein du dioxyde de plutonium, PuO<sub>2-x</sub>, évolue très peu à l'issue des trois frittages. Les précipités de (Pu,Am)CrO<sub>3</sub>, sont majoritaires en nombre et stables pour l'ensemble des conditions thermodynamiques mises en œuvre. Ainsi, le domaine de stabilité du composé PuCrO<sub>3</sub> évolue en fonction des conditions thermodynamiques de frittage mais également de la teneur en plutonium.

### 3.5. STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE DE LA PHASE (Pu,Am)CrO<sub>3</sub>

L'américium présent dans la poudre de PuO<sub>2</sub>, provient de la décroissance radioactive de l'isotope <sup>241</sup>Pu. Il a été montré, grâce aux analyses quantitatives microsonde, que les précipités de PuCrO<sub>3</sub> contenaient davantage d'américium que la matrice (U,Pu)O<sub>2</sub>. « L'affinité » chimique de l'américium au sein de ce précipité est forte. Ce paragraphe propose une explication et un mode d'insertion de l'ion américain dans la structure pérovskite PuCrO<sub>3</sub>. La Figure 104 présente le spectre XANES au seuil L<sub>III</sub> de l'américium collecté sur les échantillons de dioxyde de plutonium PuO<sub>2-x</sub> dopé à 3000 ppm Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et issu des frittages F2 et F3, en comparaison à la référence Am<sup>3+</sup>. Cette référence d'Am<sup>3+</sup>, enregistrée sur la ligne ANKA, a été gracieusement fournie par F. Lebreton du LEMA (Laboratoire d'Elaboration de Matériaux à base d'Actinides du CEA Marcoule). Elle a été enregistrée sur un échantillon de composition (U<sub>0,85</sub>Pu<sub>0,15</sub>)O<sub>2-x</sub>. Les valeurs des points d'inflexion et de la raie blanche sont consignées dans le Tableau 35.



**Figure 104 :** Spectres XANES au seuil Am des échantillons de « PuO<sub>2-x</sub> » dopés à 3000 ppm Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et issus des frittages F3 et F2 ainsi que de la référence en Am(+III)

**Tableau 35 :** Position de la raie blanche et du point d'inflexion des spectres XANES présentés Figure 104

		Seuil Am L <sub>III</sub>	
Composition	Frittage	Point d'inflexion (eV)	Raie blanche (eV)
PuO <sub>2-x</sub> + 3000 ppm Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	F2	18518,8	18523,7
	F3	18519,2	18523,5
Am <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Composé de référence	18517,6	18522,7

Les analyses XANES indiquent qu'il existe un décalage du point d'inflexion et de la raie blanche, comparativement à la référence Am<sup>3+</sup>. D'après Nishi [NIS08], le décalage entre l'Am<sup>+III</sup> et Am<sup>+IV</sup> est de 4 eV. Le décalage observé ici est supérieur à 1 eV ce qui suggère qu'une faible fraction d'américium est au degré d'oxydation +IV au sein des échantillons. Comme présenté paragraphe 2.3.6 du chapitre II, il a été constaté que les poudres de PuO<sub>2-x</sub> s'oxydaient et ce, malgré leur conservation en boîte-à-gants sous atmosphère d'azote. Les poudres de PuO<sub>2-x</sub> analysées en transmission sont stœchiométriques et le degré d'oxydation de Pu et Am n'est pas représentatif de celui obtenu à l'issue du frittage. La présence

d'Am au degré d'oxydation +IV est certainement liée à la remise à la stœchiométrie de la matrice des échantillons. Les analyses XANES ne permettent donc pas de déterminer le degré d'oxydation de l'américium au sein des précipités. Néanmoins, il a été montré [PIE07] [LEC10], qu'au sein de la structure pérovskite PuCrO<sub>3</sub>, l'ion Pu<sup>3+</sup> est dans un environnement cubique déformé (coordination 12) dont les huit sommets sont occupés par des octaèdres d'oxygènes. Cr<sup>3+</sup> occupe, quant à lui, un site octaédrique (coordination 6) dont les sommets sont occupés par des anions oxygènes. Le rayon ionique de l'ion Pu<sup>3+</sup> et Am<sup>3+</sup> en coordination 12 est de 1,090 Å [SHA69]. Cette invariabilité de degré d'oxydation et de rayon ionique des ions Pu<sup>3+</sup> et Am<sup>3+</sup> permet d'envisager que Am<sup>3+</sup> se substitue aisément au Pu<sup>3+</sup> de la structure pérovskite. Les analyses microsonde ont, par ailleurs, montré que le rapport (Pu+Am)/Cr au sein des précipités est 1, ce qui confirme l'interchangeabilité de Am<sup>+III</sup> et Pu<sup>+III</sup> au sein de la structure pérovskite PuCrO<sub>3</sub>. La notation (Pu,Am)CrO<sub>3</sub> est donc justifiée.

#### 4. CARACTERISATION DU CHROME « EN SOLUTION » EN FONCTION DE LA TENEUR PU ET DU POTENTIEL D'OXYGENE

##### 4.1. RESULTATS DE SOLUBILITE DU CHROME

##### 4.1.1. Oxyde mixte (U<sub>0,89</sub>Pu<sub>0,11</sub>)O<sub>2-x</sub> dopé à 3000 ppm Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

La Figure 105 présente les profils de concentration en chrome et en uranium de la matrice (U<sub>0,89</sub>Pu<sub>0,11</sub>)O<sub>2-x</sub> issue des frittages F1 (1720°C, - 442 kJ.mol<sup>-1</sup>), F2 (1710°C, - 411 kJ.mol<sup>-1</sup>) et F3 (1720°C, - 366 kJ.mol<sup>-1</sup>).

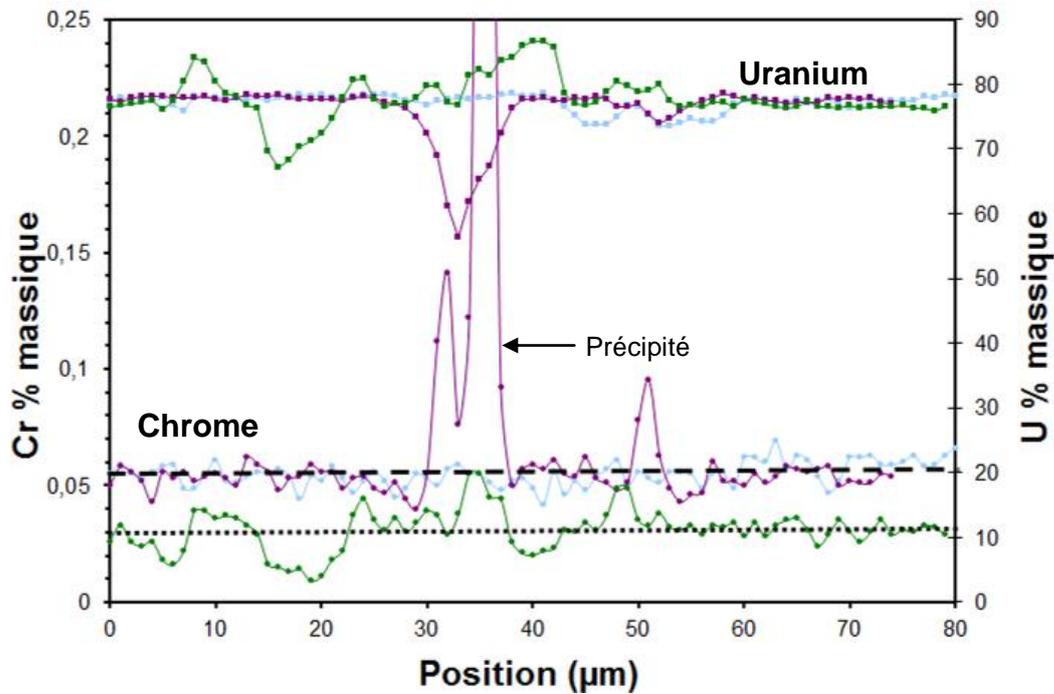


Figure 105 : Profils de concentration des éléments Cr et U de la matrice (U<sub>0,89</sub>Pu<sub>0,11</sub>)O<sub>2-x</sub> issue des frittages (—) F1 : 1720°C, - 442 kJ.mol<sup>-1</sup>; (—) F2 : 1710°C, - 411 kJ.mol<sup>-1</sup> et (—) F3 : 1720°C, - 366 kJ.mol<sup>-1</sup>. (- - -) Valeur moyenne de solubilité du Cr pour les microstructures issues des frittages F1 et F2 (· · · ·) Valeur moyenne de solubilité du Cr pour la microstructure issue du frittage F3

D'après la Figure 105, la valeur moyenne de solubilité du chrome est identique à l'issue des frittages F1 et F2. On observe que le profil de l'élément Cr de l'échantillon du frittage F2 a traversé un précipité, ce qui se traduit par la présence d'une sur-concentration en chrome associée à un appauvrissement en uranium. La valeur moyenne de solubilité du Cr de l'échantillon du frittage F3 est inférieure aux valeurs précédentes. Le Tableau 36 récapitule les valeurs moyennes et les écart-types associés à chacun des éléments mesurés.

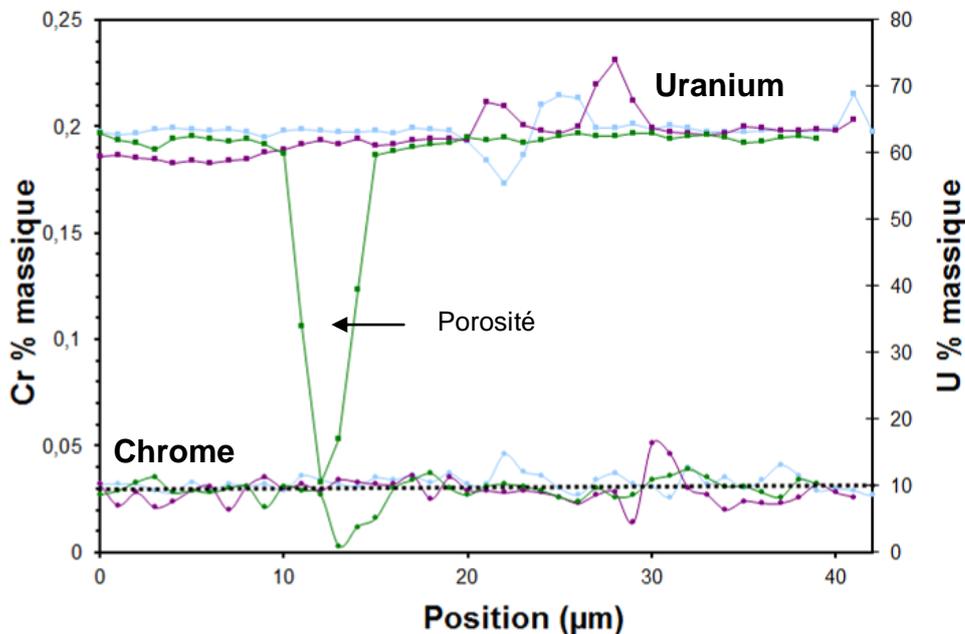
**Tableau 36 : Teneurs moyennes des éléments de la matrice de l'oxyde mixte (U<sub>0,89</sub>Pu<sub>0,11</sub>)O<sub>2-x</sub> présenté Figure 105. Nombre de mesures ponctuelles : 94, 74 et 79 à l'issue des frittages F1, F2 et F3 respectivement**

Frittage F1 (1720°C, - 442 kJ.mol <sup>-1</sup> )					
Eléments	O	Cr	Pu	U	somme
Teneur (wt %)	11,18	0,056	9,71	77,73	98,76
Ecart-type (wt %)	0,23	0,006	0,39	0,64	0,43
Frittage F2 (1710°C, - 411 kJ.mol <sup>-1</sup> )					
Eléments	O	Cr	Pu	U	somme
Teneur (wt %)	11,09	0,054	10,53	77,71	99,40
Ecart-type (wt %)	0,20	0,005	0,33	0,40	0,49
Frittage F3 (1720°C, - 366 kJ.mol <sup>-1</sup> )					
Eléments	O	Cr	Pu	U	somme
Teneur (wt %)	10,99	0,030	10,00	76,67	97,70
Ecart-type (wt %)	0,16	0,005	0,26	0,39	0,41
Limite de détection (ppm)	714	120	1745	2350	---

La solubilité du chrome est de  $560 \pm 60$  ppm pour le frittage F1, de  $540 \pm 40$  ppm pour F2 et de  $300 \pm 50$  ppm pour le frittage F3. Compte tenu de l'incertitude, la solubilité du chrome peut être considérée comme constante pour les deux premiers potentiels d'oxygène étudiés (réducteur et intermédiaire). Cette solubilité est nettement plus faible pour les conditions les plus oxydantes (F3).

#### 4.1.2. Oxyde mixte (U<sub>0,725</sub>Pu<sub>0,275</sub>)O<sub>2-x</sub> dopé à 3000 ppm Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

La Figure 106 présente les profils de concentration en chrome et en uranium de la matrice (U<sub>0,725</sub>Pu<sub>0,275</sub>)O<sub>2-x</sub> issue des frittages F1 (1720°C, - 442 kJ.mol<sup>-1</sup>), F2 (1710°C, - 411 kJ.mol<sup>-1</sup>) et F3 (1720°C, - 366 kJ.mol<sup>-1</sup>).



**Figure 106 : Profils de concentration des éléments Cr et U au sein de la matrice (U<sub>0,725</sub>Pu<sub>0,275</sub>)O<sub>2-x</sub> issue des frittages (—) F1 : 1720°C, - 442 kJ.mol<sup>-1</sup>; (—) F2 : 1710°C, - 411 kJ.mol<sup>-1</sup> et (—) F3 : 1720°C, - 366 kJ.mol<sup>-1</sup>. (····) Valeur moyenne de solubilité du Cr et qui ne dépend pas des conditions thermodynamiques de frittage**

D'après la Figure 106, la valeur moyenne de solubilité du chrome est identique à l'issue des trois frittages. On observe aussi que le profil de solubilité du Cr au sein de l'échantillon du frittage F3 a traversé

une porosité, ce qui se traduit par la présence de sous-concentrations en uranium et en chrome. Le Tableau 37 récapitule les valeurs moyennes et les écart-types associés à chacun des éléments mesurés.

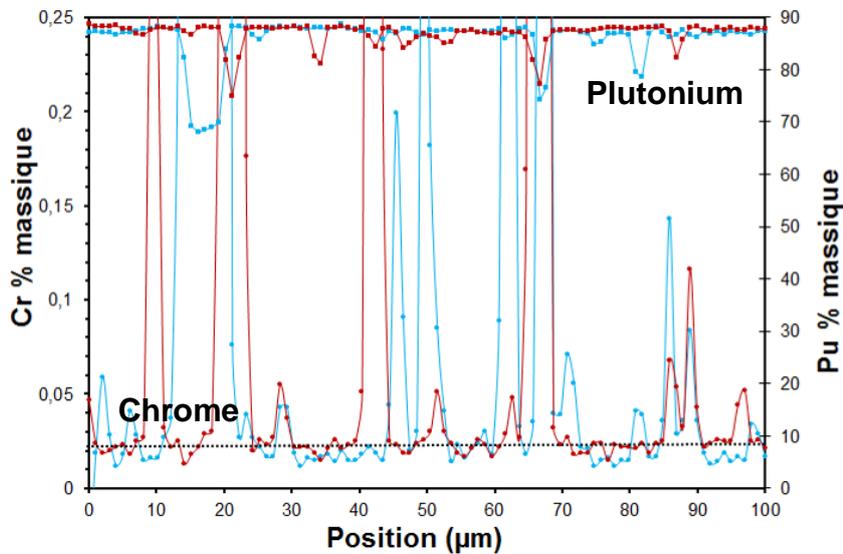
**Tableau 37 : Teneurs moyennes des éléments de la matrice de l'oxyde mixte (U<sub>0,725</sub>Pu<sub>0,275</sub>)O<sub>2-x</sub> présenté Figure 106. Nombre de mesures ponctuelles : 64, 41 et 39 à l'issue des frittages F1, F2 et F3 respectivement**

Frittage F1 (1720°C, - 442 kJ.mol <sup>-1</sup> )					
Eléments	O	Cr	Pu	U	somme
Teneur (wt %)	10,99	0,033	24,12	63,35	98,50
Ecart-type (wt %)	0,25	0,004	0,26	0,33	0,54
Frittage F2 (1710°C, - 411 kJ.mol <sup>-1</sup> )					
Eléments	O	Cr	Pu	U	somme
Teneur (wt %)	11,19	0,028	24,94	62,48	98,64
Ecart-type (wt %)	0,18	0,004	3,12	3,19	0,42
Frittage F3 (1720°C, - 366 kJ.mol <sup>-1</sup> )					
Eléments	O	Cr	Pu	U	somme
Teneur (wt %)	10,88	0,030	24,81	62,15	97,87
Ecart-type (wt %)	0,26	0,003	0,39	0,54	0,68
Limite de détection (ppm)	686	121	1938	2287	---

La solubilité du chrome est de  $330 \pm 40$  ppm pour le frittage F1, de  $280 \pm 40$  ppm pour F2 et de  $330 \pm 30$  pour F3. Compte tenu de l'incertitude, la solubilité du chrome semble être indépendante du potentiel d'oxygène étudié.

#### 4.1.3. Dioxyde de plutonium PuO<sub>2-x</sub> dopé à 3000 ppm Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

La Figure 107 présente les profils de concentration en chrome et en plutonium de la matrice PuO<sub>2-x</sub> issue des frittages F1 (1720°C, - 442 kJ.mol<sup>-1</sup>) et F3 (1720°C, - 366 kJ.mol<sup>-1</sup>).



**Figure 107 : Profils de concentration des éléments Cr et Pu au sein de la matrice PuO<sub>2-x</sub> issue des frittages (—) F1 : 1720°C, - 442 kJ.mol<sup>-1</sup> et (—) F3 : 1720°C, - 366 kJ.mol<sup>-1</sup>. Le trait en pointillé représente la valeur moyenne de solubilité du Cr qui ne dépend des conditions thermodynamiques de frittage**

Les profils de solubilité du chrome dans le dioxyde de plutonium montrent une grande dispersion. Elle est due à la présence de nombreux précipités de taille micrométrique et identifiables par des sur-concentrations en Cr associées à des sous-concentrations en plutonium. Comparativement aux oxydes

mixtes, les précipités présents au sein de la microstructure du dioxyde de plutonium, sont plus fins et plus nombreux. Les mesures montrent que du fait que la solubilité du chrome dans le dioxyde de plutonium soit bien inférieure à celle dans les oxydes mixtes, la formation de précipités est fortement favorisée dans le cas du dioxyde de plutonium à teneur en dopant identique.

Le Tableau 38 récapitule les teneurs moyennes en éléments O, Cr, Pu et Am et leurs écarts-types statistiques, après suppression des points correspondant aux précipités. La mesure de la concentration massique en américium et en plutonium indique que, dans la matrice, le rapport massique Am/Pu est de  $1,06 \pm 0,03$  % dans le cas du frittage F1 et de  $1,01 \pm 0,05$  % dans le cas du frittage F3. Ces valeurs sont 40 % inférieures à celle calculée à partir de l'isotopie du lot de dioxyde de plutonium (M401A), qui affiche un rapport massique Am/Pu de 1,70 %. L'écart provient très probablement de la fraction non négligeable d'américium concentrée dans les précipités de (Pu,Am)CrO<sub>3</sub>.

**Tableau 38 : Teneurs moyennes en éléments de la matrice du dioxyde de plutonium PuO<sub>2-x</sub> présenté Figure 107. Nombre de mesures ponctuelles : 100 mesures à l'issue du frittage le plus réducteur (F1) et le plus oxydant (F3)**

<b>Frittage F1 (1720°C, -442 kJ.mol<sup>-1</sup>)</b>					
Eléments	O	Cr	Pu	Am	somme
Teneur (wt %)	10.86	0.018	87.30	0.93	99.11
Ecart-type (wt %)	0.34	0.004	0.75	0.02	0.90
<b>Frittage F3 (1720°C, -366 kJ.mol<sup>-1</sup>)</b>					
Eléments	O	Cr	Pu	Am	somme
Teneur (wt %)	10.72	0.022	87.42	0.88	99.05
Ecart-type (wt %)	0.44	0.004	1.35	0.04	1.49
Limite de détection (ppm)	530	104	1684	540	---

La solubilité du chrome est de  $180 \pm 40$  ppm pour le frittage F1 et de  $220 \pm 40$  ppm pour le frittage F3. Compte tenu de l'incertitude, la solubilité du chrome semble être indépendante du potentiel d'oxygène étudié. C'est pourquoi la solubilité du chrome au terme du frittage F2 n'a pas été analysée par microsonde.

## 4.2. SPECIATION DU CHROME EN SOLUTION

L'étude de la forme chimique du Cr solubilisé est effectuée à partir d'échantillons dopés à 500 ppm  $Cr_2O_3$ . Pour la fabrication de ces échantillons, le palier isotherme du cycle de frittage est de 8 heures au lieu de quatre heures pour les oxydes mixtes saturés en chrome (dopés à 3000 ppm  $Cr_2O_3$ ). Ces nouvelles conditions de frittage seront notées F1', F2' et F3', correspondant aux atmosphères réductrices, intermédiaires et oxydantes respectivement. Cette prolongation de la durée de frittage a été choisie de sorte à s'assurer que les microstructures soient suffisamment homogènes en terme de répartition U et Pu et obtenir ainsi un signal du chrome solubilisé dans la solution solide (U,Pu) $O_2$  uniquement. La teneur initiale de 500 ppm  $Cr_2O_3$  (soit  $\sim 340$  ppm Cr) est inférieure ou proche de la solubilité du chrome dans l'oxyde mixte telle qu'elle a été présentée dans le paragraphe précédent. En conséquence, les spectres XANES ne devraient refléter qu'essentiellement la forme chimique du chrome solubilisée.

### 4.2.1. Etude des spectres XANES

La Figure 108 et la Figure 109 présentent les spectres XANES et les dérivées au seuil K du chrome respectivement, des oxydes mixtes à 11 et 27,5 % Pu/(U+Pu) dopés à 500 ppm  $Cr_2O_3$  et issus des trois frittages F1', F2' et F3'. Ces spectres sont comparés à celui du chrome métallique et du chrome solubilisé dans  $UO_2$ .

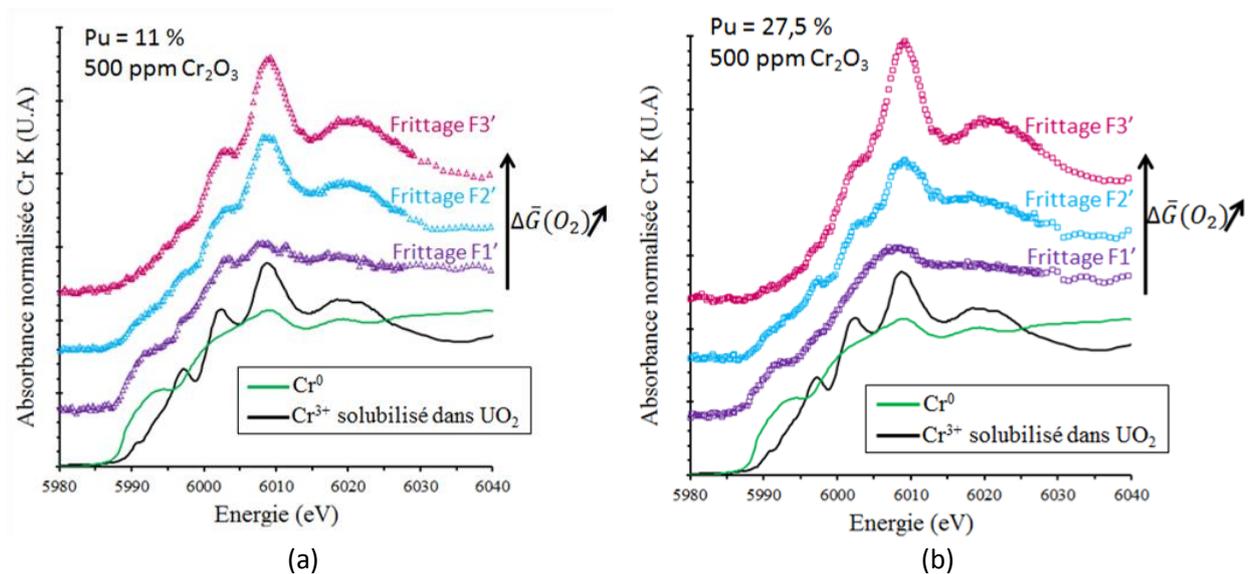


Figure 108 : Evolution en fonction du potentiel d'oxygène des spectre XANES des oxydes mixtes à 11 % et 27,5 % Pu/(U+Pu) dopé à 500 ppm  $Cr_2O_3$ . Comparaison des spectres expérimentaux avec ceux collectés sur les composés de référence Cr(s) et  $Cr^{3+}$  solubilisé dans la matrice  $UO_2$

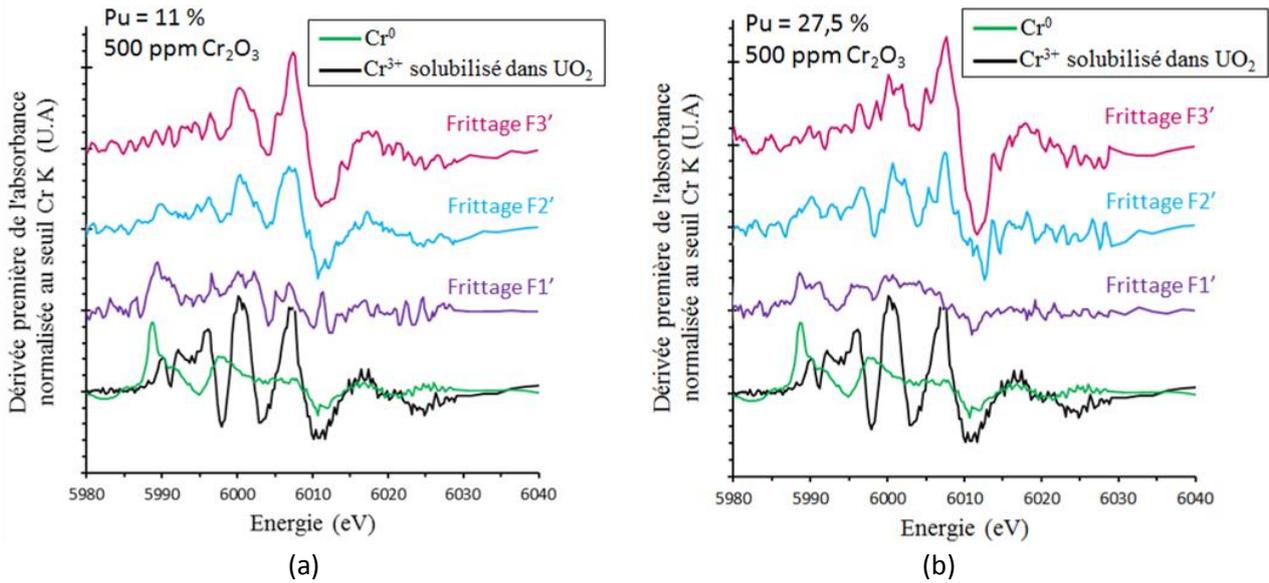


Figure 109 : Evolution, en fonction du potentiel d'oxygène, des dérivées des spectre XANES des oxydes mixtes à 11 et 27,5 % Pu/(U+Pu) dopés à 500 ppm Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Comparaison des spectres expérimentaux avec ceux collectés sur les composés de référence Cr(s) et Cr<sup>3+</sup> solubilisé dans la matrice UO<sub>2</sub>

Pour chacune des atmosphères de frittage les spectres des échantillons à 11 et 27,5 % Pu/(U+Pu) sont très similaires. Il n'existe pas d'évolution de l'environnement du chrome en fonction de la teneur en plutonium de l'oxyde mixte (U<sub>1-y</sub>Pu<sub>y</sub>)O<sub>2-x</sub> avec 0,11 ≤ y ≤ 0,275. Les dérivées des spectres, présentées Figure 109, sont très bruitées du fait de la faible teneur en chrome.

La Figure 110 présente les spectres XANES des oxydes mixtes à 11 et 27,5 % Pu/(U+Pu) dopés à 500 ppm Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et issus du frittage intermédiaire (F2') et le plus oxydant (F3'). Ces spectres sont comparés à celui du chrome solubilisé dans UO<sub>2</sub>.

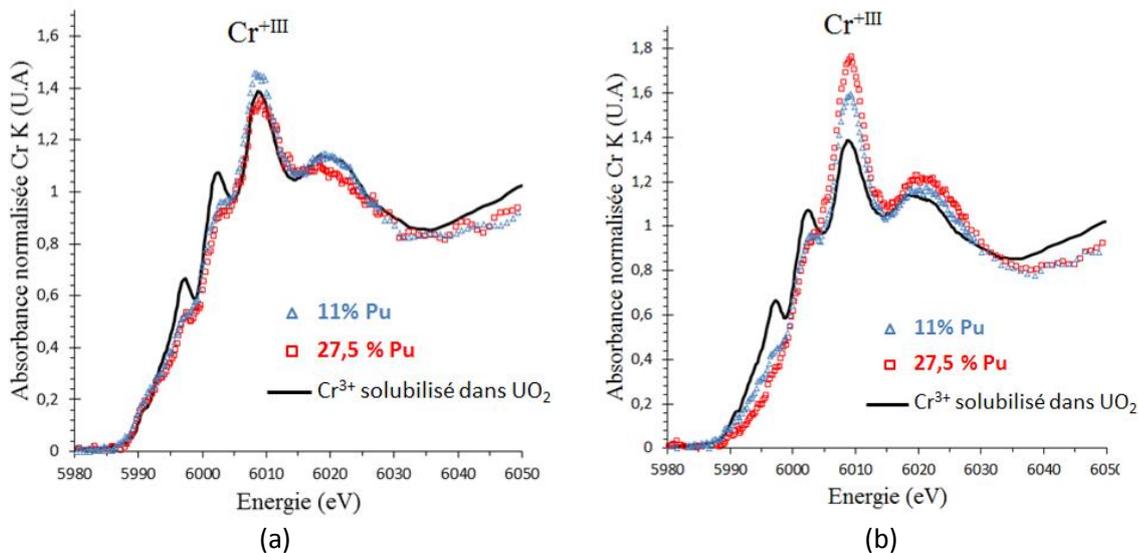
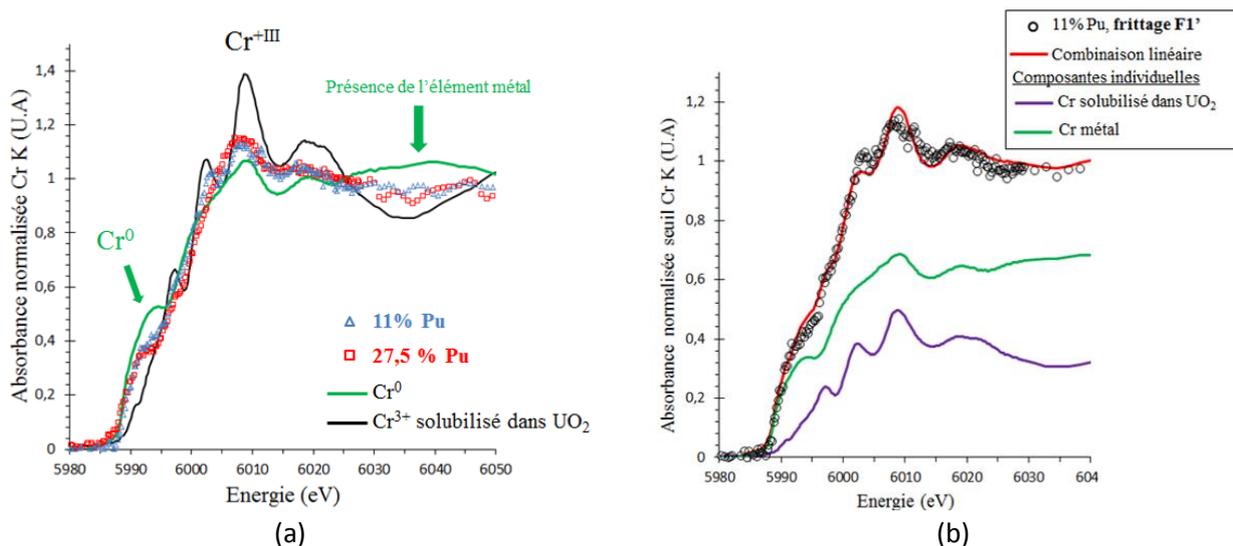


Figure 110 : Spectres XANES des oxydes mixtes à 11 et 27,5 % Pu/(U+Pu) dopés à 500 ppm Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et issus du frittage (a) intermédiaire F2' (b) le plus oxydant F3'. Les spectres sont comparés au spectre du Cr<sup>3+</sup> solubilisé dans UO<sub>2</sub>

Comme illustré Figure 110, les spectres des échantillons F2' et F3' s'apparentent à celui du chrome « en solution » dans UO<sub>2</sub>. **La forte intensité et la position de la raie blanche indiquent que le chrome solubilisé est au degré d'oxydation +III, dans un environnement octaédrique.** On retrouve également, avec une intensité moindre, les deux épaulements dans la montée de la raie blanche qui sont liés à l'environnement de l'uranium ou du plutonium autour du site occupé par le chrome. Il existe toutefois quelques différences au sein des spectres issus de ces deux frittages. Tout d'abord, l'intensité de la raie blanche est plus forte pour les spectres des échantillons issus du frittage le plus oxydant (F3'). Ensuite, un léger épaulement dans la région 5588-6000 eV est visible dans le cas du spectre issu du frittage intermédiaire (F2'). Ces différences indiquent que la géométrie du site octaédrique est très légèrement différente selon le frittage mis en œuvre. **Néanmoins, ces spectres confirment que le degré d'oxydation du chrome solubilisé dans (U,Pu)O<sub>2</sub> ne dépend pas du potentiel d'oxygène.**

Pour les conditions les plus réductrices : frittage F1' (Figure 111), l'intensité de la raie blanche est très faible. Une contribution du Cr métallique est clairement mise en évidence, ce qui signifie que des précipités métalliques sont présents. Comme présenté Figure 111.b, les spectres issus du frittage F1' sont relativement bien ajustés par une combinaison linéaire de 64 % molaire de chrome métallique et de 36 % molaire de Cr<sup>3+</sup> solubilisé dans UO<sub>2</sub>. Le spectre du chrome solubilisé dans UO<sub>2</sub> a été choisi car il permet d'obtenir le meilleur facteur de corrélation. La différence principale entre le spectre expérimental et l'ajustement est le « pic » à 6002,2 ± 0,5 eV. Ce « pic » est également observé sur le spectre du chrome solubilisé dans UO<sub>2</sub> et il est lié à l'environnement de l'uranium autour du site octaédrique. L'ajustement ne permet cependant pas reproduire correctement cet épaulement ce qui pourrait signifier que le site octaédrique du chrome dans la solution solide (U,Pu)O<sub>2</sub> est légèrement différent du site octaédrique du chrome dans UO<sub>2</sub>.

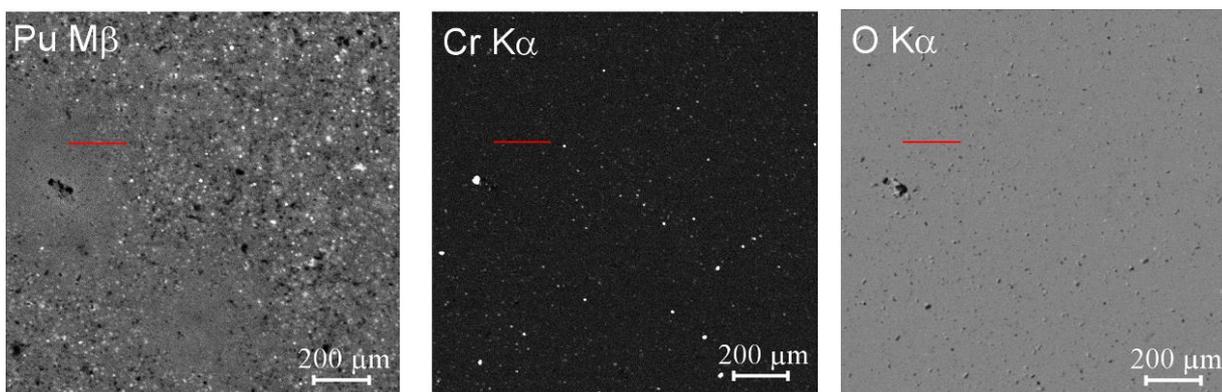


**Figure 111 : (a) Spectres XANES des oxydes mixtes à 11 et 27,5 % Pu/(U+Pu) dopés à 500 ppm Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et issus du frittage le plus réducteur (F1'). (b) Ajustement du spectre expérimental de l'oxyde mixte à 11 % Pu/(U+Pu) par combinaison linéaire de 64 % de Cr métallique et de 36% de Cr<sup>3+</sup> solubilisé dans UO<sub>2</sub> ; paramètres de l'ajustement :  $R = 1.10^{-3}$  ;  $\chi^2 = 9.10^{-4}$**

La présence de précipités métalliques (associés au signal du Cr<sup>0</sup>), laisse à penser que la teneur en chrome est supérieure à la solubilité du chrome pour l'oxyde mixte à 11% Pu/(U+Pu) fritté dans ces conditions. Or, les mesures microsonde prévoient pour les conditions thermodynamiques F1, proches de celles de F1', une solubilité du chrome de 560 ± 60 ppm (d'après le pour la teneur de 11% en Pu), ce qui

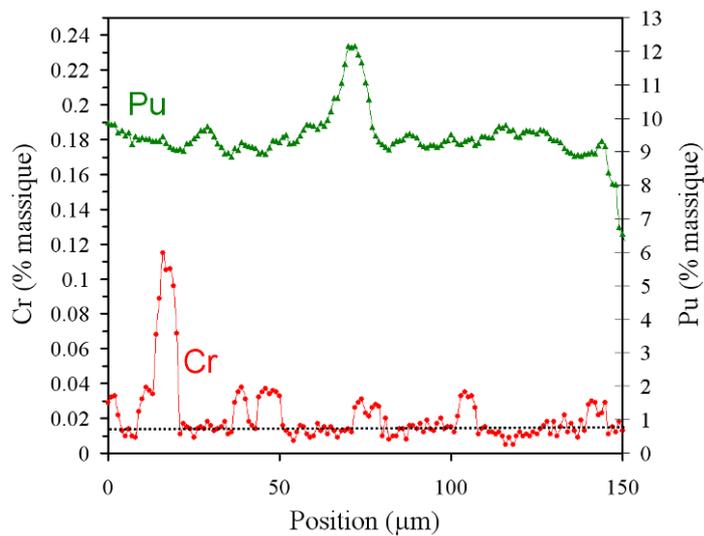
est supérieur à la teneur initiale en chrome de 340 ppm Cr. L'hypothèse la plus probable permettant d'expliquer la présence de ces précipités est la suivante : le frittage F1' proche de la frontière Cr(s)/PuCrO<sub>3</sub>(s), correspondrait en fait au domaine de stabilité du chrome métallique seul, sans PuCrO<sub>3</sub>. Le domaine de stabilité du chrome métallique apparaîtrait à des pressions partielles d'oxygène légèrement inférieures à 10<sup>-11,6</sup> atm (- 442 kJ.mol<sup>-1</sup> à 1720°C). Le frittage dans ce domaine serait provoqué par une variation de la pression partielle d'oxygène, suspectée pendant la manipulation. Dans ces conditions thermodynamiques (F1'), la solubilité du chrome serait nettement plus faible et le chrome en excès précipiterait sous la forme de chrome métallique uniquement.

Afin de valider l'hypothèse de la présence de précipités de Cr métallique sans précipités de PuCrO<sub>3</sub> et la faible solubilité du chrome dans la matrice, l'échantillon a été analysé à la microsonde électronique. Comme le montre les cartographies X, présentées Figure 112, des précipités de chrome métallique sont visibles au sein de l'échantillon ce qui démontre bien que la limite de solubilité a été atteinte.



**Figure 112 : Cartographies X de surface 1024\*1024 µm<sup>2</sup> des éléments Pu, Cr et O acquises en cœur de pastille de l'oxyde mixte à 11% Pu/(U+Pu) dopé à 500 ppm Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> issu du frittage le plus réducteur F1'. Le trait rouge représente le positionnement du profil de solubilité**

Un profil quantitatif positionné dans une zone relativement homogène (trait rouge sur la Figure 112) a été enregistré afin de mesurer la solubilité du chrome au sein de la matrice. Bien que la cartographie en chrome ne fasse pas apparaître de sur-concentrations en chrome relatives à la présence de précipités à l'endroit où le profil est positionné, le profil de concentration en chrome, présenté Figure 113, indique clairement la traversée de précipités. Ces précipités sont de taille micrométrique, ou inférieure, ce qui explique qu'ils ne soient pas visibles par analyse qualitative. Ils ne sont pas associés à des sur-concentrations en plutonium ce qui confirme l'absence du précipité PuCrO<sub>3</sub> et un frittage probablement effectué dans le domaine de stabilité du Cr métallique. Au terme de ce frittage (F1'), la solubilité du chrome dans la matrice de l'oxyde mixte est de 135 ± 30 ppm pour une teneur en plutonium de 9,4 ± 0,7 %.



**Figure 113 : Profils de concentration des éléments chrome et plutonium enregistrés en cœur de pastille de l'oxyde mixte à 11% Pu/(U+Pu) dopé à 500 ppm  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  issu du frittage le plus réducteur F1'. La solubilité du chrome de  $135 \pm 30$  ppm est représentée par la ligne en pointillés**

#### 4.2.2. Environnement local du Cr solubilisé par EXAFS

Compte tenu de la faible solubilité du chrome et des normes de radioprotection, il a été très difficile d'obtenir un signal EXAFS du chrome solubilisé dans la matrice (U,Pu)O<sub>2</sub>. Seul un échantillon nous a permis d'obtenir ce signal, il s'agit de l'oxyde mixte à 27,5 % Pu/(Pu+U) dopé à 500 ppm Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et issu du frittage le plus oxydant (F3'). La Figure 114 compare, au seuil K du Cr, les oscillations EXAFS de l'échantillon de Cr solubilisé dans (U,Pu)O<sub>2</sub> avec celles des composés de référence : FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et Cr<sup>3+</sup> solubilisé dans la matrice UO<sub>2</sub>. Le rapport signal sur bruit des oscillations EXAFS de l'échantillon est, au-delà de 8,5 Å<sup>-1</sup> trop faible pour que le spectre soit interprété correctement. Dans la gamme de vecteur d'onde d'intérêt : 3,5 ≤ k ≤ 8,5 Å<sup>-1</sup>, le signal expérimental est différent de celui du Cr solubilisé dans UO<sub>2</sub> et similaire à celui du Cr dans la chromite. Ce résultat signifie que l'environnement local du Cr dans la matrice (U,Pu)O<sub>2</sub> est proche de celui du Cr dans le composé FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Pour rappel, la chromite, FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, de structure spinelle, cristallise dans le groupe d'espace Fd-3m. Sa maille holoèdre est d'ordre 8 et 8 de ses 64 sites tétraédriques sont occupés par Fe<sup>2+</sup> (sites A de la symétrie locale T<sub>d</sub>), tandis que 16 des 32 sites sont occupés par des Cr<sup>3+</sup> (sites B de symétrie locale O<sub>h</sub>) pour le cas de la spinelle directe.

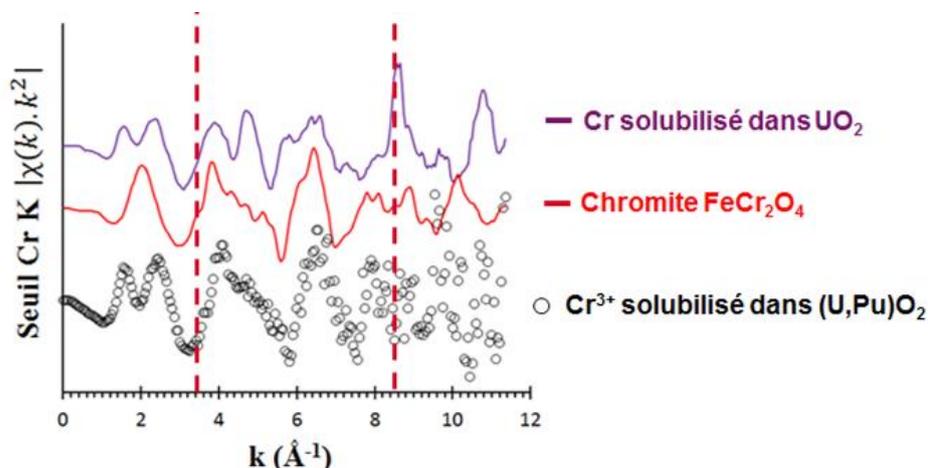


Figure 114 : Comparaison des oscillations EXAFS au seuil K du Cr collectées sur l'échantillon de Cr solubilisé dans (U,Pu)O<sub>2</sub> et sur les références FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et Cr<sup>3+</sup> solubilisé dans UO<sub>2</sub>.

La Figure 115 compare la transformée de Fourier des oscillations EXAFS de l'échantillon de Cr solubilisé dans (U,Pu)O<sub>2</sub> et celle de la chromite FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Les bornes de la transformée de Fourier ont été prises entre 3,5 et 8,5 Å<sup>-1</sup>.

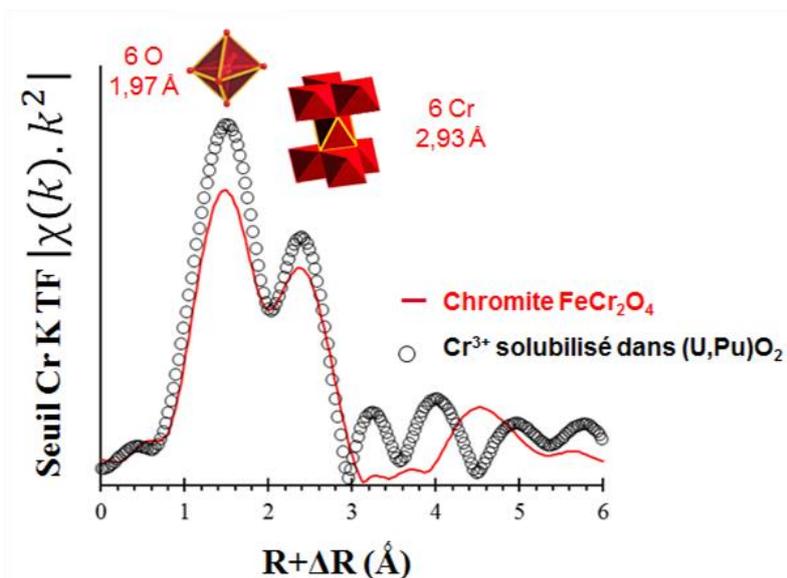


Figure 115 : Comparaison de la transformée de Fourier des oscillations EXAFS au seuil K du Cr de l'échantillon de Cr solubilisé dans (U,Pu)O<sub>2</sub> et de la référence FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Les bornes de la transformée de Fourier ont été prises entre 3,5 et 8,5 Å<sup>-1</sup>.

Dans le cas de la chromite, la première sphère de coordination correspond à la présence de 6 atomes de Cr à 1,97 Å. On retrouve, sur le spectre du Cr solubilisé dans (U,Pu)O<sub>2</sub>, cette première sphère de coordination caractéristique de l'environnement octaédrique du Cr<sup>3+</sup>. La symétrie octaédrique du site occupé par Cr est incompatible avec la formation d'une solution solide de type (U,Pu,Cr)O<sub>2</sub> car, dans le cas d'une substitution de l'uranium ou du plutonium par un atome de chrome, une symétrie cubique du Cr aurait dû être observée. La symétrie octaédrique est également incompatible avec une position du chrome dans le site interstitiel du réseau fluorine de coordinance cubique.

Dans le cas du composé de référence FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, la seconde sphère de coordination correspond à des liaisons Cr-Cr, notamment à la présence de 6 atomes de chrome à 2,93 Å. La présence de cette sphère de coordination sur le spectre du Cr solubilisé dans (U,Pu)O<sub>2</sub> pourrait signifier que les atomes de Cr ne sont pas isolés. Ils formeraient des liaisons.

Pour l'affinement EXAFS du spectre expérimental du Cr solubilisé dans (U,Pu)O<sub>2</sub>, le modèle structural utilisé est donc la structure spinelle A<sup>2+</sup>B<sup>3+</sup><sub>2</sub>O<sub>4</sub> de groupe d'espace Fd-3m (n°227). La magnésiochromite MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a été choisie comme référence de spinelle directe pour le choix du paramètre cristallin, (8,333 Å) et de la position des atomes d'oxygène, indiquée dans le Tableau 39.

Tableau 39 : Position des atomes dans la structure spinelle MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [JUH08]

Atomes	Sites	x	y	z
Mg <sub>A</sub>	8a	1/8	1/8	1/8
Cr <sub>B</sub>	16d	1/2	1/2	1/2
O	32e	0,2612	0,2612	0,2612

Les spectres expérimentaux du chrome solubilisé dans (U,Pu)O<sub>2</sub> et celui affiné à partir du modèle structural de la structure spinelle sont présentés Figure 116. Les grandeurs physiques associées sont données dans le Tableau 40.

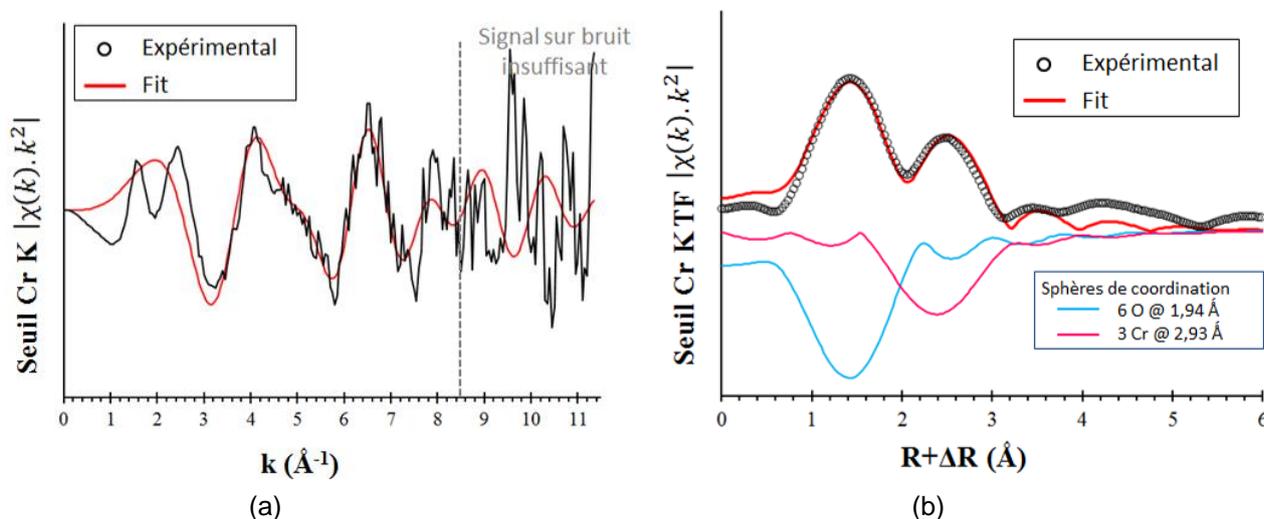


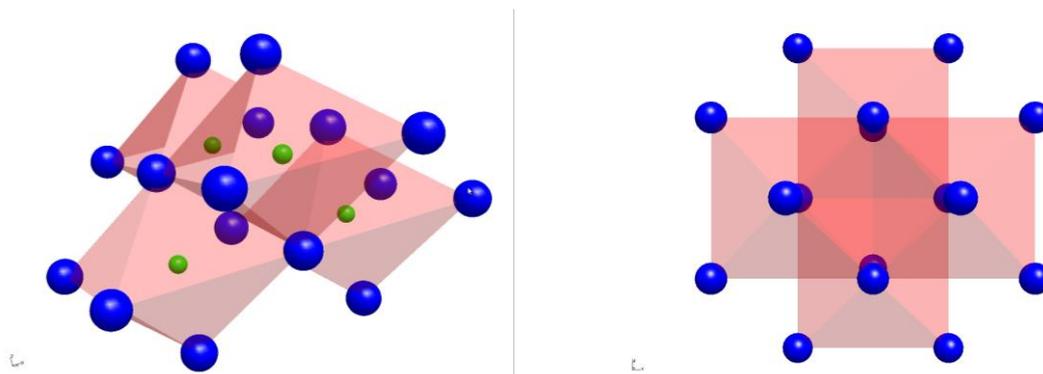
Figure 116 : Résultats de l'affinement EXAFS réalisé sur l'échantillon de chrome solubilisé dans (U,Pu)O<sub>2-x</sub>

Tableau 40 : Données numériques obtenues lors de l'affinement du spectre EXAFS du Cr solubilisé dans (U,Pu)O<sub>2</sub>

Sphère	Nombre de coordination	Distance ( $\text{\AA}$ )	$\sigma^2$ ( $\text{\AA}^2$ )
Cr-O	6,0(5)	1,94(2)	0,004(2)
Cr-Cr	3,0(5)	2,93(2)	0,003(2)
Paramètres généraux	$S0^2 = 0,8$	$\Delta E_0 = 2,2 \text{ eV}$	$R_{\text{factor}} = 0,020$
Intervalle de fit : $1,0 \text{ \AA} < R < 3,5 \text{ \AA}$			
Bornes de la transformée de Fourier : $3,5 \text{ \AA}^{-1} < k < 8,5 \text{ \AA}^{-1}$			

Le modèle structural utilisé permet de proposer une première sphère de coordination avec 6,0(5) atomes d'oxygène. Cette sphère est en accord avec les résultats attendus vis-à-vis du XANES avec un environnement du Cr<sup>3+</sup> en symétrie octaédrique. La seconde sphère de coordination composée de 3,0(5) atomes de chrome à 2,93(2)  $\text{\AA}$ , indique que les groupements CrO<sub>6</sub> ne sont répartis aléatoirement dans la matrice. Les atomes de chromes sont donc agrégés par 4 (chaque atome de Cr a ainsi 3 chromes voisins) et formeraient des défauts complexes sous la forme de groupements CrO<sub>6</sub> consécutifs en équilibre dans la structure fluorine (U,Pu)O<sub>2</sub>. La distance Cr-Cr de 2,93(2)  $\text{\AA}$  est équivalente à la distance Cr-Cr dans la chromite FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [DOE06], mais largement inférieure à celle mesurée dans le cas de l'UO<sub>2</sub> dopé Cr (3,06(2)  $\text{\AA}$ ). Par ailleurs, le nombre de coordination de 3,0(5) ne correspond pas aux 6 atomes de chromes rencontrés dans la structure spinelle. Le rapport des distances Cr-O/Cr-Cr =  $0,66 \pm 0,1$  est proche de celui qui correspond à des octaèdres partageant une arête Cr-O/Cr-Cr = 0,707. Par ailleurs les 3 voisins d'un Cr donné sont à la même distance. Les Cr sont donc disposés au sommet d'un tétraèdre d'arête Cr-Cr = 2,93  $\text{\AA}$ . Compte tenu du rapport signal sur bruit insuffisant, il n'est pas possible d'étudier la troisième sphère de coordination, qui aurait probablement permis d'obtenir des informations sur les liaisons formées entre ce défaut et la matrice. A noter que l'affinement à partir d'une structure contenant des ions au degré d'oxydation +II ne démontre en aucun cas leur présence au sein de la matrice. Les spectres XANES ont d'ailleurs montré que chrome solubilisé est uniquement au degré d'oxydation +III.

L'analyse de la transformée de Fourier du signal entre 3.5 et 8.5  $\text{\AA}^{-1}$  permet ainsi de reconstruire le voisinage local du défaut limité aux deux premières couches de voisin d'un chrome. Une représentation cristallographique de ce défaut est proposée Figure 117.



**Figure 117 : Description cristallographique du défaut induit par Cr solubilisé. Les atomes de Cr sont représentés en vert et les atomes d'oxygènes en bleu.**

Les distances Cr-O et Cr-Cr sont très différentes de celles mesurées sur UO<sub>2</sub> dopé chrome. Ce résultat montre que les défauts structuraux sont différents au sein de ces deux matériaux. Dans le cas de UO<sub>2</sub> dopé chrome, le défaut structural a été décrit en considérant que les agrégats de groupements CrO<sub>6</sub> formaient un empilement de feuillets désorientés les uns par rapport aux autres. Ces feuillets formeraient des défauts plans en équilibre avec la structure UO<sub>2</sub>. Les atomes de chrome étant trivalents, afin de respecter l'électronéutralité, une compensation de charge avec les ions U<sup>5+</sup> est nécessairement présente.

Dans le cas de (U,Pu)O<sub>2</sub>, la présence de plutonium, susceptible de se réduire, pourrait conduire à des mécanismes de compensation de charge différents. Comme il sera montré dans le Tableau 41, la solubilité du Cr diminue avec l'augmentation de la teneur en plutonium dans le domaine de stabilité du composé PuCrO<sub>3</sub>. Ce résultat pourrait être lié au fait qu'avec la diminution de la teneur en uranium, (i.e. l'augmentation de la teneur en plutonium), la compensation de charge est rendue difficile car le plutonium ne peut pas être oxydé à un état de valence supérieur à +IV.

Une hypothèse pour décrire le modèle structural de défauts serait de considérer que les atomes de chrome trivalents solubilisés se situeraient à proximité de défauts complexes formés par le plutonium réduit, de type Pu<sup>3+</sup>-V<sub>O</sub>-Pu<sup>3+</sup>. Cette proximité avec des ions de plutonium réduits est appuyée par la modification du spectre XANES, lorsque le potentiel d'oxygène imposé lors du frittage diminue (cf. Figure 110). L'apparition d'un épaulement dans la montée de la raie blanche et la diminution de l'intensité de la raie blanche suggèrent une modification de l'environnement local autour du chrome (déformation des octaèdres : effet Jahn-Teller ?). Cette modification pourrait être liée à l'augmentation de la concentration en Pu<sup>III</sup> lorsque le potentiel d'oxygène imposé lors du frittage diminue et une déformation résultante des octaèdres CrO<sub>6</sub>. Les défauts de Cr induiraient autour d'eux des défauts Pu<sup>3+</sup>-V<sub>O</sub>-Pu<sup>3+</sup> ou Cr<sup>3+</sup>-V<sub>O</sub>-Pu<sup>3+</sup> dont la lacune d'oxygène relaxerait les contraintes de la maille pour favoriser la diffusion du Pu<sup>3+</sup>.

### 4.3. RESUME DE LA CARACTERISATION DU CHROME « EN SOLUTION »

#### ○ Synthèse des mesures de solubilité du Cr dans la matrice (U,Pu)O<sub>2</sub>

Le Tableau 41 rassemble les mesures de solubilité du chrome et la nature des phases précipitées observées en fonction de la teneur Pu et du potentiel d'oxygène.

**Tableau 41 : Données expérimentales de solubilité du chrome dans l'oxyde mixte (U<sub>1-y</sub>Pu<sub>y</sub>)O<sub>2-x</sub>**

Teneur molaire en Pu (%)	T ± 20(°C)	μO <sub>2</sub> ± 10 (kJ.mol <sup>-1</sup> )	log <sub>10</sub> (PO <sub>2</sub> ) ± 0,3 PO <sub>2</sub> en bar	Phases précipitées	Cr soluble (ppm)
11	1720	- 442 (F1)	- 11,6	PuCrO <sub>3</sub> +Cr	560±60
	1710	- 411 (F2)	- 10,6	PuCrO <sub>3</sub> +Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	540±50
	1720	- 366 (F3)	-9,6	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	300±50
27,5	1720	- 442 (F1)	- 11,6	PuCrO <sub>3</sub> +Cr	330±40
	1710	- 411 (F2)	- 10,6	PuCrO <sub>3</sub>	280±40
	1720	- 366 (F3)	- 9,6	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	300±30
100	1720	- 442 (F1)	- 11,6	PuCrO <sub>3</sub>	180±40
		- 366 (F3)	- 9,6	PuCrO <sub>3</sub>	220±40

La correspondance entre la nature des phases précipitées et les valeurs de solubilité montre que, pour une teneur en plutonium donnée, lorsque la phase PuCrO<sub>3</sub> précipite, la solubilité du chrome est constante (ou indépendante du potentiel d'oxygène). En résumé, pour des conditions thermodynamiques correspondant au domaine de stabilité de la phase PuCrO<sub>3</sub>, la solubilité du Cr est de :

- 550 ± 70ppm pour une teneur molaire en Pu de 11%.
- 305 ± 70ppm pour une teneur molaire en Pu de 27,5%.
- 200 ± 60ppm pour une teneur molaire en Pu de 100%

Dans le domaine de stabilité de la phase Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la solubilité du chrome diminue lorsque le potentiel d'oxygène augmente dans le cas de l'oxyde mixte à 11% molaire en Pu. Elle passe de 550 à 300 ppm lorsque PO<sub>2</sub> atteint 10<sup>-9,6±0,3</sup> bar (- 366 kJ.mol<sup>-1</sup> à 1720 °C). Dans le cas de l'oxyde mixte, à 27,5% molaire en Pu, la solubilité du chrome reste constante même lorsque la phase précipitée change de nature. Un changement de nature du précipité sans changement de la solubilité, pourrait signifier que le point expérimental (potentiel d'oxygène, solubilité du chrome) se situe à la limite des domaines de stabilité des phases PuCrO<sub>3</sub> et Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### ○ Synthèse des résultats SAX

Les résultats obtenus à partir de l'exploitation des spectres XANES et EXAFS collectés au seuil K du chrome sur les échantillons dopés à 500 ppm Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> permettent de converger vers une proposition d'environnement cristallographique pour le chrome :

- Le chrome solubilisé est au degré d'oxydation +III. Ces ions possèdent une symétrie octaédrique avec 6 anions oxygènes formant des groupements CrO<sub>6</sub> en solution dans la structure du matériau.
- L'environnement octaédrique des ions Cr<sup>+III</sup> est incompatible avec un mode d'insertion en substitution de U ou Pu, ou dans un site interstitiel de la structure fluorine. En effet, pour ces deux modes d'insertion, un environnement cubique du Cr<sup>III</sup> est attendu, ce qui n'a pas été observé.
- L'environnement du chrome n'évolue pas en fonction de la teneur en plutonium, ni du potentiel d'oxygène imposé lors du frittage.
- Les atomes de chrome 'en solution' ne sont pas dispersés de façon aléatoire mais forment des agrégats de taille inférieure au nanomètre en équilibre avec la structure fluorine. Ils s'apparentent à des défauts complexes dans la structure et sont composés de plusieurs groupements CrO<sub>6</sub>.
- Comparativement à UO<sub>2</sub>, l'état de charge du chrome solubilisé dans (U,Pu)O<sub>2</sub> est identique. Cependant, l'environnement local du chrome dans (U,Pu)O<sub>2</sub> est différent. Ce résultat montre que les défauts structuraux sont différents au sein de ces deux matériaux. La présence de plutonium susceptible de se réduire, conduirait à des mécanismes de compensation de charge différents.

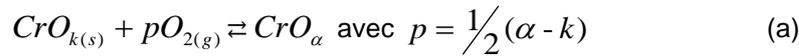
Une des fabrications à 500 ppm Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a été réalisée dans le domaine du Cr(s) uniquement. Cela montre que le domaine de stabilité du précipité PuCrO<sub>3</sub> est relativement restreint. Le domaine de stabilité du Cr métallique apparaît à des pressions partielles d'oxygène inférieures 10<sup>-11,6</sup> bar (- 442 kJ.mol<sup>-1</sup> à 1720°C). Dans ce domaine, la solubilité du Cr est très faible, elle est de 135 ppm Cr.

## 5. PROPOSITION D'UN MODELE THERMODYNAMIQUE DE SOLUBILITE DU CR

### 5.1. RAPPEL DES LOIS DE SOLUBILITE ETABLIES DANS UO<sub>2</sub>

Afin de pouvoir proposer, à terme, une description unifiée de la solubilisation du chrome dans le combustible (U,Pu)O<sub>2</sub>, dans toute la gamme de teneur Pu (0 - 100%), une démarche similaire à celle mise en œuvre dans le cas de UO<sub>2</sub> [RIG06, RIG09, RIG13] a été suivie pour l'établissement du modèle de solubilité du chrome dans la solution solide (U<sub>1-y</sub>,Pu<sub>y</sub>)O<sub>2</sub> avec y = 0,11 ; 0,275 et 1,00. Un rappel de la description du modèle de solubilité du chrome dans UO<sub>2</sub>, en termes d'équilibres chimiques, est présenté dans le paragraphe suivant.

A une température T, la réaction de dissolution de CrO<sub>k(s)</sub> dans UO<sub>2</sub> en présence d'oxygène et donnant lieu à l'espèce solubilisée CrO<sub>α</sub> s'écrit :



En supposant que l'oxygène gazeux se comporte comme un gaz parfait, i.e. que l'activité de O<sub>2</sub> soit égale à sa pression partielle exprimée en bar, la constante K<sub>s</sub>(T) de l'équilibre de dissolution s'écrit sous la forme :

$$K_s(T) = \frac{a_{CrO_{\alpha}}}{P_{O_2}^p} \text{ d'où } \log_{10}(a_{CrO_{\alpha}}) = p \log_{10}(P_{O_2}) + \log_{10}(K_s(T)) \quad (b)$$

Dans l'hypothèse d'une solution idéale ou très diluée de CrO<sub>α</sub> dans le solvant UO<sub>2</sub>, les activités des espèces en solution sont assimilées à leurs fractions molaires y d'où :

$$a_{CrO_{\alpha}} \approx y_{Cr} \quad (c)$$

L'hypothèse d'une solution idéale est justifiée, dans le contexte de notre étude, par le fait que, la solubilité du chrome étant faible, on a affaire ici à une solution solide très diluée. Ainsi la fraction molaire de l'espèce Cr solubilisée peut s'écrire sous la forme :

$$\log_{10}(y_{Cr}) = p \log(P_{O_2}) + \log(K_s(T)) \quad (d)$$

Le facteur p traduisant la pente de la droite de solubilité du chrome en fonction de P<sub>O<sub>2</sub></sub> et défini par les coefficients stœchiométriques de la réaction de solubilisation (cf. équation (a)), est égal à :

- 0 si la stœchiométrie de l'espèce solubilisée est identique à celle de la phase précipitée.
- ≠0 si la stœchiométrie de l'espèce solubilisée est différente de celle de la phase précipitée.

### 5.2. REACTIONS DE SOLUBILISATION ET LOIS DE VARIATION DE LA SOLUBILITE DANS (U, Pu)O<sub>2-x</sub>

Comme dans le cas de l'UO<sub>2</sub>, les résultats XAS après refroidissement rapide, ont montré que l'environnement du Cr<sup>+III</sup> solubilisé ne permettait pas d'envisager une position en insertion dans le réseau fluorine ou en substitution du Pu ou de l'U. Le chrome solubilisé forme des défauts complexes ce qui est incompatible avec une représentation simple de la solubilisation.

Pour autant, plusieurs observations expérimentales (microscopiques et macroscopiques) complémentaires conduisent à proposer une stœchiométrie « simple » de l'espèce solubilisée, en accord avec les variations de solubilité observées :

- les résultats XAS ont montré que le chrome solubilisé est présent sous le degré d'oxydation +III, dans toutes les conditions étudiées et ce quelle que soit la composition de la phase précipitée (Cr, PuCrO<sub>3</sub> ou Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). De plus, son environnement dans la structure fluorine est indépendant des conditions de frittage et de la teneur en plutonium.
- Dans toutes les conditions expérimentales où le précipité PuCrO<sub>3(sc)</sub> est présent, la solubilité du chrome est constante, indépendamment de P<sub>O<sub>2</sub></sub>, ce qui suggère, d'un point de vue du bilan de matière, que la forme solubilisée est de même stœchiométrie que le composé défini PuCrO<sub>3</sub>.
- Dans le domaine de stabilité de Cr<sub>2</sub>O<sub>3(sc)</sub>, la solubilité du chrome varie avec P<sub>O<sub>2</sub></sub> (cf. données expérimentales avec Pu = 11%), ce qui conduit à exclure une forme solubilisée de type CrO<sub>3/2(ss)</sub>, comme dans le cas de UO<sub>2</sub>.
- Dans le cas de UO<sub>2</sub> dopé chrome, le chrome solubilisé est au degré d'oxydation +III, entouré d'atomes d'oxygène. La forme chimique utilisée pour la description du modèle est CrO<sub>3/2(ss)</sub> [RIG13]. Dans le cas de (U,Pu)O<sub>2</sub> dopé Cr, l'état de charge est identique mais l'environnement local est différent. Ainsi, le modèle structural est différent. Cette différence est probablement liée à la présence de plutonium susceptible de se réduire dans l'environnement du Cr. Les atomes de chrome solubilisés pourraient être localisés à proximité des atomes de Pu<sup>3+</sup>, ce qui justifierait l'utilisation de la forme chimique PuCrO<sub>3</sub>.

Ces considérations démontrent que, pour les 3 matériaux étudiés, la forme solubilisée compatible thermodynamiquement avec les variations de solubilité mesurées dans le domaine de stabilité de la phase solide PuCrO<sub>3(sc)</sub> est de type PuCrO<sub>3(ss)</sub>. Par ailleurs, quand la phase solide Cr<sub>2</sub>O<sub>3(sc)</sub> est stabilisée, un équilibre avec la forme soluble PuCrO<sub>3(ss)</sub> prévoit une variation de solubilité en fonction de P<sub>O<sub>2</sub></sub> de pente de l'ordre de -1/4, ce qui est en accord avec les observations expérimentales (cf. données expérimentales avec Pu = 11%).

Sur la base de cette analyse, on pose donc l'hypothèse pour l'établissement du modèle que, pour tous les matériaux étudiés (U<sub>1-y</sub>Pu<sub>y</sub>)O<sub>2</sub> avec y = 0,11 ; 0,275 et 1,00, le chrome est solubilisé sous le motif simple « PuCrO<sub>3</sub> », indépendamment des conditions thermodynamiques de frittage (et donc quelle que soit la forme chimique des précipités de chrome présents). Cette stœchiométrie, démontrée dans le domaine de stabilité de PuCrO<sub>3(sc)</sub> est étendue sur l'ensemble du domaine de P<sub>O<sub>2</sub></sub> exploré dans cette étude.

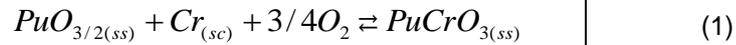
Cette écriture de l'espèce « PuCrO<sub>3</sub> » est une écriture macroscopique de la forme en solution dans le matériau, suffisante pour rendre compte des données mesurées de solubilité. En revanche, ce n'est en aucun cas une représentation microscopique fidèle des interactions observées avec le XANES et l'EXAFS. Cette écriture signifie simplement que la forme chimique solubilisée est constituée de chrome entouré d'atomes d'oxygène et de plutonium sous la stœchiométrie PuCrO<sub>3</sub>, afin de respecter l'électroneutralité. En d'autres termes (U,Pu)O<sub>2</sub> est traité comme une solution solide idéale de pôles UO<sub>2</sub>-PuO<sub>2</sub>-PuO<sub>3/2</sub>-PuCrO<sub>3</sub> avec toutefois des termes d'interaction entre les pôles PuO<sub>2</sub> et Pu<sub>4/3</sub>O<sub>2</sub>. Malgré le regroupement par quatre des atomes de chrome observé par SAX, on fait la simplification de ne pas prendre de termes d'interaction entre les entités PuCrO<sub>3</sub> dissoutes.

Dans le domaine de PO<sub>2</sub> exploré dans ce travail, le chrome peut changer de degré d'oxydation de 0, +II à +III et le plutonium de la matrice (U<sub>1-y</sub>Pu<sub>y</sub>)O<sub>2</sub> est aussi susceptible d'être stabilisé sous deux états de valence Pu(+III) et Pu(+IV). Comme on considère une forme soluble PuCrO<sub>3(ss)</sub> incluant à la fois du Cr et du Pu, il faut donc tenir compte dans le modèle à la fois des diverses formes chimiques des précipités de Cr, et de l'évolution de l'état de valence du Pu avec la PO<sub>2</sub>, en considérant les contributions respectives de Pu(+III) et Pu(+IV) sur la solubilité du chrome. Cela complexifie notablement l'écriture du modèle par rapport à celui établi dans UO<sub>2</sub> et justifie l'étude des différents cas de figure développés ci-après.

### 5.2.1. Solubilité de la phase Cr<sub>(sc)</sub>

Dans ces conditions, en considérant l'espèce dissoute PuCrO<sub>3(ss)</sub> on peut successivement considérer les équilibres suivants :

- **le premier, dans le domaine de pression partielle le plus réducteur, correspond au domaine de stabilité du Cr<sub>(sc)</sub> en équilibre avec (U,Pu)O<sub>3/2</sub>.** Dans ce domaine, la réaction de solubilisation est la suivante :



avec Cr<sub>(sc)</sub> la forme chimique du chrome précipité et PuCrO<sub>3(ss)</sub> la forme chimique du chrome solubilisé. La constante de solubilité intrinsèque K<sup>0</sup><sub>s1</sub>(T) dans le solvant (U<sub>1-y</sub>Pu<sub>y</sub>)O<sub>2-x</sub>, s'écrit sous la forme :

$$K_{s1}^0(T) = a_{PuCrO3(ss)} \times a_{PuO3/2(ss)}^{-1} \times a_{O_2}^{-3/4} \quad (2)$$

La constante intrinsèque K<sup>0</sup><sub>s1</sub>(T) ne dépend que de la température.

On pose les hypothèses simplificatrices suivantes :

- La phase précipitée Cr<sub>(s)</sub> étant un corps pur, son activité est égale à 1.
- Les pressions partielles de O<sub>2</sub> considérées dans cette étude étant très faibles, l'activité de O<sub>2</sub> est assimilable à sa pression partielle.
- Pour chaque matériau considéré (Pu = 11 ; 27,5 et 100%), on suppose que les coefficients d'activité des espèces PuO<sub>3/2(ss)</sub>, PuO<sub>2(ss)</sub> et PuCrO<sub>3(ss)</sub> - égaux aux rapports activité / (fraction molaire) - sont constants sur tout le domaine de PO<sub>2</sub> exploré dans cette étude. Par suite, si on inclut ces coefficients dans la constante de solubilité intrinsèque K<sup>0</sup><sub>s1</sub>(T), on définit alors une constante de solubilité apparente K<sub>s1</sub>(T), dépendante de la température et de la composition (teneur en Pu) du matériau.

De ce fait, la constante apparente K<sub>s1</sub>(T) s'écrit donc sous la forme :

$$K_{s1}(T) = y_{Cr} \times y_{PuO3/2}^{-1} \times p_{O_2}^{-3/4} \quad (3)$$

Cette dernière réaction peut s'exprimer en fonction de la teneur totale [Pu]<sub>T</sub> de la solution solide. On considère pour cela l'équilibre :



dont la constante apparente  $K_{Pu}$  s'écrit :

$$K_{Pu} = y_{PuO_2} \times y_{PuO_{3/2}}^{-1} \times P_{O_2}^{-1/4} \quad (5)$$

Les fractions molaires de  $PuO_{3/2}$  et  $PuO_2$  s'écrivent alors respectivement :

$$y_{PuO_{3/2}} = \frac{[Pu]_T}{1 + K_{Pu} \times P_{O_2}^{1/4}} \quad (6)$$

$$y_{PuO_2} = \frac{K_{Pu} [Pu]_T P_{O_2}^{1/4}}{1 + K_{Pu} \times P_{O_2}^{1/4}} \quad (7)$$

En combinant les équations (3) et (6), la constante  $K_{s1}(T)$  prend la forme :

$$K_{s1}(T) = y_{Cr} \left( \frac{1 + K_{Pu} \times P_{O_2}^{1/4}}{[Pu]_T} \right) \times P_{O_2}^{-3/4} \quad (8)$$

L'écriture de l'équation (8) sous forme logarithmique permet d'établir l'équation suivante :

$$\log_{10}(y_{Cr}) = \log_{10}(K_{s1} [Pu]_T) + \frac{3}{4} \log_{10}(P_{O_2}) + \log_{10} \left( \frac{1}{1 + K_{Pu} \times P_{O_2}^{1/4}} \right) \quad (9)$$

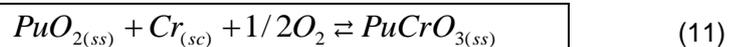
Pour les faibles  $pO_2$  :  $1 \gg K_{Pu} P_{O_2}^{1/4}$  soit  $[PuO_{3/2}] \gg [PuO_2]$ , on obtient la loi de solubilité limite :

$$\log_{10}(y_{Cr}) = \log_{10}(K_{s1} [Pu]_T) + \frac{3}{4} \log_{10}(P_{O_2}) \quad (10)$$

Dans la pratique le rapport  $y_{PuO_{3/2}} / y_{PuO_2}$  est calculé par le logiciel Thermocalc à l'aide de la base de données du système U-Pu-O de la Fuelbase [GUE12].

**Dans ces conditions thermodynamiques, à l'échelle logarithmique, la fraction molaire de chrome solubilisé tend vers une asymptote linéaire de pente +3/4 en fonction la pression partielle d'oxygène, lorsque  $\log_{10}(P_{O_2})$  tend vers -infini.**

- **Le second équilibre, dans un domaine de pression partielle d'oxygène un peu moins réducteur, correspond à la stabilité du  $Cr_{(sc)}$  en équilibre avec  $(U,Pu)O_2$ .** Dans ce domaine, la réaction de solubilisation est la suivante :



avec  $Cr_{(sc)}$  la forme chimique du chrome précipité et  $PuCrO_{3(ss)}$  la forme chimique du chrome solubilisé. La constante intrinsèque  $K_{S2}^0(T)$  de réaction s'écrit sous la forme :

$$K_{S2}^0(T) = a_{PuCrO3(ss)} \times a_{PuO2}^{-1} \times a_{O2}^{-1/2} \quad (12)$$

Par un raisonnement similaire au cas précédent, la constante apparente de solubilité  $K_{S2}(T)$  s'exprime selon :

$$K_{S2}(T) = y_{Cr} \left( \frac{K_{Pu} [Pu]_T p_{O_2}^{1/4}}{1 + K_{Pu} p_{O_2}^{1/4}} \right)^{-1} p_{O_2}^{-1/2} \quad (13)$$

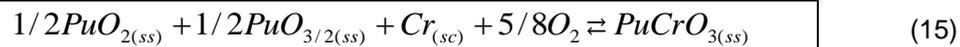
Pour les fortes  $p_{O_2}$ ,  $1 \ll K_{Pu} \times p_{O_2}^{1/4}$  soit  $[PuO_2] \gg [PuO_{3/2}]$ , l'écriture de l'équation (13) sous forme logarithmique conduit à la loi de solubilité limite :

$$\log_{10}(y_{Cr}) = \log_{10}(K_{S2} [Pu]_T) + \frac{1}{2} \log_{10}(p_{O_2}) \quad (14)$$

Là encore, le rapport  $y_{PuO_{3/2}} / y_{PuO_2}$  peut être simplement obtenu numériquement à l'aide de Thermocalc en utilisant la Fuelbase.

**Dans ces conditions thermodynamiques, à l'échelle logarithmique, la fraction molaire de chrome solubilisé tend vers une asymptote linéaire de pente +1/2 en fonction de la pression partielle d'oxygène, quand  $P_{O_2}$  tend vers + l'infini.**

- **La limite entre ces deux domaines correspond à la pression partielle d'oxygène pour laquelle le rapport  $Pu^{3+}/Pu^{4+} = 1$ .** Cette limite d'équimolarité a été calculée à 1720 °C, à l'aide du logiciel Thermocalc en utilisant la FuelBase, (i.e. en tenant compte des termes d'interaction entre  $PuO_{3/2}$  et  $PuO_2$ ), pour les différents teneurs en Pu de la solution solide : 11, 27,5 et 100 %. A la limite d'équimolarité, l'équation de dissolution représente l'équilibre entre le  $Cr_{(sc)}$  avec les deux phases  $(U,Pu)O_2$  et  $(U,Pu)O_{3/2}$ . La réaction de solubilisation est la suivante :



La constante intrinsèque  $K_{S3}^0(T)$  de la réaction s'écrit sous la forme :

$$K_{S3}^0(T) = a_{PuCrO3(ss)} / (a_{PuO2}^{1/2} \times a_{PuO_{3/2}}^{1/2} \times a_{O_2}^{5/8}) \quad (16)$$

À la limite d'équimolarité,  $[PuO_{3/2}] = [PuO_2]$ .

Comme  $[Pu]_T \approx [PuO_2] + [PuO_{3/2}] = 2[PuO_2] = 2[PuO_{3/2}]$ , la constante apparente de solubilité  $K_{S3}(T)$  s'exprime alors selon :

$$K_{S3}(T) = \frac{y_{Cr}}{([Pu]_T / 2) \times p_{O_2}^{5/8}} \quad (17)$$

L'écriture de l'équation (17) sous forme logarithmique permet d'obtenir la loi de solubilité suivante :

$$\log_{10}(y_{Cr}) = \log_{10}((K_{S3}[Pu]_T)/2) + \frac{5}{8}\log_{10}(p_{O_2}) \quad (18)$$

Comme l'intervalle de P<sub>O2</sub> le plus réducteur considéré dans cette étude se situe au voisinage de la limite d'équimolarité entre PuO<sub>3/2(ss)</sub> et PuO<sub>2(ss)</sub>, l'équation (18) correspond donc à l'équation générale de la courbe de solubilité pour la forme précipitée Cr<sub>(sc)</sub>, dans le cadre de ce travail.

**Au voisinage de la limite d'équimolarité entre PuO<sub>2</sub> et PuO<sub>3/2</sub>, et à l'échelle logarithmique, la fraction molaire de chrome solubilisé varie selon une droite de pente +5/8 en fonction de la pression partielle d'oxygène.**

Dans le domaine de stabilité du Cr métallique, les différentes constantes de solubilité K<sub>s1</sub>, K<sub>s2</sub> et K<sub>s3</sub> sont dépendantes et reliées à K<sub>Pu</sub>. Par la suite, nous avons choisi de relier la solubilité du Cr métal à la constante de solubilité K<sub>s2</sub>.

$$K_{s1} = K_{s2} \times K_{Pu} \quad \text{et} \quad K_{s3} = K_{s1} / K_{Pu}^{1/2}$$

### 5.2.2. Solubilité de la phase PuCrO<sub>3(sc)</sub>

**Dans les conditions thermodynamiques intermédiaires**, correspondant au domaine de stabilité du précipité PuCrO<sub>3(sc)</sub>, les mesures expérimentales montrent que la solubilité du chrome est indépendante du potentiel d'oxygène μ<sub>O2</sub>. Cela signifie que la forme chimique du chrome solubilisé dans les solvants (U<sub>1-y</sub>Pu<sub>y</sub>)O<sub>2</sub> avec y = 0,11 ; 0,275 et 1 est de même stœchiométrie en oxygène que la forme chimique du chrome précipité, à savoir PuCrO<sub>3</sub>. L'équilibre thermodynamique de dissolution de PuCrO<sub>3</sub> peut donc s'écrire :



Avec  $PuCrO_{3(sc)}$  la forme chimique du chrome précipité et  $PuCrO_{3(ss)}$  la forme chimique du chrome solubilisé. La constante apparente K<sub>S4</sub>(T) de la réaction s'écrit, pour chacun des solvants, sous la forme :

$$K_{S4}(T) = y_{PuCrO3(ss)} \quad (20)$$

La loi de solubilité est obtenue à partir de l'écriture de l'équation (20) sous forme logarithmique :

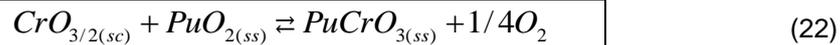
$$\log_{10}(y_{Cr}) = \log_{10}(K_{S4}) \quad (21)$$

Dans le cadre de ce travail, l'équation (21) correspond à l'équation générale de la courbe de solubilité dans le domaine de stabilité de la forme précipitée PuCrO<sub>3(sc)</sub>.

**Dans ces conditions thermodynamiques, et à l'échelle logarithmique, la fraction molaire de chrome solubilisé est constante et indépendante de la pression partielle d'oxygène.**

### 5.2.3. Solubilité de la phase Cr<sub>2</sub>O<sub>3(sc)</sub>

**Sous les conditions thermodynamiques les plus oxydantes**, correspondant au domaine de stabilité du précipité Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, les mesures expérimentales montrent que la solubilité du chrome décroît avec l'augmentation de la pression partielle d'oxygène. Cela signifie que la forme chimique du chrome solubilisé dans les solvants (U<sub>1-y</sub>Pu<sub>y</sub>)O<sub>2</sub> avec y = 0,11 ; 0,275 et 1 est différente de la forme chimique du chrome précipité. L'équilibre thermodynamique de dissolution de Cr<sub>2</sub>O<sub>3(sc)</sub>, dans l'hypothèse d'une espèce soluble de la forme PuCrO<sub>3(ss)</sub>, peut donc s'écrire :



La constante intrinsèque K<sub>S5</sub>(T) de la réaction s'écrit pour chacun des solvants (U<sub>1-y</sub>,Pu<sub>y</sub>)O<sub>2</sub> sous la forme :

$$K_{S5}(T) = \frac{a_{PuCrO3(ss)} \times a_{O2}^{1/4}}{a_{PuO2(ss)}} \quad (23)$$

En s'appuyant sur les hypothèses simplificatrices précédentes et en reprenant l'expression de l'activité du PuO<sub>2</sub> définie dans l'équation (7), la constante apparente K<sub>S5</sub>(T) de la réaction s'exprime selon :

$$K_{S5}(T) = \frac{y_{Cr}}{\frac{K_{Pu} [Pu]_T}{1 + K_{Pu} \times p_{O_2}^{1/4}}} \quad (24)$$

L'écriture de l'équation (24) sous la forme logarithmique devient :

$$\log_{10}(y_{Cr}) = \log_{10}(K_{S5} \times [Pu]_T) - \log_{10}\left(\frac{1}{K_{Pu} p_{O_2}^{1/4}} + 1\right) - \frac{1}{4} \log_{10}(p_{O_2}) \quad (25)$$

Dans le cadre de ce travail, l'équation (25) correspond à l'équation générale de la courbe de solubilité dans le domaine de stabilité de la forme précipitée Cr<sub>2</sub>O<sub>3(sc)</sub>.

Aux très fortes pO<sub>2</sub>, 1 << K<sub>Pu</sub> × p<sub>O<sub>2</sub></sub><sup>1/4</sup>, soit PuO<sub>2</sub> >> PuO<sub>3/2</sub>, l'équation (25) permet d'obtenir la loi de solubilité limite suivante :

$$\boxed{\log_{10}(y_{Cr}) = \log_{10}(K_{S5} [Pu]_T) - \frac{1}{4} \log_{10}(p_{O_2})} \quad (26)$$

**Dans les conditions thermodynamiques correspondant à la stabilité de la phase Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, et à l'échelle logarithmique, la fraction molaire de chrome solubilisé tend vers une asymptote linéaire de pente -1/4 en fonction de la pression partielle d'oxygène, quand P<sub>O<sub>2</sub></sub> tend vers + l'infini.**

### 5.3. EXPLOITATION DES DONNEES EXPERIMENTALES DE SOLUBILITE

On dispose des données expérimentales (T,  $\mu_{O_2}$ , solubilité massique  $s(\text{Cr})$  du chrome) dans (U<sub>1-y</sub>Pu<sub>y</sub>)O<sub>2</sub> avec  $y = 0,11$  ;  $0,275$  et  $1$ . La donnée  $y_{Cr}$  qui représente la fraction molaire de chrome solubilisée est déterminée à partir des mesures de solubilité massique  $y(\text{Cr})$  sur la base de la relation :

$$y_{Cr} = \frac{s(\text{Cr})}{M_{Cr}} M_{(U,Pu)O_2} \quad (27)$$

Où  $M_{Cr}$ ,  $M_{(U,Pu)O_2}$  représentent les masses molaires du chrome et de la solution solide (U,Pu)O<sub>2</sub> respectivement. Par ailleurs, la pression d'oxygène  $P_{O_2}$  est déterminée sur la base de la relation  $\mu_{O_2} = RT \ln(p_{O_2})$  par

$$\log_{10}(p_{O_2}) = \frac{\mu_{O_2}}{RT \ln(10)} \quad (28)$$

Avec  $R = 8,3143 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ , T en K,  $\mu_{O_2}$  en  $\text{J.mol}^{-1}$  et  $P_{O_2}$  en bar.

L'ajustement des données expérimentales selon les lois de variations décrites par les équations (10), (14), (18), (21), (25) et (26) permet de déterminer :

- Les constantes apparentes  $K_{Si}(T)$  avec  $i = 1, 2, 3, 4$  et  $5$  des réactions définies par les lois de solubilité du chrome en fonction de  $P_{O_2}$  dans les différents matériaux étudiés
- Les positions des asymptotes linéaires qui encadrent les courbes de solubilité dans le domaine de  $P_{O_2}$  exploré dans cette étude, pour chacun des matériaux étudiés
- Les valeurs de pression d'oxygène délimitant les domaines de stabilité des phases précipitées Cr, PuCrO<sub>3</sub> et Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour chacun des matériaux étudiés
- les lois empiriques de variations, en fonction de la teneur en plutonium, des constantes apparentes de solubilité  $K_{Si}(T)$  dans les matériaux (U,Pu)O<sub>2</sub>, avec  $11 < \text{Pu}(\%) < 100$ .

### 5.4. FORMES GENERALES DES COURBES DE SOLUBILITE DU CHROME DANS L'OXYPDE MIXTE (U,Pu)O<sub>2</sub>

Le modèle de solubilité du chrome détermine l'évolution du logarithme de la fraction molaire en chrome solubilisé en fonction du logarithme de la pression d'oxygène pour les systèmes (U<sub>0,89</sub>Pu<sub>0,11</sub>)O<sub>2</sub>, (U<sub>0,725</sub>Pu<sub>0,275</sub>)O<sub>2</sub> et PuO<sub>2</sub> respectivement, à T donnée constante. La valence mixte du plutonium, induit une déformation des courbes de solubilité par rapport aux asymptotes (qui elles sont imposées par un seul état de valence du Pu, +III ou bien +IV). C'est pourquoi, dans le domaine de stabilité du Cr métallique, la pente de solubilité de  $+5/8$  est intermédiaire entre les deux asymptotes de pentes  $+3/4$  (pour Pu(+III) seul) et  $+1/2$  (pour Pu(+IV) seul). Dans le domaine de stabilité de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la courbe de solubilité est déformée par rapport à l'asymptote de pente  $-1/4$  (représentative du Pu(+IV) seul).

A partir de calculs de minimisation par la méthode des moindres carrés selon les lois de solubilité (10), (14), (18), (21) (25) et (26) sur nos points expérimentaux, les courbes représentatives de l'évolution de la solubilité du chrome en fonction de la pression partielle d'oxygène ont été optimisées et les constantes

apparentes  $K_{s1(T)}$ ,  $K_{s2(T)}$ ,  $K_{s3(T)}$ ,  $K_{s4(T)}$ ,  $K_{s5(T)}$  des réactions, ont été déterminées pour chacun des matériaux étudiés.

Du fait de l'existence d'un point d'équilibre entre les phases Cr,  $PuCrO_3$  et  $Cr_2O_3$ , les courbes de solubilité des phases Cr,  $PuCrO_3$  et  $Cr_2O_3$  se coupent nécessairement en un point situé à la limite entre les domaines de stabilité des phases consécutives. Pour identifier la limite entre les domaines de stabilité des phases précipitées Cr et  $PuCrO_3$  on recherche, par combinaison des relations (18) et (21) et pour chaque teneur en plutonium, la valeur de  $p_{O_2}$  qui vérifie l'équation :

$$\log_{10}(K_{s4}) = \log_{10}((K_{s3} [Pu]_T^2) / 4) + \frac{5}{8} \log_{10}(p_{O_2}) \quad (29)$$

Les valeurs de  $p_{O_2}$  délimitant les domaines de stabilité des phases  $PuCrO_3$  et Cr, en fonction de la teneur en plutonium sont présentés dans le Tableau 42.

**Tableau 42 : Valeurs limites à 1720 °C, des domaines de stabilité des phases Cr et  $PuCrO_3$  en fonction de la teneur en plutonium**

Teneur molaire en plutonium (%)	$\log_{10}(p_{O_2}) \pm 0,3$ $p_{O_2}$ en bar	$\mu_{O_2} \pm 10$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )
11	- 11,5	- 438
27,5	- 11,6	- 442
100	- 11,7	- 446

Pour identifier la limite entre les domaines de stabilité des phases précipitées  $PuCrO_3$  et  $Cr_2O_3$  on recherche, par combinaison des relations (21) et (25) et pour chaque teneur en plutonium, la valeur de  $p_{O_2}$  qui vérifie l'équation :

$$\log_{10}(K_{s4}) = \log_{10}(K_{s5} \times [Pu]_T) - \log_{10}\left(\frac{1}{K_{Pu} p_{O_2}^{1/4}} + 1\right) - \frac{1}{4} \log_{10}(p_{O_2}) \quad (30)$$

Les valeurs de  $p_{O_2}$  délimitant les domaines de stabilité des phases  $PuCrO_3$  et  $Cr_2O_3$ , en fonction de la teneur en plutonium sont présentés dans le Tableau 43.

**Tableau 43 : Valeurs limites à 1720 °C, des domaines de stabilité des phases  $PuCrO_3$  et  $Cr_2O_3$ , en fonction de la teneur en plutonium**

Teneur molaire en plutonium (%)	$\log_{10}(p_{O_2}) \pm 0,3$ $p_{O_2}$ en bar	$\mu_{O_2} \pm 10$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )
11	- 10,9	- 416
27,5	- 9,6	- 366
100	- 8,8	- 336

La Figure 118 présente, pour la teneur molaire en plutonium de 11%, l'évolution du logarithme de la fraction molaire en chrome solubilisé en fonction du logarithme de la pression partielle d'oxygène. Les lois de

variation associées ainsi que les valeurs des constantes apparentes de réactions pour cette teneur molaire en plutonium sont présentés dans le Tableau 44.

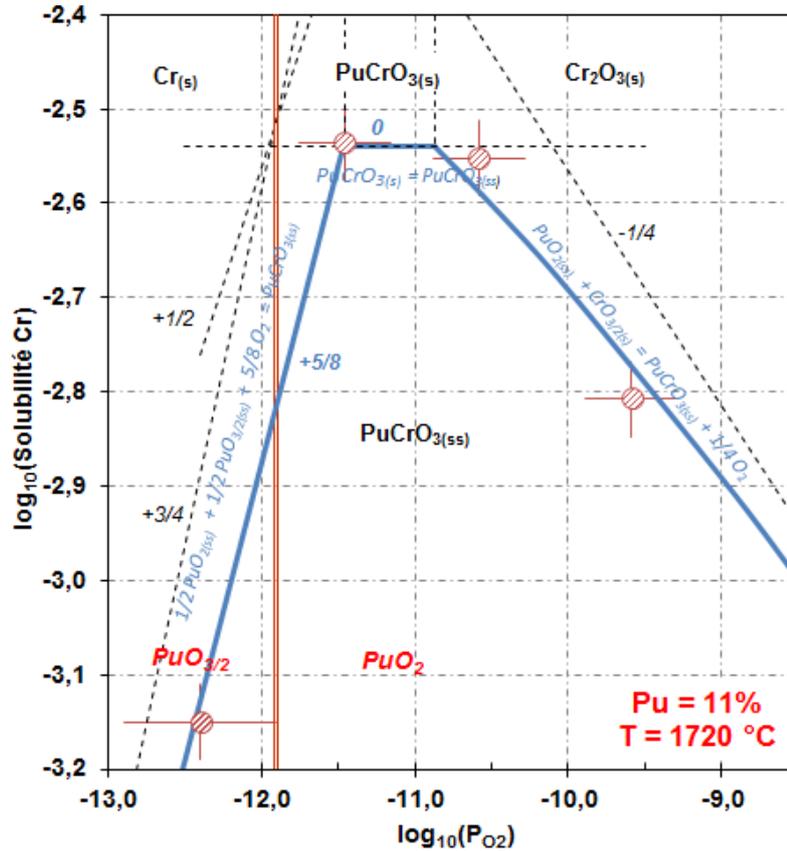


Figure 118 : Variation, en fonction de la pression partielle d'oxygène, de la solubilité molaire du chrome dans (U<sub>0,89</sub>Pu<sub>0,11</sub>)O<sub>2</sub> pour T = 1720 ± 20°C. Trait bleu : courbe modélisée. Le double trait rouge matérialise la limite d'équimolarité des espèces PuO<sub>2</sub> et PuO<sub>3/2</sub>. Les traits en pointillés matérialisent les asymptotes de la courbe de solubilité.

Tableau 44 : Paramètres des asymptotes de solubilité molaire du chrome en fonction de la pression partielle d'oxygène dans l'oxyde mixte (U<sub>0,89</sub>Pu<sub>0,11</sub>)O<sub>2</sub> pour T = 1720 ± 20°C

Forme chimique précipitée	Lois de solubilité	Constante apparente log <sub>10</sub> (K <sub>si</sub> )
Cr	$\log_{10}(y_{Cr}) = \log_{10}((K_{S3} [Pu]_T^2) / 4) + \frac{5}{8} \log_{10}(p_{O_2})$	5,9 ± 0,3
PuCrO <sub>3</sub>	$\log(y_{Cr}) = \log(K_{S4})$	- 2,54 ± 0,05
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\log_{10}(y_{Cr}) = \log_{10}(K_{S5} \times [Pu]_T) - \log_{10}(\frac{1}{K_{Pu} P_{O_2}^{1/4}} + 1) - \frac{1}{4} \log_{10}(P_{O_2})$	-4,15 ± 0,01

**Remarque** : le point expérimental positionné dans le domaine de stabilité du Cr métallique n'était à l'origine pas destiné à l'établissement du modèle de solubilité mais à l'étude du chrome solubilisé dans la matrice. Comme présenté dans le § x de ce chapitre, les résultats ont montré que la solubilité du chrome est très faible dans ce domaine, elle est de 135 ppm Cr pour une teneur de 11% en Pu. D'après les lois de solubilité précédemment établies dans le domaine du Cr métal, le point expérimental se situerait à une

pression partielle de 10<sup>-12,40</sup> bar ce qui est cohérent avec une erreur expérimentale sur une teneur en vapeur d'eau de l'ordre de 100 vpm H<sub>2</sub>O pour la teneur en H<sub>2</sub> de 5 ± 1%.

La Figure 119 présente, pour la teneur molaire en plutonium de 27,5%, l'évolution du logarithme de la fraction molaire en chrome solubilisé en fonction du logarithme de la pression partielle d'oxygène. Les lois de variation associées ainsi que les valeurs des constantes apparentes de réactions pour cette teneur molaire en plutonium sont présentés dans le Tableau 45.

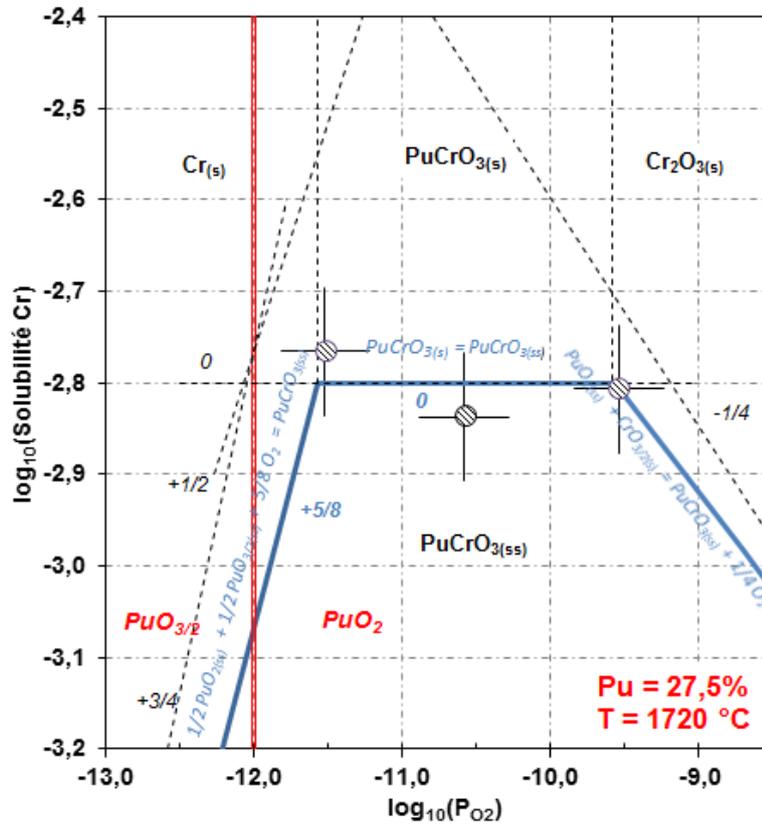


Figure 119 : Variation, en fonction de la pression partielle d'oxygène, de la solubilité molaire du chrome dans (U<sub>0,725</sub>Pu<sub>0,275</sub>)O<sub>2</sub> pour T = 1720 ± 20°C. Trait bleu : courbe modélisée. Le double trait rouge matérialise la limite d'équimolarité des espèces PuO<sub>2</sub> et PuO<sub>3/2</sub>. Les traits en pointillés matérialisent les asymptotes de la courbe de solubilité.

Tableau 45 : Paramètres des asymptotes de solubilité molaire du chrome en fonction de la pression partielle d'oxygène dans l'oxyde mixte (U<sub>0,725</sub>Pu<sub>0,275</sub>)O<sub>2</sub> pour T = 1720°C

Forme chimique précipitée	Lois de solubilité	Constante apparente log <sub>10</sub> (K <sub>si</sub> )
Cr	$\log_{10}(y_{Cr}) = \log_{10}((K_{S3} [Pu]_T^2) / 4) + \frac{5}{8} \log_{10}(p_{O_2})$	5,30 ± 0,3
PuCrO <sub>3</sub>	$\log(y_{Cr}) = \log(K_{S4})$	- 2,80 ± 0,07
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\log_{10}(y_{Cr}) = \log_{10}(K_{S5} \times [Pu]_T) - \log_{10}(\frac{1}{K_{Pu} p_{O_2}^{1/4}} + 1) - \frac{1}{4} \log_{10}(p_{O_2})$	-4,54 ± 0,01

La Figure 120 présente, pour les dioxydes de plutonium PuO<sub>2-x</sub>, l'évolution du logarithme de la fraction molaire en chrome solubilisé en fonction du logarithme de la pression partielle d'oxygène. Les lois de variation associées ainsi que les valeurs des constantes apparentes de réactions pour cette teneur molaire en plutonium sont présentés dans le Tableau 46.

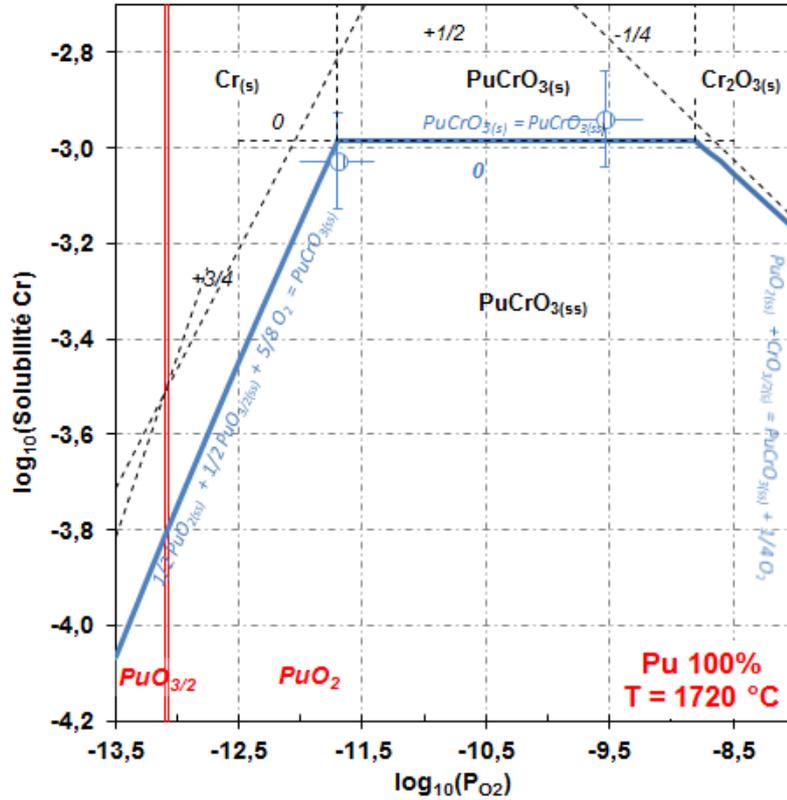


Figure 120 : Variation, en fonction de la pression partielle d'oxygène, de la solubilité molaire du chrome dans le dioxyde de plutonium pour T = 1720 ± 20°C. Trait bleu : courbe modélisée. Le double trait rouge matérialise la limite d'équimolarité des espèces PuO<sub>2</sub> et PuO<sub>3/2</sub>. Les traits en pointillés matérialisent les asymptotes de la courbe de solubilité.

Bien que l'incertitude sur la mesure de solubilité du chrome soit la même pour les oxydes mixtes et les dioxydes de plutonium (± 40 ppm), l'incertitude relative augmente lorsque la solubilité du chrome diminue (i.e. la teneur en Pu augmente).

Tableau 46 : Paramètres des asymptotes de solubilité molaire du chrome en fonction de la pression partielle d'oxygène dans le dioxyde de plutonium pour T = 1720 ± 20°C

Forme chimique précipitée	Lois de solubilité	Constante apparente log <sub>10</sub> (K <sub>si</sub> )
Cr	$\log_{10}(y_{Cr}) = \log_{10}((K_{S3} [Pu]_T^2) / 4) + \frac{5}{8} \log_{10}(p_{O_2})$	4,65 ± 0,26
PuCrO <sub>3</sub>	$\log(y_{Cr}) = \log(K_{S4})$	- 2,98 ± 0,10
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\log_{10}(y_{Cr}) = \log_{10}(K_{S5} \times [Pu]_T) - \log_{10}(\frac{1}{K_{Pu} P_{O_2}^{1/4}} + 1) - \frac{1}{4} \log_{10}(p_{O_2})$	-5,10 ± 0,01

5.5. VARIATIONS DES CONSTANTES APPARENTES DE SOLUBILITE  $K_{S1}$  ET  $K_{S2}$  AVEC LA TENEUR EN PLUTONIUM

○ **Constante de solubilité de la phase Cr**

Sur la Figure 121 est représenté la variation de  $\log_{10}(K_{S3}) = \log(K_{S1}/K_{Pu}^{1/2})$  en fonction de  $\log_{10}[Pu_T]$  pour Pu = 11% et 27,5 %. Pour la teneur de 100% Pu, on ne dispose pas de données expérimentales dans le domaine du Cr(s), néanmoins, la valeur de  $K_{S3}$  doit être telle que le point expérimental (-11,52 ; -2,80) se situe dans la zone de stabilité de la phase  $PuCrO_{3(sc)}$ . Cette contrainte impose pour la teneur 100% Pu une valeur  $\log(K_{S3}) > 4,63$ .

Si on suppose une variation linéaire de  $\log(K_{S3})$  en fonction de  $\log(Pu_{tot})$ , on aboutit à une corrélation satisfaisante des valeurs avec la contrainte imposée à Pu = 100%, selon la loi de variation

$$\log(K_{S3}) = -5/4 \log(Pu_{tot}) + 4,65$$

d'ordonnée à l'origine  $\log(K_{S3}) = -4,653$ , correspondant à  $Pu_{tot} = 100\%$

En reportant cette dernière relation dans l'équation (18), la loi de solubilité dans le domaine de stabilité du chrome métallique prend la forme simple :

$$\log(y_{Cr}) = 4,35 - \frac{1}{4} \log_{10}[Pu]_T + \frac{5}{8} \log_{10}(P_{O_2}) \tag{31}$$

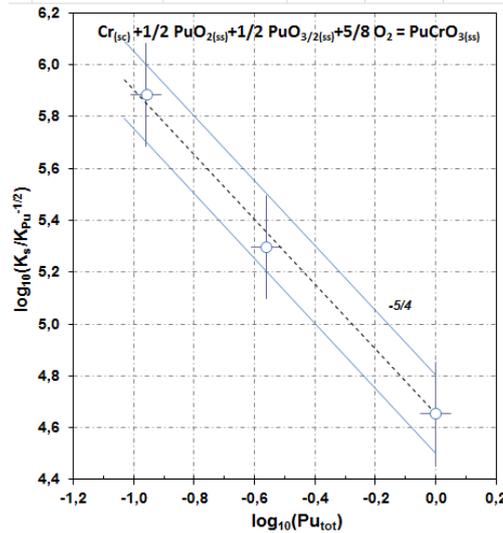


Figure 121 : Loi de variation à l'échelle logarithmique de la constante  $K_{S3}$  en fonction de la teneur en Pu du combustible dans le domaine de stabilité du Cr métallique

○ **Constante de solubilité de la phase  $Cr_2O_3$**

La Figure 122 représente les variations de  $\log_{10}(K_{S5})$  en fonction de  $\log_{10}(Pu_{tot})$  pour Pu = 11 %, 27,5 % et 100 %.

Pour la teneur de 100% Pu, on ne dispose pas de données expérimentales dans le domaine du  $Cr_2O_{3(sc)}$ , néanmoins la valeur de  $K_{S5}$  doit être telle que la limite en  $P_{O_2}$  des domaines de stabilité de  $PuCrO_{3(s)}$  et  $Cr_2O_{3(s)}$  se situent en  $P_{O_2}$  entre les valeurs -9,54 (présence de  $PuCrO_3$  seul pour Pu = 100%) et -8,69

(limite imposée par la limite de deux phases pour Pu = 27,5 %). Ce qui implique  $-5,32 < \log_{10}(K_{S5}) < -5,12$ .

Si on suppose une variation linéaire de  $\log(K_{S5})$  en fonction de  $\log(Pu_{tot})$ , on aboutit à une corrélation satisfaisante des valeurs avec la contrainte ci-dessus imposée à Pu = 100%, selon la loi empirique de variation :

$$\log(K_{S5}) = -\log(Pu_{tot}) - 5,08$$

d'ordonnée à l'origine  $\log(K_{S5}) = -5,08$ , correspondant à  $Pu_{tot} = 100\%$

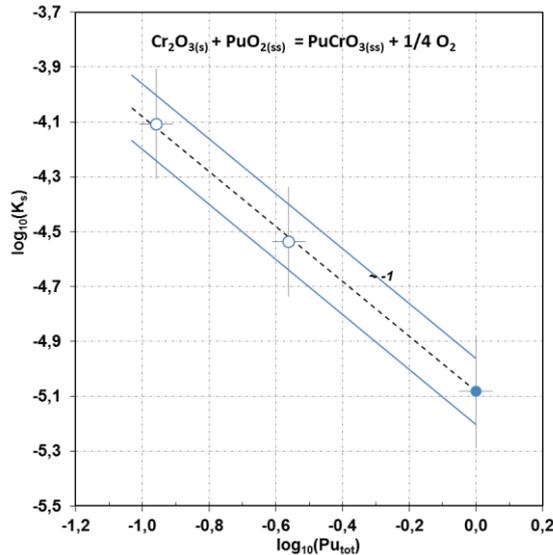


Figure 122 : Loi de variation à l'échelle logarithmique de la constante  $K_{S5}$  en fonction de la teneur en Pu du combustible.

○ **Constante de solubilité de la phase  $PuCrO_3$**

Pour déterminer la loi de variation du logarithme de la constante apparente de solubilité  $K_{S4}$ , représentative du domaine de stabilité de la phase précipitée  $PuCrO_3$ , nous avons testé l'hypothèse d'une variation linéaire en fonction du logarithme de la teneur en plutonium. Elle s'exprime donc sous la forme suivante :

$$\log_{10}(K_{S4}) = a + b \log_{10}[Pu]_T \tag{32}$$

A partir de calculs de minimisation par la méthode des moindres carrés, les constantes a et b ont pu être déterminées. La loi de variation du logarithme de la constante apparente de solubilité  $K_{S4}$  est la suivante :

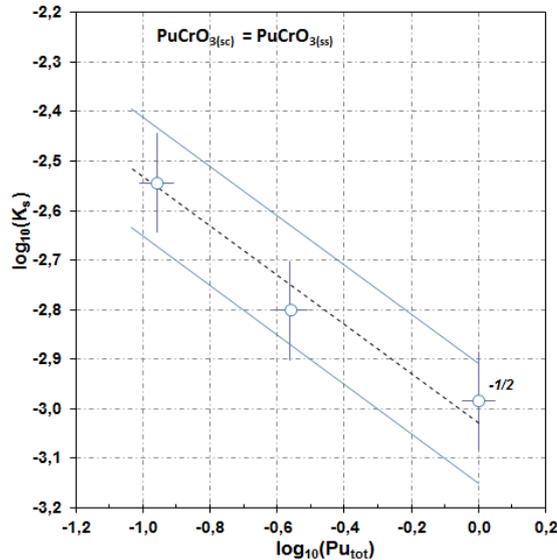
$$\log_{10}(K_{S4}) = -(3,03 \pm 0,06) - (0,5 \pm 0,1) \log_{10}[Pu]_T \tag{33}$$

Ainsi, le logarithme de la constante de solubilité  $K_{S4}$  varie en fonction du logarithme de la teneur Pu selon une droite de pente de l'ordre de -1/2, avec une ordonnée à l'origine de -3,00. En remplaçant dans

l'équation (21) l'expression de la constante de solubilité de l'équation (35), la loi de solubilité dans le domaine de stabilité de la phase  $\text{PuCrO}_3$ , peut s'exprimer plus simplement :

$$\log(y_{\text{Cr}}) = -3,03 - \frac{1}{2} \log_{10}[\text{Pu}]_{\text{T}} \quad (34)$$

La Figure 123 présente l'évolution à  $T = 1720 \pm 20^\circ\text{C}$  du logarithme des constantes apparentes de solubilité  $K_{\text{S4}}(T)$  en fonction du logarithme de la teneur molaire en plutonium.



**Figure 123 : Loi de variation à l'échelle logarithmique de la constante  $K_{\text{S4}}$  en fonction de la teneur en Pu du combustible.**

#### 5.6. ETUDE DE SENSIBILITE ET LIMITE DU MODELE

Ce paragraphe propose une étude de sensibilité du modèle. Il permet de rendre compte de la fiabilité du modèle de solubilité du chrome en fonction de la teneur en Pu du combustible. Pour la réalisation de cette étude de sensibilité, les abaques de la solubilité du chrome dans  $(\text{U,Pu})\text{O}_2$  à  $1720^\circ\text{C}$  pour des teneurs molaires en Pu comprises entre 5 et 100% ont été calculés. Les équations (26), (31) et (34) ont permis dans chacun des domaines de stabilité  $\text{Cr}_{(\text{sc})}$ ,  $\text{PuCrO}_{3(\text{sc})}$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_{3(\text{sc})}$  de déterminer le logarithme de la solubilité du chrome en fonction de la teneur Pu, comprise entre 5 et 100%, et de la pression partielle d'oxygène. Pour simplifier, le domaine correspondant à la solubilité de la phase  $\text{Cr}_2\text{O}_{3(\text{sc})}$  a été approximée par son asymptote de pente  $-1/4$  (cf. équation (26)). Les domaines se rapportant aux phases  $\text{Cr}(\text{sc})$  et  $\text{PuCrO}_3$  sont représentées à partir des équations de solubilité (31) et (36). Ces abaques de solubilité du chrome pour des teneurs molaires en plutonium de 5 ; 7, 10 ; 16 ; 25 ; 40 ; 65 et 100% ainsi que les points expérimentaux sont représentés Figure 124.

On observe alors que pour des teneurs en plutonium comprises entre 4 et 25 % (amplitude de teneur en Pu de 20%), la solubilité varie considérablement en fonction de la teneur Pu. La solubilité mesurée est caractéristique de la teneur en Pu à  $\pm 2\%$ , dans cette gamme. Le modèle est donc sensible et fiable dans cette gamme de teneur en plutonium. En revanche, pour des teneurs en plutonium comprises entre 25 et 100% (amplitude de teneur en Pu de 75%), la solubilité varie moins fortement en fonction de la teneur en plutonium. Ainsi, la solubilité mesurée est caractéristique de la teneur en Pu à  $\pm 10\%$  entre 25 et 65 % Pu et de la teneur en Pu à  $\pm 30\%$  au-delà de 65 % Pu. C'est pourquoi les mesures expérimentales

pour Pu = 27,5 % se trouvent sur le modèle dans l'intervalle  $30 \pm 10$  % Pu et que les mesures expérimentales pour Pu = 100 % se trouvent dans l'intervalle  $90 \pm 30$  % Pu. Le modèle est donc nettement moins sensible et donc moins fiable pour des teneurs en plutonium supérieures à 25 % molaires, et d'autant moins sensible que la teneur en Pu s'accroît.

Le zone de stabilité de la phase PuCrO<sub>3(sc)</sub> se rétrécit en PO<sub>2</sub> à mesure que que la teneur en Pu décroît. Ne disposant pas de mesures dans le domaine de Pu inférieure à 10%, on ne peut établir la teneur en Pu limite d'apparition (ou de disparition) de la phase PuCrO<sub>3(sc)</sub>. Le modèle établi n'est donc valable qu'entre 10 et 100% Pu. Les formes stables du chrome dans UO<sub>2</sub> (soit une teneur nulle en Pu) sont Cr<sub>(sc)</sub>, CrO<sub>(l)</sub> et Cr<sub>2</sub>O<sub>3(sc)</sub>. Par conséquent, dans la domaine des faibles teneurs en Pu, (0 – 10%), on s'attend par continuité entre les systèmes U-Cr-O et U-Pu-Cr-O, à observer une disparition progressive de la phase PuCrO<sub>3(sc)</sub> au profit de la phase CrO<sub>(l)</sub>, à mesure que la teneur en Pu décroît. Cette évolution devrait s'accompagner d'une évolution de la forme soluble du chrome depuis l'espèce PuCrO<sub>3(ss)</sub> vers l'espèce CrO<sub>3/2(ss)</sub>. L'établissement des limites de stabilité des différentes phases présentes dans le domaine des faibles teneurs en Pu (0-10%) nécessiterait une étude expérimentale spécifique qui dépasse le cadre de ce travail. Cette étude permettrait d'établir la continuité des modèles entre les systèmes U-Cr-O et (U-Pu-Cr-O) et d'aboutir ainsi à un modèle de solubilité complet du chrome dans (U, Pu)O<sub>2</sub> avec Pu variant entre 0 et 100%.

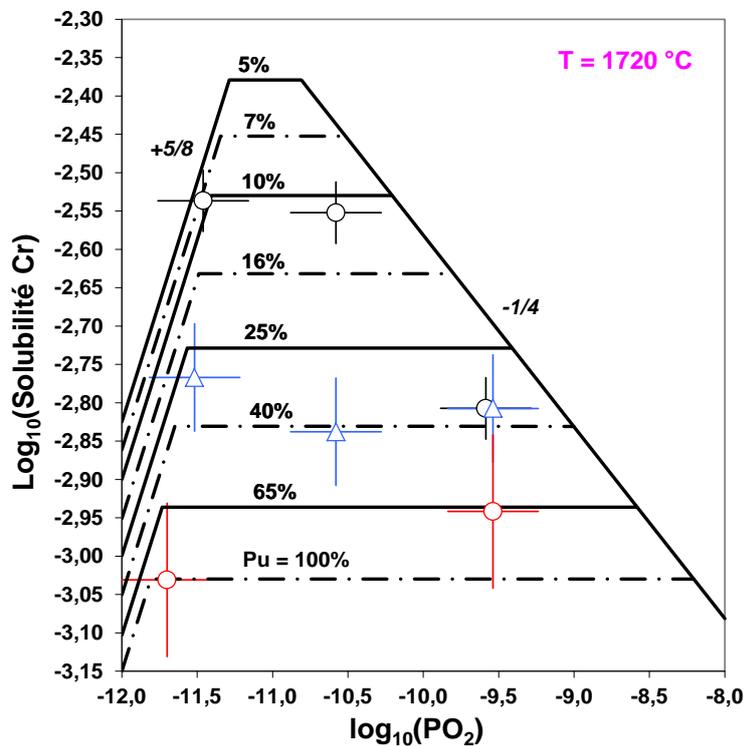


Figure 124 : Abaques de solubilité du Cr dans (U<sub>1-y</sub>Pu<sub>y</sub>)O<sub>2-x</sub> en fonction de la teneur en plutonium, pour une température de 1720°C

La validité du modèle de solubilité établi est limitée au domaine de teneurs molaires en Pu allant de 10 à 100%. La fiabilité du modèle est optimale pour des teneurs molaires comprises en 10 et 25 % en Pu. Pour des teneurs supérieures à 25% Pu, la sensibilité du modèle de solubilité diminue : il est d'autant moins sensible que la teneur en Pu s'accroît. Pour des teneurs inférieures à 10 % Pu, la continuité des modèles entre les systèmes U-Cr-O et (U-Pu-Cr-O) reste à établir.

## 6. CALCUL DES FONCTIONS THERMODYNAMIQUES DU COMPOSE $\text{PuCrO}_3$

### 6.1. DONNEES EXISTANTES

Trois données thermodynamiques sont indispensables à l'établissement du domaine de stabilité de la phase  $\text{PuCrO}_3$ . Ces données sont la capacité calorifique à pression constante, l'entropie standard de formation et l'enthalpie standard de formation. La capacité calorifique à pression constante ( $C_p$ ) du composé  $\text{PuCrO}_3$  a été mesurée entre 60°C et 1100°C. Son expression est la suivante [LEC10]:

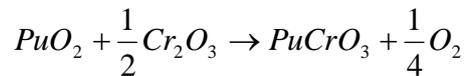
$$C_p(T)[J.mol^{-1}.K^{-1}] = (141,696 \pm 0,279) + (-2.26532.10^{-2} \pm 4,90.10^{-4})T - \frac{3181245 \pm 1859}{T^2} + (8,515.10^{-6} \pm 2,3.10^{-8})T^2$$

L'entropie standard de formation du composé  $\text{PuCrO}_3$  ( $S_{298K}^0$ ) a été estimée à partir de la méthode de Latimer où l'entropie est calculée comme étant la somme des contributions atomiques prises dans les composés analogues [PIE07]. Sa valeur, calculée en considérant la réaction de formation  $\text{Pu} + \text{Cr} + 3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{PuCrO}_3$  est la suivante :  $S_{298K}^0 = 119 J.mol^{-1}.K^{-1}$

Une donnée thermodynamique essentielle n'a cependant pas été déterminée. Il s'agit de l'enthalpie standard de formation du composé ( $H_{298K}^0$  ( $J.mol^{-1}$ )). Sa mesure expérimentale nécessite l'utilisation d'un calorimètre de réaction. Cette technique repose sur la détermination des quantités de chaleur impliquées lors de la formation du composé et d'un solvant adapté pour sa dissolution précipitation. Un autre moyen de l'obtenir serait de mesurer la capacité calorifique depuis les basses températures (le plus proche de 0K) jusqu'à la température ambiante.

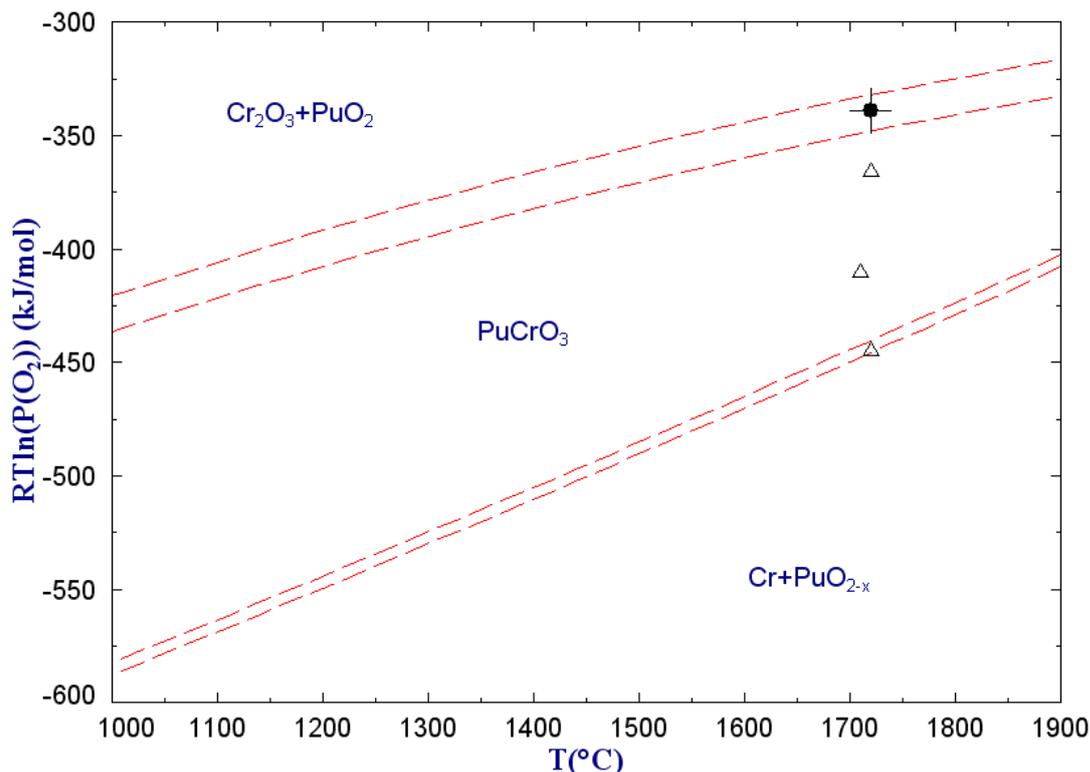
### 6.2. ETABLISSEMENT DU DIAGRAMME DE STABILITE DES PHASES DU SYSTEME Pu-Cr-O

Le logiciel de calcul thermodynamique FactSage a été utilisé pour établir le diagramme de stabilité du système Pu-Cr-O. La réaction suivante a été considérée pour la formation du composé  $\text{PuCrO}_3$  :



Ensuite, les fonctions thermodynamiques du composé, capacité calorifique à pression constante ( $C_p$ ) et entropie standard de formation ( $S_{298K}^0$ ), ont été insérées dans la base de données du composé. Comme il a été souligné précédemment, l'enthalpie standard de formation est la donnée thermodynamique manquante pour l'établissement du domaine de stabilité du composé. La limite des domaines de stabilité des phases  $\text{PuCrO}_3$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  a été déterminée précédemment pour une teneur en plutonium de 100 %, à savoir  $\log_{10}(\text{PO}_2) = -8,9$  soit  $\mu\text{O}_2 = -340 \text{ kJ.mol}^{-1}$  à 1720°C (cf. Tableau 43). En positionnant sur un diagramme (T,  $\mu\text{O}_2$ ) cette valeur, il est alors possible d'ajuster l'enthalpie standard de formation pour que la limite d'oxydation du composé  $\text{PuCrO}_3$  passe par cette valeur. À partir de cette méthode, le domaine de stabilité de la phase  $\text{PuCrO}_3$  a été estimé. Il est présenté Figure 125. L'enthalpie standard de formation du composé a été évaluée à  $-1451 \pm 2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Cette valeur d'enthalpie standard de formation est cohérente avec la formule proposée par Igarashi *et al.* [IGA87] pour les structures pérovskite de type  $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{O}_3$  :  $\Delta H_f^0(\text{A}^{III}\text{B}^{III}\text{O}_3) \approx 1/2\Delta H_f^0(\text{A}_2\text{O}_3) + 1/2\Delta H_f^0(\text{B}_2\text{O}_3)$  qui permet d'obtenir une enthalpie standard de formation du composé  $\text{PuCrO}_3$  égale à environ  $-1405 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , en prenant comme

enthalpie standard de formation des composés Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 1670 et - 1140 kJ.mol<sup>-1</sup> respectivement. Ces valeurs sont extraites de la base de données SGPS du logiciel FactSage.



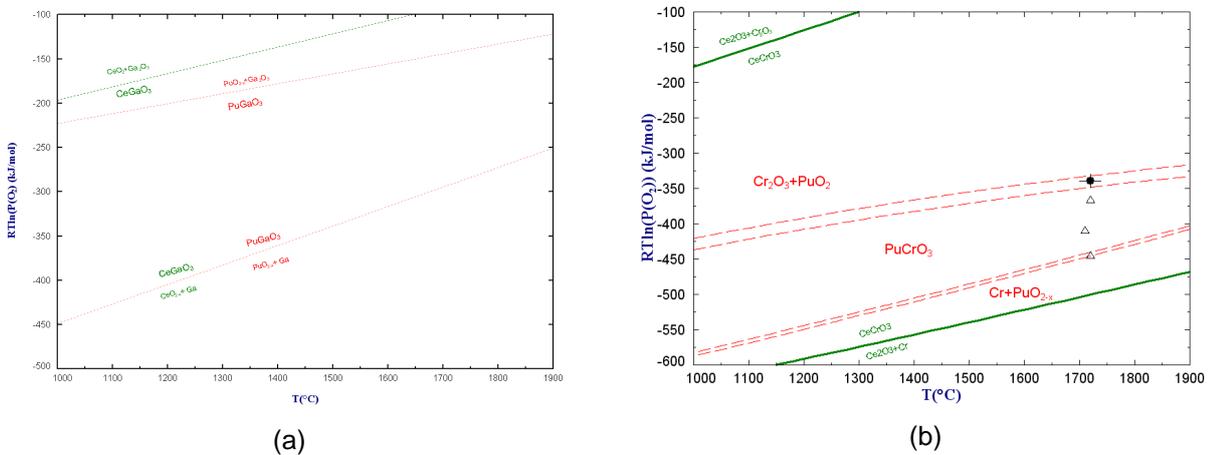
**Figure 125 : Diagramme de stabilité des phases du système Pu-Cr-O, déterminé à partir du logiciel Fact-Sage. L'enthalpie standard de formation du composé PuCrO<sub>3</sub> a été estimée à  $-1451 \pm 2$  kJ.mol<sup>-1</sup>. Le rond noir correspond à la limite entre les domaines de stabilité des phases PuCrO<sub>3</sub> et Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> déterminée à 1720°C pour une teneur Pu de 100%. Les triangles correspondent aux conditions thermodynamiques de mesures de solubilité du chrome**

Les points essentiels, à retenir de ce diagramme, sont les suivants :

- la phase liquide CrO(l) serait consommée au profit de la formation du composé PuCrO<sub>3</sub>.
- Le domaine de stabilité du composé PuCrO<sub>3</sub> est, à température élevée, relativement restreint. Il ne peut être synthétisé que sur un domaine de potentiel d'oxygène de l'ordre de 100 kJ.mol<sup>-1</sup>.
- Les conditions thermodynamiques les plus réductrices de cette étude (F1 : 1720°C, - 442 kJ.mol<sup>-1</sup>) se situeraient à proximité du domaine de stabilité du chrome métallique.

A. Pieragnoli [PIE07] a, quant à lui, proposé des températures de formation du composé PuCrO<sub>3</sub> en fonction de l'atmosphère de frittage par suivi dilatométrique d'un mélange de poudre PuO<sub>2</sub> et Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en proportion stœchiométrique. Les températures de formation du composé qu'il a trouvé sont supérieures à celles que nous proposons dans ce diagramme. Cela peut être attribué au fait que les expériences dilatométriques n'ont pas été effectuées à l'équilibre thermodynamique. En effet, la vitesse de montée en température de 300°C/h influence la température de formation du composé PuCrO<sub>3</sub>. Néanmoins, l'auteur a constaté expérimentalement que la température de formation du composé PuCrO<sub>3</sub> augmentait avec le potentiel d'oxygène, ce qui est en accord avec le diagramme proposé.

Le centre de recherche de Los Alamos a été confronté à un problème similaire sur le système Pu-Ga-O [STA02], [KOL99]. Dans l'objectif d'éliminer le gallium de la microstructure du dioxyde de plutonium, les auteurs ont recherché les conditions thermodynamiques pour lesquelles le gallium ne formait pas de composé stable avec le plutonium. Or, sous certaines conditions thermodynamiques, le gallium réagit avec le plutonium pour former le composé de structure pérovskite PuGaO<sub>3</sub>. Les auteurs ont alors tenté de synthétiser le composé PuGaO<sub>3</sub> sous plusieurs conditions thermodynamiques pour établir son domaine de stabilité et définir les conditions pour lesquelles celui-ci ne serait pas stable. Les conditions d'existence des composés PuGaO<sub>3</sub> et CeGaO<sub>3</sub> ont également été comparées car le cérium est utilisé comme simulant du plutonium, du fait de son rayon ionique similaire. Leurs travaux ont montré qu'il existait une analogie des systèmes Pu-Ga-O et Ce-Ga-O (Figure 126.a). La limite de réduction des composés PuGaO<sub>3</sub> et CeGaO<sub>3</sub> est, d'après les auteurs, identique. Du fait de la similitude des systèmes Pu-Ga-O et Ce-Ga-O, il est apparu pertinent de comparer les diagrammes Pu-Cr-O et Ce-Cr-O. Au sein du diagramme Ce-Cr-O, un composé de structure pérovskite CeCrO<sub>3</sub> est répertorié. Les fonctions thermodynamiques de ce composé sont connues [BAR95] et sont disponibles dans le logiciel Fact-Sage. La Figure 126.b regroupe les diagrammes de stabilité ( $T, \Delta\bar{G}_{O_2}$ ) des systèmes Pu-Cr-O et Ce-Cr-O.



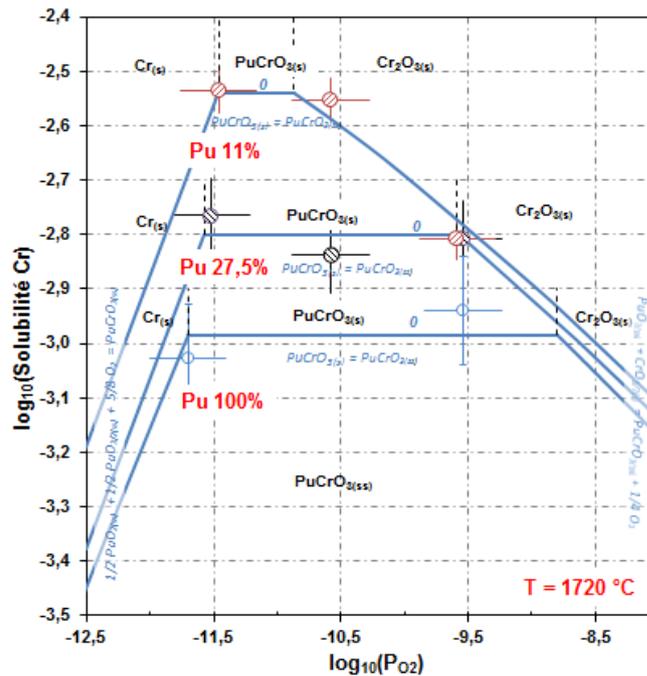
**Figure 126 : Comparaison des domaines de stabilité (a) des composés PuGaO<sub>3</sub> et CeGaO<sub>3</sub> [STA02], [KOL99], (b) des composés CeCrO<sub>3</sub> et PuCrO<sub>3</sub> [cette étude]**

On remarque que la limite de réduction des composés PuCrO<sub>3</sub> et CeCrO<sub>3</sub> est proche, comme celle des composés CeGaO<sub>3</sub> et PuGaO<sub>3</sub>. Ce constat laisse penser que l'estimation de l'enthalpie standard de formation du composé PuCrO<sub>3</sub>, qui a permis d'établir le domaine de stabilité du composé, est réaliste.

## 7. RESUME DU MODELE DE SOLUBILITE

A partir de la méthodologie développée dans le cas de UO<sub>2</sub> dopé chrome, les équilibres de dissolution du chrome dans le MOX ont pu être décrits par les équations thermodynamiques classiques régissant les phénomènes de solubilité. Les équilibres ont été décrits à T = 1720°C dans le domaine de potentiel d'oxygène d'intérêt pour le frittage du combustible ( $-440 < \mu_{O_2} < -360 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ).

La Figure 127 résume l'ensemble des lois de variations de solubilité du Cr en fonction des trois teneurs en Pu étudiées et de la pression d'oxygène. L'évolution du domaine de stabilité de la phase PuCrO<sub>3</sub>, ainsi que la valeur de pression d'oxygène délimitant les domaines de stabilité des phases consécutives Cr, PuCrO<sub>3</sub> et Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont clairement mises en évidence. Les limites des domaines de stabilité de Cr, PuCrO<sub>3</sub> et Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calculées par continuité des différents segments de solubilité en fonction de PO<sub>2</sub> sont représentées en traits pointillés gris sur la Figure 127.



**Figure 127: Synthèse des courbes de solubilité en fonction de la teneur Pu et de la pression d'oxygène des phases PuCrO<sub>3</sub> et Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour T=1720 ± 20°C**

La limite des domaines de stabilité des phases PuCrO<sub>3</sub> et Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pour une teneur en plutonium de 100%, a permis de calculer une enthalpie standard de formation à 298 K du composé PuCrO<sub>3</sub> de  $-1451 \pm 2 \text{ kJ.mol}^{-1}$  et de proposer un diagramme de stabilité des phases du système Pu-Cr-O. Le domaine de stabilité du composé PuCrO<sub>3</sub> serait à 1720°C relativement restreint, le composé pourrait être synthétisé sur un domaine de potentiels d'oxygène de l'ordre de 100 kJ.mol<sup>-1</sup>. Ce diagramme ne prend cependant pas en compte la présence d'uranium, qui est un élément présent sur le système réel (i.e. oxyde mixte (U,Pu)O<sub>2</sub>). Comme le montrent les résultats expérimentaux, la présence d'uranium dans le MOX modifie les lignes d'équilibre du système Pu-Cr-O, se traduisant par une déstabilisation de la phase PuCrO<sub>3</sub> si la teneur en Pu décroît. En effet, à l'issue du frittage le plus oxydant (F3) le composé PuCrO<sub>3</sub>, stable pour une teneur de 100 % en Pu, ne l'est pas pour les teneurs de 11 et 27,5 % molaires en Pu de l'oxyde mixte. L'existence d'un diagramme U-Pu-Cr-O, avec une modification des lignes d'équilibre du diagramme Pu-Cr-O, est donc à considérer.

## Chapitre IV : Influence de l'ajout de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de l'atmosphère de frittage sur la microstructure de l'oxyde mixte – Identification de conditions optimales de frittage

### 1. OBJECTIFS

Les oxydes mixtes (U<sub>0,89</sub>Pu<sub>0,11</sub>)O<sub>2-x</sub> et (U<sub>0,725</sub>Pu<sub>0,275</sub>)O<sub>2-x</sub> dopés à hauteur de 3000 ppm en Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ont été fabriqués selon un procédé de type « co-broyage direct » dans le but de mesurer la solubilité du chrome au sein de ces matériaux. Les teneurs en plutonium (y = 0,11 et 0,275) ont été choisies car elles représentent, respectivement, la teneur finale souhaitée et la teneur du mélange mère (procédé Melox Process de fabrication du MOX). Les mesures de solubilité et le modèle de solubilité du chrome qui en découlent ont permis de définir les conditions de formation du précipité PuCrO<sub>3</sub>. Au sein de ce composé, l'américium peut se substituer au plutonium. L'objectif de ce chapitre est maintenant de déterminer si les conditions correspondant à sa formation correspondent également à une homogénéisation optimale de répartition du plutonium et à une taille de grains maximale.

**L'homogénéisation de répartition du plutonium et le grossissement granulaire sont deux « paramètres » microstructuraux clés pour améliorer le comportement sous irradiation du combustible MELOX-PROCESS dopé Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (voir le § 1.3 du chapitre 1). Il est donc essentiel de déterminer, lors de la fabrication du combustible, l'influence de l'ajout de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de l'atmosphère de frittage sur l'interdiffusion U-Pu et le grossissement granulaire, tout en restant dans un domaine d'atmosphère proche de celui mis en œuvre industriellement.**

Pour mieux évaluer l'impact de l'additif de frittage en fonction de l'atmosphère de frittage, les microstructures de référence (sans additif) sont aussi présentées dans les différentes parties du chapitre (homogénéisation, grossissement granulaire). Dans un premier temps, une évolution des phases en présence, de la densité, de la stœchiométrie en oxygène et de la microstructure est présentée, en fonction de l'atmosphère de frittage. Dans un second temps, l'impact de l'ajout de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de l'atmosphère de frittage sur l'homogénéité de répartition en plutonium est évalué. Enfin, la détermination de la taille de grains en fonction des conditions de frittages et de la teneur en plutonium est présentée.

## 2. EVOLUTION MICROSTRUCTURALE DE L'OXYDE MIXTE A 11% Pu/(U+Pu) SANS ADDITIF EN FONCTION DU POTENTIEL D'OXYGENE

### 2.1. CONDITIONS THERMODYNAMIQUES D'ETUDE

La Figure 128 représente l'évolution du potentiel d'oxygène en fonction de la température au cours du frittage de l'oxyde mixte à 11% Pu/(U+Pu) sans additif. Les lignes d'équilibre iso O/M sont aussi données dans ce graphique. Ce positionnement montre, qu'au cours de la montée en température, l'oxyde mixte se réduit. Le rapport O/M de l'oxyde mixte est compris entre 1,980 et 1,996 à 1710°C. Au cours du refroidissement, l'atmosphère de frittage permet de ramener l'oxyde mixte vers la stœchiométrie représentée par l'équilibre O/M = 2.

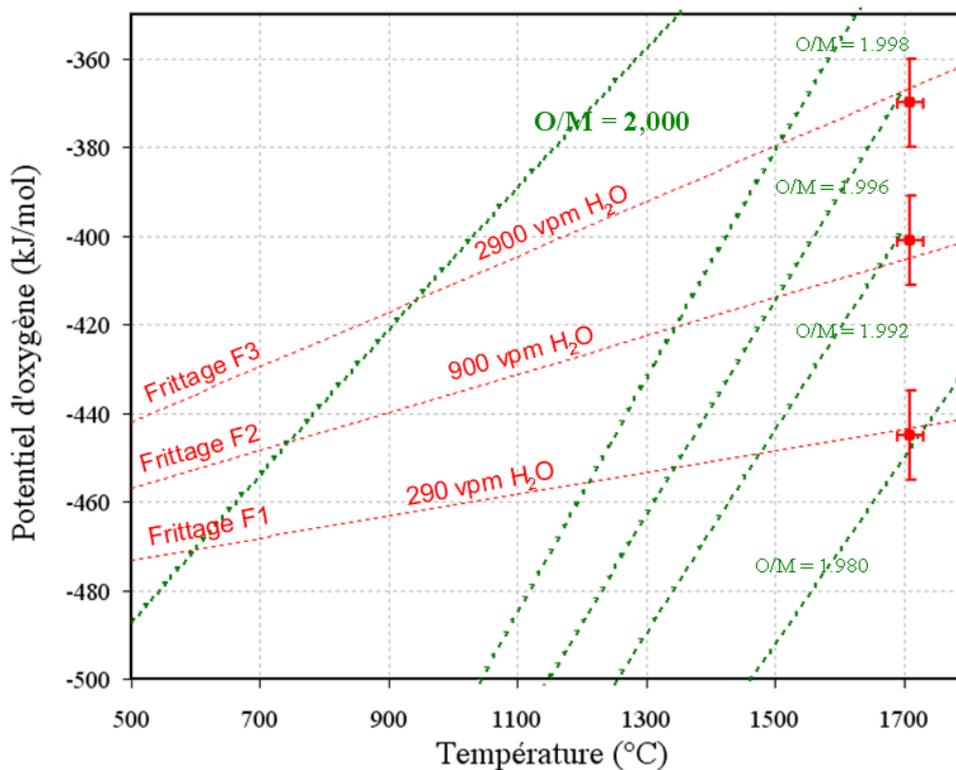


Figure 128 : Evolution de la température et du potentiel d'oxygène au cours du frittage de l'oxyde mixte à 11% Pu/(U+Pu) sans additif (traits pointillés rouges). Les lignes d'équilibre iso O/M sont reportées (traits pointillés verts) et ont été calculées à partir du logiciel Thermocalc utilisant la Fuel-Base

## 2.2. PHASES EN PRESENCE APRES FRITTAGE

La Figure 129 présente les diffractogrammes, réalisés à température ambiante, des échantillons à 11% Pu/(U+Pu) sans additif et frittés dans les conditions thermodynamiques réductrices (F1), intermédiaires (F2) et oxydantes (F3).

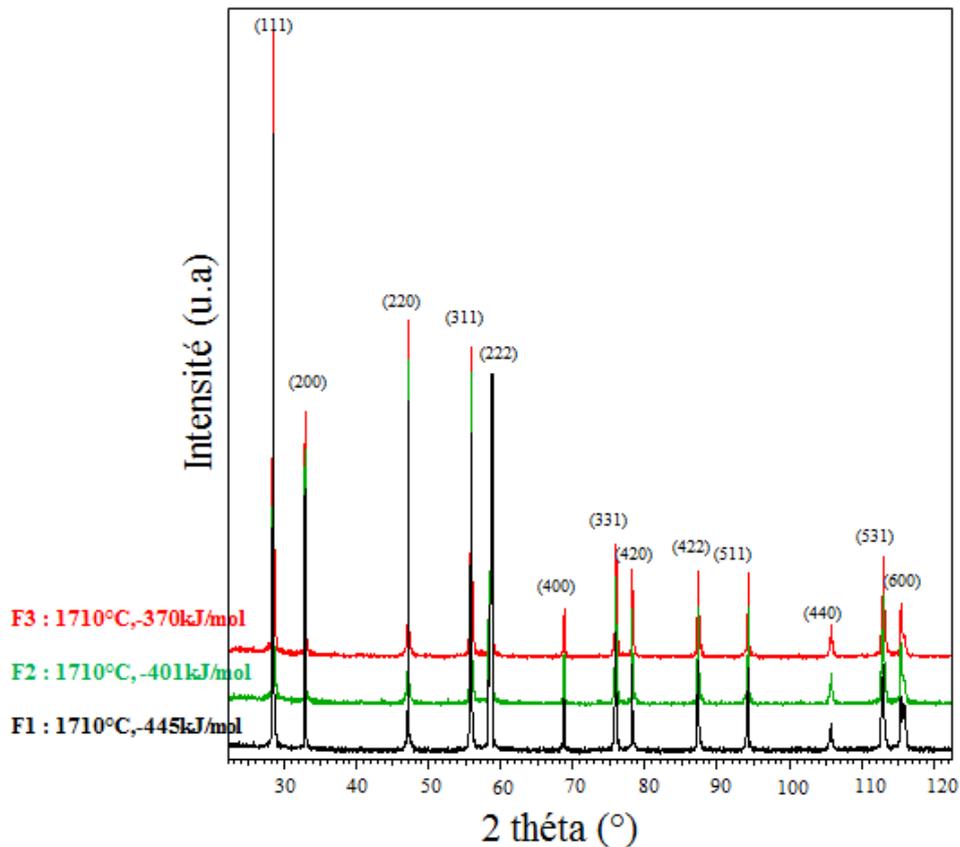


Figure 129 : Diffractogrammes à température ambiante des échantillons à 11%Pu/(U+Pu), sans additif, issus des frittages F1 (1710°C, - 445 kJ.mol<sup>-1</sup>), F2 (1710°C, - 401 kJ.mol<sup>-1</sup>) et F3 (1710°C, - 370 kJ.mol<sup>-1</sup>)

Les paramètres cristallins des différents échantillons ont été calculés à partir des diffractogrammes présentés Figure 129, par la méthode de Pawley. Puis, la proportion massique de chacune des phases a été déterminée par la méthode de Rietveld de  $2\theta = 20$  à  $120^\circ$ . Les résultats des affinements sont présentés dans le Tableau 47. Les paramètres cristallins résultant de l'affinement Rietveld sont identiques à ceux déterminés par la méthode de Pawley.

**Tableau 47 : Résultats de l'affinement par la méthode de Rietveld des échantillons à 11%Pu/(U+Pu) sans additif**

	F1 (1710°C,- 445 kJ.mol <sup>-1</sup> )	F2 (1710°C,- 401 kJ.mol <sup>-1</sup> )	F3 (1710°C,- 370 kJ.mol <sup>-1</sup> )
Etat structural	biphasé	biphasé	monophasé
Groupes d'espace et paramètres de maille	Fm-3m 5,463(1) Å	Fm-3m 5,462(1) Å	Fm-3m 5,462(1) Å
	Fm-3m 5,470(2) Å	Fm-3m 5,470(2) Å	---
Phase de composition proche de (U <sub>0,89</sub> Pu <sub>0,11</sub> )O <sub>2-x</sub> (% massique)	89(5)	94(5)	100
UO <sub>2</sub> (% massique)	11(5)	6(5)	---
Facteur R <sub>p</sub>	7,69	8,55	7,00
Facteur R <sub>wp</sub>	9,69	10,54	9,13

Dans le cas des frittages réducteur (F1) et intermédiaire (F2), les microstructures sont biphasées alors que pour le frittage le plus oxydant (F3), la microstructure est monophasée. Le paramètre de maille de la seconde phase, observée dans le cas des microstructures biphasées, est de 5,470 Å. Il correspond au paramètre de maille de la phase UO<sub>2</sub> stœchiométrique. Or, d'après le diagramme U-Pu-O [TRU12], il n'y a pas de démixtion à cette teneur en Pu. Il existe donc, au sein de ces microstructures biphasées, une phase uranifère résiduelle qui témoigne d'une **interdiffusion U-Pu incomplète** au cours du frittage dans les conditions de frittage réductrices (F1) et intermédiaires (F2). La quantification de la proportion de la phase uranifère indique qu'elle est présente à hauteur de 11 ± 5 % dans le cas du frittage le plus réducteur (F1) et de 6 ± 5 % dans le cas du frittage intermédiaire (F2). La proportion massique des phases en présence évolue donc en fonction du potentiel d'oxygène. Plus le potentiel d'oxygène est élevé, plus la proportion massique de phase résiduelle uranifère est faible : les conditions les plus oxydantes favorisent l'obtention d'un produit monophasé pour la durée du traitement thermique considérée.

### 2.3. STœCHIOMETRIE EN OXYGENE

L'équation établie par Konings *et al.* [KON10]:  $\Delta a/x = 0,0285 + 0,028 y_{Pu}$  (cf. paragraphe 2.2 du chapitre I), exprime l'écart du paramètre de maille ( $\Delta a$ ) de la solution solide  $(U_{1-y}Pu_y)O_{2-x}$  par rapport à la loi de Végard (i.e.  $a$  (Å) = 5,4700 - 0,074  $y_{Pu}$ ) en fonction de la teneur en plutonium ( $y$ ) et de la stœchiométrie en oxygène ( $x$ ). En soustrayant à la composition globale, la teneur résiduelle en  $UO_2$  déterminée précédemment, la solution solide formée est de composition  $(U_{0,876}Pu_{0,124})O_{2-x}$  ( $y = 0,124 \pm 0,007$ ) à l'issue du frittage F1, et de composition  $(U_{0,883}Pu_{0,117})O_{2-x}$  ( $y = 0,117 \pm 0,007$ ), à l'issue du frittage intermédiaire F2. Les valeurs de sous-stœchiométrie en oxygène, calculées à partir de l'écart du paramètre de maille de la phase de composition proche de  $(U_{0,89}Pu_{0,11})O_{2-x}$ , sont présentées dans le Tableau 48 et comparées à celles mesurées par thermogravimétrie.

**Tableau 48 : Stœchiométrie en oxygène des échantillons de référence à 11 %Pu/(U+Pu) déduites des analyses de Diffraction des Rayons X et comparées à celles mesurées par analyses thermogravimétriques**

Conditions de frittage	F1	F2	F3
Rapport O/M global mesuré par ATG	1,994(5)	2,000(5)	2,000(5)
Rapport O/M déduit du paramètre de maille de la phase de composition proche de $(U_{0,89}Pu_{0,11})O_{2-x}$	1,993(5)	1,998(5)	2,000(5)

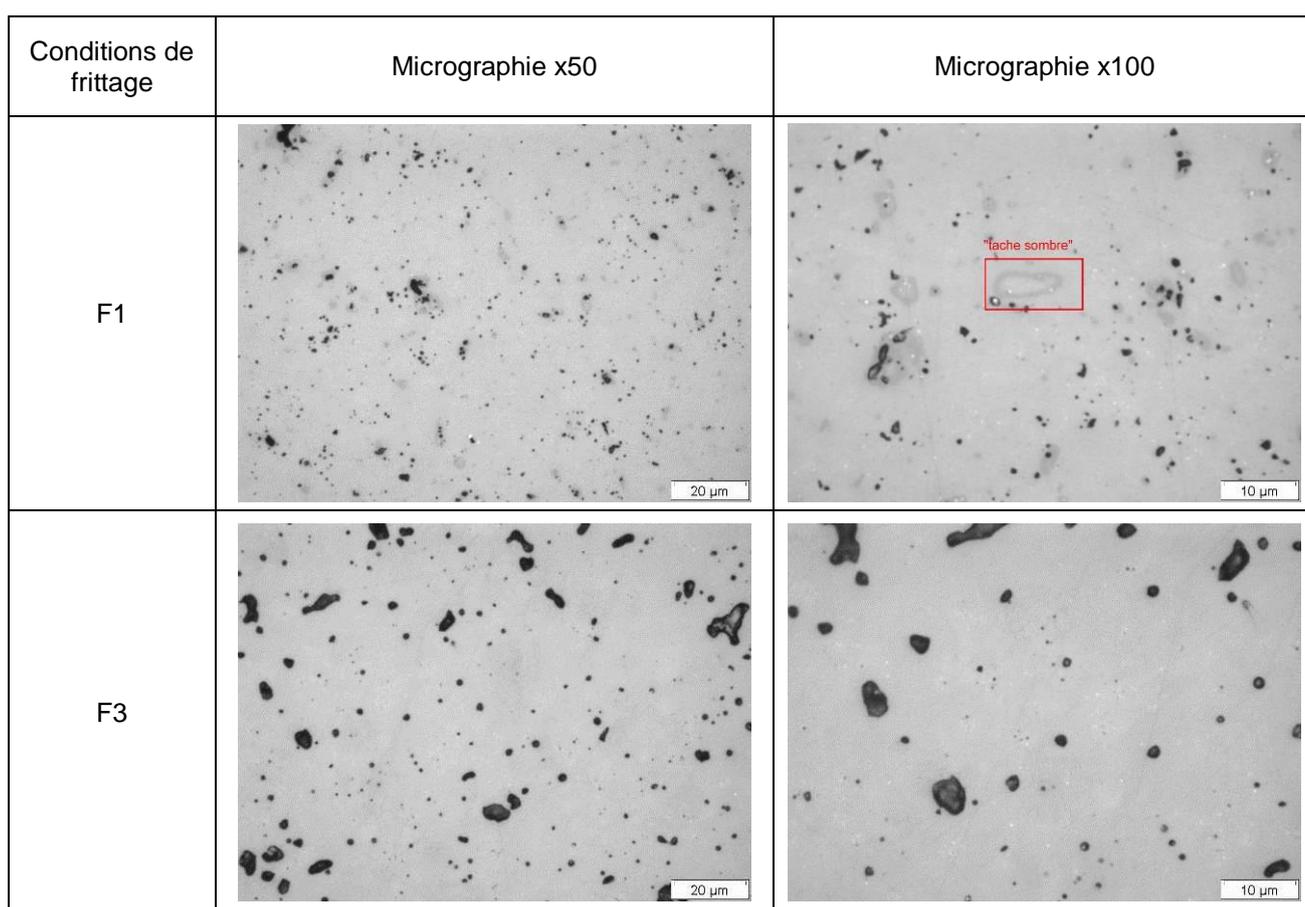
La sous-stœchiométrie en oxygène déduite des analyses DRX est en accord avec celle mesurée par thermogravimétrie (présentée dans le chapitre II). La contribution de la phase uranifère, qui n'est pas soustraite aux résultats de l'analyse thermogravimétrique et dont la présence pourrait engendrer une surestimation du rapport O/M de la solution solide  $(U,Pu)O_2$ , apparaît donc négligeable. Ainsi, pour les microstructures de référence à 11% Pu/(U+Pu), sans additif, les conditions thermodynamiques F3 favorisent l'obtention d'un produit monophasé et stœchiométrique (O/M = 2,000), tandis qu'une légère sous-stœchiométrie en oxygène ainsi que la présence d'une phase résiduelle uranifère, sont constatés dans le cas des pastilles frittées dans les conditions les plus réductrices (F1).

## 2.4. CERAMOGRAPHIE

Ce paragraphe présente et compare la microstructure de l'échantillon de référence à 11 % Pu/(U+Pu), issu du frittage le plus réducteur (F1) à celui du frittage le plus oxydant (F3). Compte tenu des résultats obtenus par l'analyse DRX, à savoir la formation de la solution solide (U,Pu)O<sub>2</sub> favorisée dans les conditions thermodynamiques F3, les analyses céramographiques devraient indiquer, qualitativement, une proportion de phase uranifère inférieure et une proportion de phase (U,Pu)O<sub>2</sub> supérieure pour les microstructures frittées dans ces conditions.

### 2.4.1. Etude avant attaque chimique

La Figure 130 présente les clichés optiques, après polissage, des microstructures de référence à 11 % Pu/(U+Pu) issues du frittage le plus réducteur (F1) et le plus oxydant (F3).

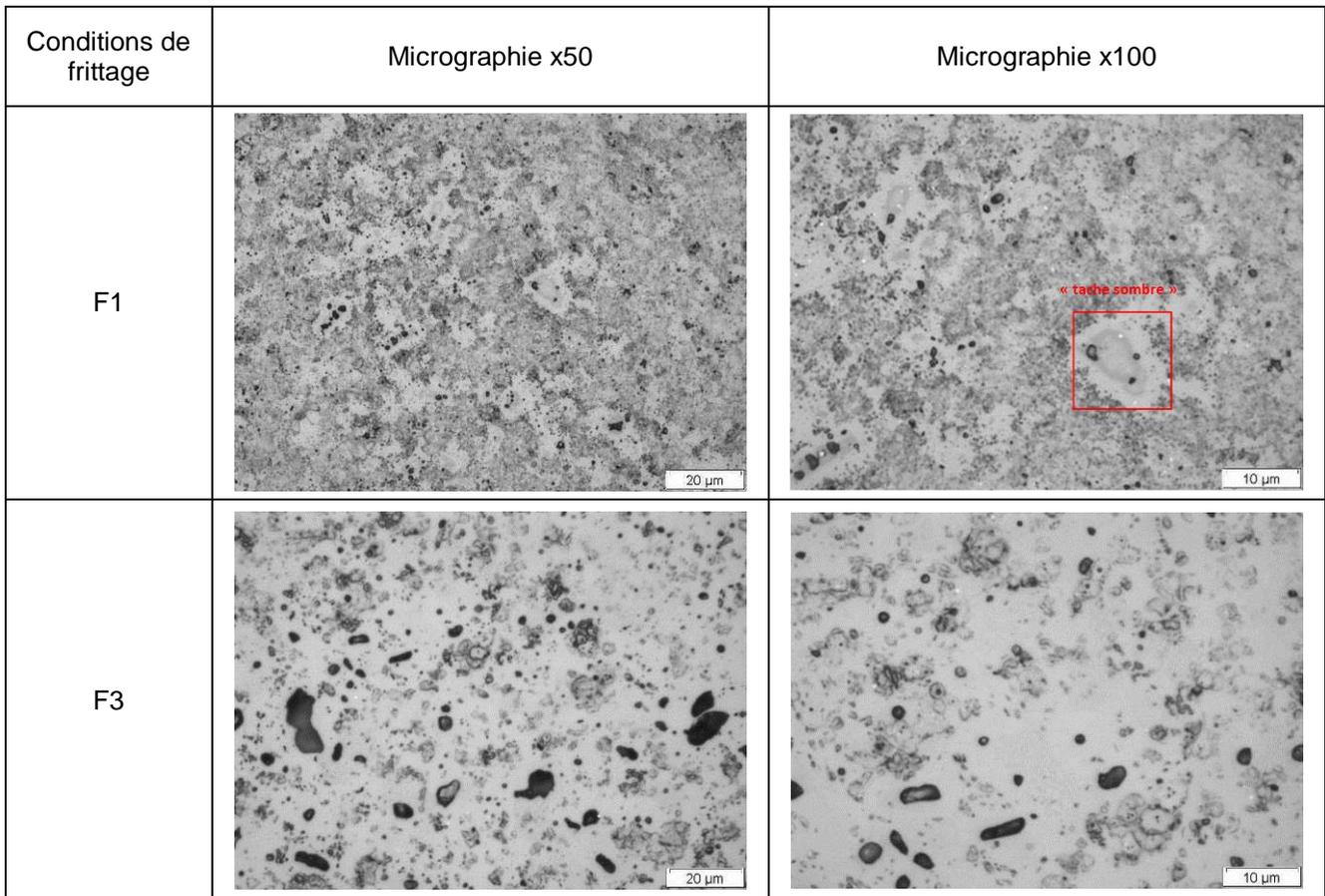


**Figure 130 : Micrographies optiques après polissage des pastilles à 11%Pu/(U+Pu) de référence, frittées dans les conditions thermodynamiques les plus réductrices (F1 : 1710°C, - 445 kJ.mol<sup>-1</sup>) et les plus oxydantes (F3 : 1710°C, - 370 kJ.mol<sup>-1</sup>)**

La microstructure frittée dans les conditions thermodynamiques les plus réductrices (F1) présente une porosité très fine. Des « taches sombres » sont aussi observées à plus fort grossissement. L'interprétation de leur origine, à partir de clichés optiques seuls, est délicate mais il sera montré par la suite (cf. paragraphe 2.4.4) grâce aux analyses microsonde, qu'elles correspondent probablement à des sur-concentrations importantes en plutonium. Les échantillons frittés dans les conditions les plus oxydantes (F3) ne montrent pas la présence de telles « taches sombres ».

### 2.4.2. Etude après attaque chimique sélective UO<sub>2</sub>

La microstructure réagit à l'attaque chimique UO<sub>2</sub>. Cela signifie qu'une **phase uranifère résiduelle** est présente au sein de la microstructure. Cette phase uranifère témoigne d'une **interdiffusion U-Pu incomplète** au cours du frittage. La Figure 131 présente les micrographies optiques après attaque chimique UO<sub>2</sub> et à différents grossissements des échantillons frittés de type F1 (le plus réducteur) et F3 (le plus oxydant).



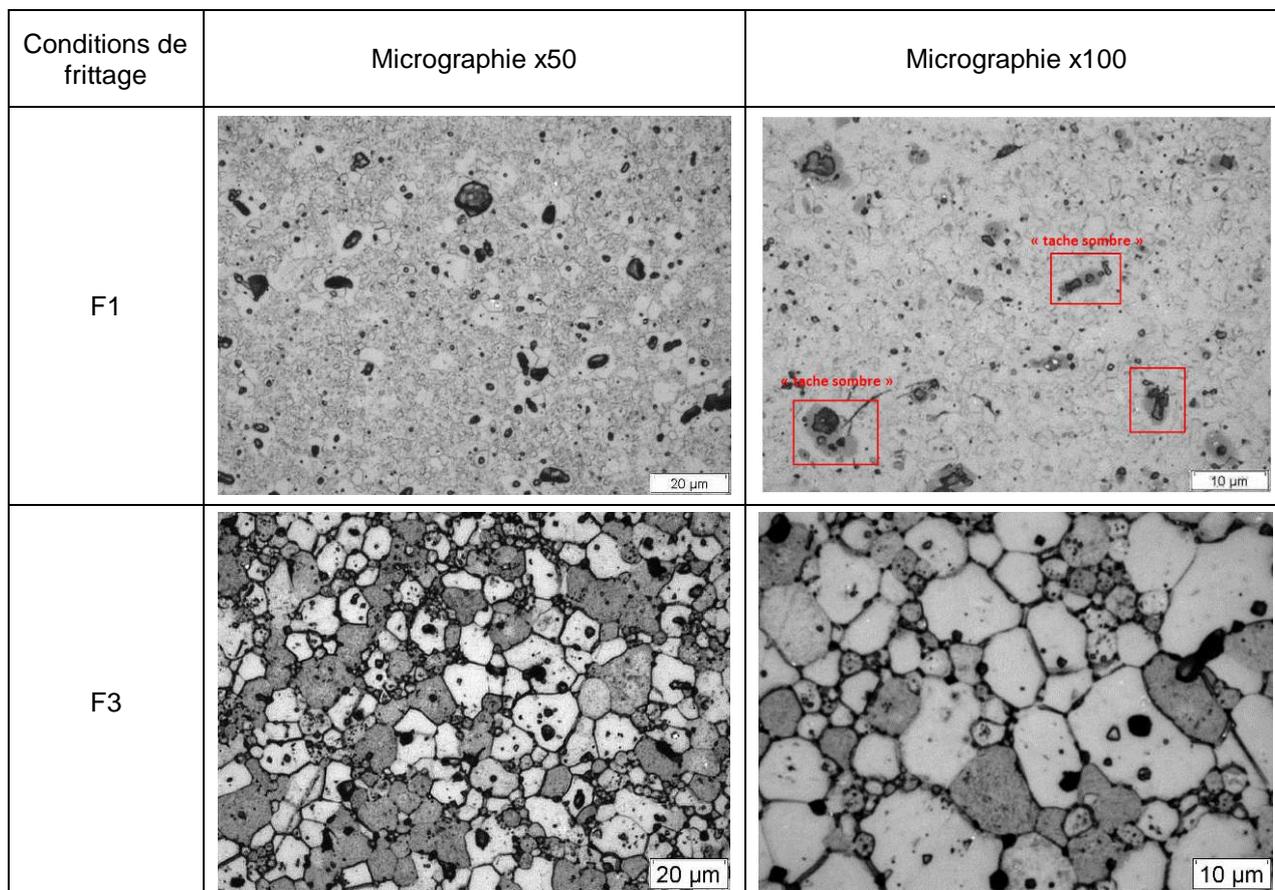
**Figure 131 : Micrographies après attaque UO<sub>2</sub> et à différents grossissements, des pastilles à 11% Pu/(U+Pu) de référence, frittées dans les conditions thermodynamiques les plus réductrices (F1 : 1710°C, - 442 kJ.mol<sup>-1</sup>) et les plus oxydantes (F3 : 1710°C, - 366 kJ.mol<sup>-1</sup>)**

Après attaque UO<sub>2</sub>, la phase uranifère apparaît foncée. L'aire de la surface attaquée est nettement inférieure dans le cas des microstructures frittées dans les conditions F3. Ainsi, il semblerait que **les conditions thermodynamiques les plus oxydantes (F3) favorisent l'interdiffusion U-Pu.**

Il existe, au sein de ces microstructures, des zones non attaquées, qui apparaissent en blanc. Ces zones, non attaquées, sont des amas (U,Pu)O<sub>2</sub> qui témoignent de la formation, par interdiffusion U-Pu, de la solution solide (U,Pu)O<sub>2</sub>. La fraction surfacique et la taille des amas (U,Pu)O<sub>2</sub> sont plus importantes dans les lots frittés dans les conditions thermodynamiques les plus oxydantes (F3). On retrouve bien les « taches sombres » observées après polissage (cf. Figure 130) dans les échantillons de type F1, au sein d'amas (U,Pu)O<sub>2</sub> non attaqués et donc riches en Pu.

### 2.4.3. Etude après attaque chimique (U,Pu)O<sub>2</sub>

La Figure 132 présente les micrographies optiques, après attaque chimique (U,Pu)O<sub>2</sub>, des microstructures de référence issues du frittage le plus réducteur (F1) et le plus oxydant (F3).

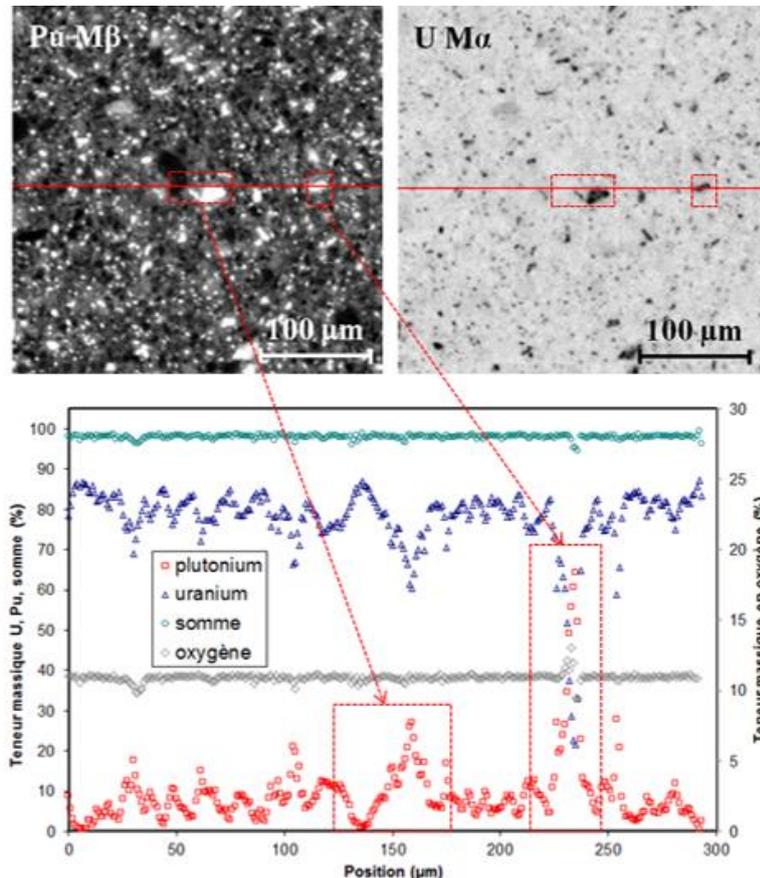


**Figure 132 : Micrographies après attaque chimique (U,Pu)O<sub>2</sub> et à différents grossissements, des pastilles à 11 % Pu/(U+Pu) frittées dans les conditions thermodynamiques les plus réductrices (F1 : 1710°C, - 445 kJ.mol<sup>-1</sup>) et les plus oxydantes (F3 : 1710°C, - 370 kJ.mol<sup>-1</sup>)**

Dans le cas des conditions de frittage les plus réductrices (F1), du fait de la présence d'une phase uranifère et de l'acidité forte de la solution d'attaque, la microstructure est très sensible à l'attaque (U,Pu)O<sub>2</sub> : la surface noircit rapidement par attaque préférentielle de la phase uranifère avant la révélation des joints de grains de la phase (U,Pu)O<sub>2</sub>. En maîtrisant bien la durée de l'attaque, les grains de la phase (U,Pu)O<sub>2</sub> n'ont été que très partiellement révélés. Ils sont micrométriques, présents en faible quantité et dispersés dans une matrice uranifère. Les « taches sombres » (cf. Figure 130) sont localisées dans des zones contenant la phase (U,Pu)O<sub>2</sub>. Après frittage dans les conditions thermodynamiques les plus oxydantes (F3), il est possible de révéler les grains de la phase (U,Pu)O<sub>2</sub> dont le diamètre peut atteindre jusqu'à 20 µm. La phase (U,Pu)O<sub>2</sub> est répartie de façon nettement plus homogène qu'au sein des lots frittés dans les conditions les plus réductrices (F1). Ainsi, qualitativement, il semblerait que les conditions thermodynamiques les plus oxydantes (F3) favorisent bien l'interdiffusion U-Pu et la cinétique de croissance granulaire.

#### 2.4.4. Origine des « taches sombres » observées par céramographie au sein de la microstructure issue du frittage le plus réducteur (F1)

Les analyses céramographiques ont montré la présence de « taches sombres » dans le cas du frittage F1 (cf. Figure 130). Elles apparaissent dans des zones non révélées après attaque chimique  $UO_2$  (cf. Figure 131) mais révélées par attaque chimique  $(U,Pu)O_2$  (cf. Figure 132). Elles sont donc localisées dans des zones contenant la phase  $(U,Pu)O_2$ . Des analyses par microsonde électronique (cartographie et profil en ligne) ont été réalisées pour identifier la composition de ces zones (Figure 133).



**Figure 133 : Cartographies WDS ( $256 \times 256 \mu m^2$ ) des éléments plutonium et uranium, et enregistrement d'un profil quantitatif de 300  $\mu m$  avec la concentration des éléments Pu, U et O. Mesures effectuées au sein de l'oxyde mixte à 11 % Pu/(U+Pu) de référence, issu du frittage le plus réducteur F1 (1710°C, - 445  $kJ \cdot mol^{-1}$ )**

Les analyses montrent la présence, dans ces zones, de sur-concentrations en plutonium, de tailles relativement importantes. Elles sont représentées par des signaux blancs sur la cartographie du plutonium, associées à une absence de signal sur la cartographie de l'uranium. Ces sur-concentrations attestent de la présence d'agglomérats résiduels de phase  $PuO_2$  au sein de la microstructure. La correspondance entre les cartographies et les profils de concentrations permet de remarquer que les signaux intenses en plutonium correspondent à des sur-concentrations supérieures à 60 % massique. Des amas uranifères ne contenant pas de plutonium sont également identifiés. De telles hétérogénéités indiquent que l'interdiffusion est médiocre au cours de ce frittage. La taille des hétérogénéités relatives aux amas plutonifères, varie de 10 à 20  $\mu m$  ce qui correspond bien à la taille des « taches sombres » observées par analyse céramographique.

La localisation des taches sombres observées par céramographie et la correspondance avec les analyses microsonde permettent de les identifier comme étant des sur-concentrations importantes en plutonium.

## 2.5. CONCLUSIONS DES PREMIERES ANALYSES DES REFERENCES SANS ADDITIF

Dans le cas de l'oxyde mixte à 11% Pu/(U+Pu), les analyses DRX montrent que les conditions de frittage les plus oxydantes (F3) favorisent l'obtention d'un produit stœchiométrique ( $O/M = 2$ ) et monophasé (sans phase uranifère résiduelle). Ce type de fritté n'est, en fait, pas complètement monophasé comme l'indiquent les analyses céramographiques. L'attaque chimique  $UO_2$  révèle la présence d'une phase uranifère en faible quantité. Il est probable que sa proportion, inférieure à environ 5 % massique, est suffisamment faible pour ne pas être détectée par DRX. Par ailleurs, la microscopie optique montre que la taille des grains  $(U,Pu)O_2$  peut atteindre 20  $\mu m$ .

Inversement, pour les conditions de frittage les plus oxydantes (F1), les échantillons sont légèrement sous-stœchiométrique ( $O/M < 2$ ). Les analyses céramographiques montrent, elles, que la phase uranifère résiduelle présente une surface plus étendue que dans le cas F3 ainsi que la présence de sur-concentrations importantes en plutonium, allant jusqu'à 60 % massique qui témoignent d'une interdiffusion médiocre au cours du frittage. Les grains de la phase  $(U,Pu)O_2$  sont présents en faible quantité et de taille micrométriques. Une atmosphère de frittage plus réductrice (F1) a donc pour conséquence de défavoriser l'interdiffusion U-Pu et la cinétique de grossissement granulaire. Sari [SAR86] avait également observé, pour un oxyde mixte  $(U_{0,80}Pu_{0,20})O_{2-x}$  et dans le domaine  $1,97 < O/M < 2,00$ , que lorsque le rapport  $O/M$  est inférieur à 2,00 la cinétique de croissance granulaire était défavorisée.

Quelles que soient les conditions de frittage et la teneur en plutonium, les lots sont denses (plus de 95% de la densité théorique). Les céramographies indiquent clairement que les microstructures frittées dans les conditions thermodynamiques les plus oxydantes (F3) présentent des tailles de pores plus importantes que les autres. Ce constat est en accord avec une mobilité accrue des joints de grains, en relation directe avec le grossissement granulaire plus important observé dans ces conditions. Dans un processus de croissance granulaire normal, les petits grains sont éliminés et les pores, migrant aux joints de grains, se rassemblent. Il se produit simultanément une croissance de la taille des grains et des pores, comme cela est illustré sur la Figure 134 [VES09]. L'augmentation de la taille de grains et de la porosité intergranulaire avec le potentiel d'oxygène a également été mis en évidence par Noyau [NOY12].

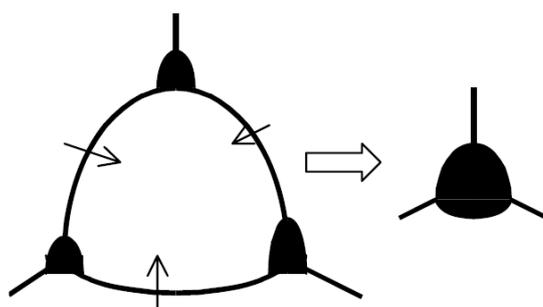


Figure 134 : Schéma de migration des pores aux joints de grains et grossissement simultané des pores et des grains dans le processus de croissance granulaire normal [VES09]

Il ressort de ces premières analyses qu'un potentiel d'oxygène élevé pourrait favoriser l'interdiffusion U-Pu et la cinétique de grossissement granulaire sur l'ensemble du matériau. En effet, plus la répartition du plutonium est homogène, plus la taille des grains de la phase (U,Pu)O<sub>2</sub> augmente et plus la porosité de l'oxyde mixte coalesce en porosité de plus grande taille. Une étude des températures de formation de la solution solide par diffraction des rayons X en température permettrait de valider cette hypothèse.

### 3. EVOLUTION MICROSTRUCTURALE DE L'OXYDE MIXTE (U<sub>0,89</sub>Pu<sub>0,11</sub>)O<sub>2-x</sub> DOPE A HAUTEUR DE 3000 PPM Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> EN FONCTION DU POTENTIEL D'OXYGENE

#### 3.1. CONDITIONS THERMODYNAMIQUES D'ETUDE

La Figure 135 représente l'évolution du potentiel d'oxygène en fonction de la température, au cours du frittage de l'oxyde mixte (U<sub>0,89</sub>Pu<sub>0,11</sub>)O<sub>2-x</sub> dopé à 3000 ppm en Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Comme dans le cas des références, fabriquées sans additif, le rapport O/M de l'oxyde mixte est compris entre 1,980 et 1,996 à 1710°C et, au cours du refroidissement, il se rapproche de la stœchiométrie représentée par l'équilibre O/M = 2. Le diagramme du système Cr-O est également reporté sur la Figure 135. Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, ce diagramme donne de bonnes informations sur les précipités majoritaires, présents à l'issue des frittages. Le précipité majoritaire est le chrome métallique pour le frittage le plus réducteur (F1) et un oxyde de chrome pour les frittages intermédiaires (F2) et plus oxydants (F3). La formation de la phase liquide CrO(l) à haute température et au cours du frittage intermédiaire (F2) a été mise en évidence au chapitre III. Des précipités PuCrO<sub>3</sub>, minoritaires, sont également formés, mais uniquement dans les conditions de frittage réductrices (F1) et intermédiaires (F2).

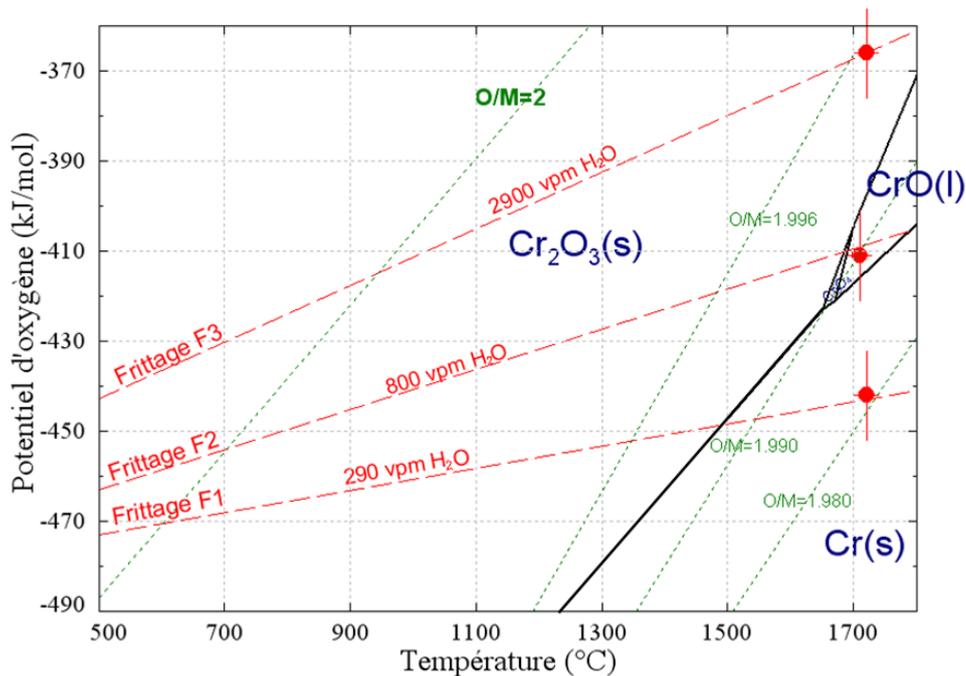
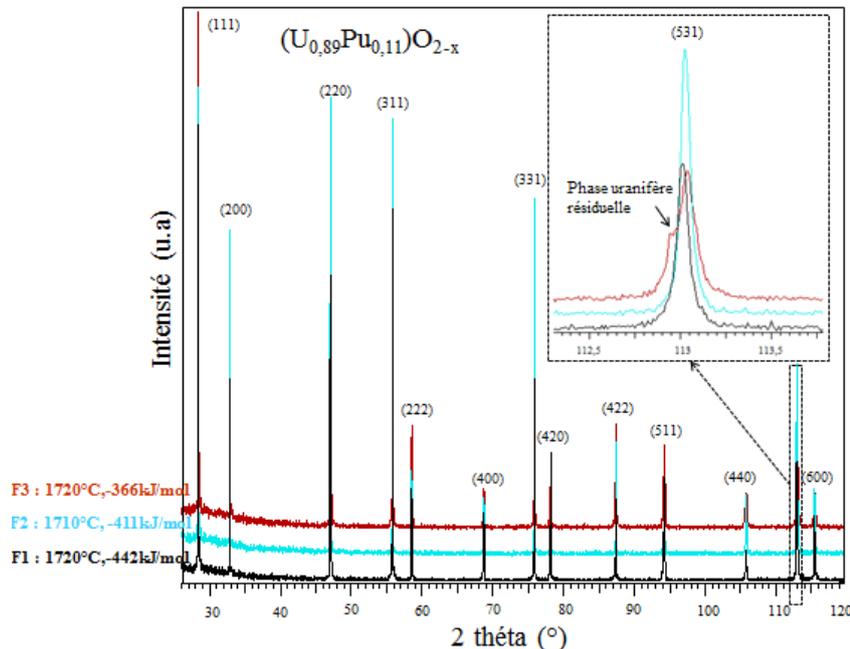


Figure 135 : Evolution de la température et du potentiel d'oxygène au cours du frittage de l'oxyde mixte (U<sub>0,89</sub>Pu<sub>0,11</sub>)O<sub>2-x</sub> dopé à 3000 ppm en Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (traits pointillés rouges). Le diagramme Cr-O (traits pleins noirs) ainsi que les lignes d'équilibre iso O/M (traits pointillés verts), calculées à partir du logiciel Thermocalc utilisant la Fuel-Base, sont reportés

### 3.2. PHASES EN PRESENCE APRES FRITTAGE

La Figure 136 présente les diffractogrammes, réalisés à température ambiante, de l'oxyde mixte (U<sub>0,89</sub>Pu<sub>0,11</sub>)O<sub>2-x</sub> dopé à 3000 ppm en Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à l'issue des trois différents frittages.



**Figure 136 : Diffractogrammes à température ambiante de l'oxyde mixte (U<sub>0,89</sub>Pu<sub>0,11</sub>)O<sub>2-x</sub> dopé à 3000 ppm en Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en fonction de l'atmosphère de frittage**

Ces diffractogrammes correspondent à des structures CFC et de groupe d'espace Fm-3m. Une raie de diffraction à grand 2θ a été choisie pour mieux différencier les différentes phases dont le paramètre de maille est proche. On observe, dans le cas du frittage le plus oxydant (F3), la présence d'un épaulement du pic de diffraction à des angles de Bragg légèrement plus petits que ceux de la solution solide (U<sub>0,89</sub>Pu<sub>0,11</sub>)O<sub>2-x</sub>, donc de paramètre de maille légèrement plus grand. Le rapport de l'intensité du pic principal sur le pic secondaire indique que la proportion de phase secondaire est très faible. L'ensemble des diffractogrammes présentés Figure 136 a été affiné par la méthode de Pawley. Les résultats sont résumés dans le Tableau 49.

**Tableau 49 : Résultats de l'affinement par la méthode de Pawley de la microstructure à 11 % Pu/(U+Pu), dopée à 3000 ppm en Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, à l'issue des trois différents frittage**

Teneur en plutonium	y=0,11		
Conditions de frittage	F1	F2	F3
Etat structural	monophasé	monophasé	biphasé
Groupes d'espace et paramètres de maille	Fm-3m 5,462(1)	Fm-3m 5,462(1)	Fm-3m 5,461(1)
	----	----	Fm-3m 5,466(2)

Le paramètre cristallin de la phase secondaire observée dans le cas du frittage le plus oxydant (F3) est proche de celui de la phase UO<sub>2</sub> (5,470 Å), ce qui correspondrait à la présence de la phase uranifère résiduelle. Il n'a pas été possible de quantifier sa proportion massique par la méthode de Rietveld. Cette phase résiduelle uranifère n'est présente qu'en très faible proportion et l'incertitude sur sa proportion risquerait d'être du même ordre de grandeur que sa proportion elle-même. **Contrairement aux échantillons de référence sans additif, pour lesquelles les conditions les plus oxydantes (F3) favorisent l'obtention d'un produit monophasé, ce sont les conditions les plus réductrices (F1) qui favorisent l'obtention d'un produit monophasé lorsque 3000 ppm de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont ajoutées.**

### 3.3. STœCHIOMETRIE EN OXYGENE

---

La stœchiométrie en oxygène de l'oxyde mixte (U<sub>0,89</sub>Pu<sub>0,11</sub>)O<sub>2-x</sub> dopé à 3000 ppm en Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a été mesurée par spectroscopie d'absorption des rayons X, par thermogravimétrie et a été calculée à partir du paramètre de maille des diffractogrammes.

Les spectres XANES des échantillons (U<sub>0,89</sub>Pu<sub>0,11</sub>)O<sub>2-x</sub> dopés à 3000 ppm en Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et des références U<sup>+IV</sup>O<sub>2</sub>, Pu<sup>+IV</sup>O<sub>2</sub>, Pu<sup>+III</sup>CrO<sub>3</sub> collectés en transmission aux seuils U L<sub>III</sub> et Pu L<sub>III</sub> sont présentés Figure 137. Les positions de la raie blanche sont données sur la Figure 138 et les valeurs des points d'inflexion et de la raie blanche sont consignées dans le Tableau 35. Comme le montre la Figure 137, les spectres sont très proches. Néanmoins, il existe un léger décalage de la raie blanche et du point d'inflexion aux seuils U L<sub>III</sub> et Pu L<sub>III</sub> entre les échantillons issus des trois différents frittages.

- Au seuil U L<sub>III</sub> (Figure 137.a), aucun décalage de la raie blanche n'est observé comparativement à la référence U<sup>+IV</sup>O<sub>2</sub> dans le cas de l'échantillon issu du frittage le plus réducteur (F1). Cela signifie que l'uranium est intégralement au degré d'oxydation +IV. Un décalage vers les énergies plus élevées est mis en évidence pour l'échantillon issu du frittage intermédiaire (F2) et du frittage le plus oxydant (F3) comparativement à la référence U<sup>+IV</sup>O<sub>2</sub>. Ce décalage en énergie est inférieur à celui de la position de la raie blanche de la référence U<sub>4</sub>O<sub>9</sub> et aucun épaulement autour de 1790 eV, caractéristique de la présence de U(+VI), n'est mis en évidence. Cela signifie qu'une faible proportion d'uranium au degré d'oxydation (+V) serait présente au sein de ces deux échantillons.
- Au seuil Pu L<sub>III</sub> (Figure 137.b), aucun décalage n'est observé comparativement à la référence Pu<sup>+IV</sup>O<sub>2</sub> dans le cas d'échantillons de type F2 ou F3. Cela signifie que le plutonium y est intégralement au degré d'oxydation +IV. Un décalage vers les énergies plus faibles est mis en évidence pour l'échantillon issu du frittage le plus réducteur (F1). Cela signifie qu'une proportion de plutonium au degré d'oxydation +III est présente.

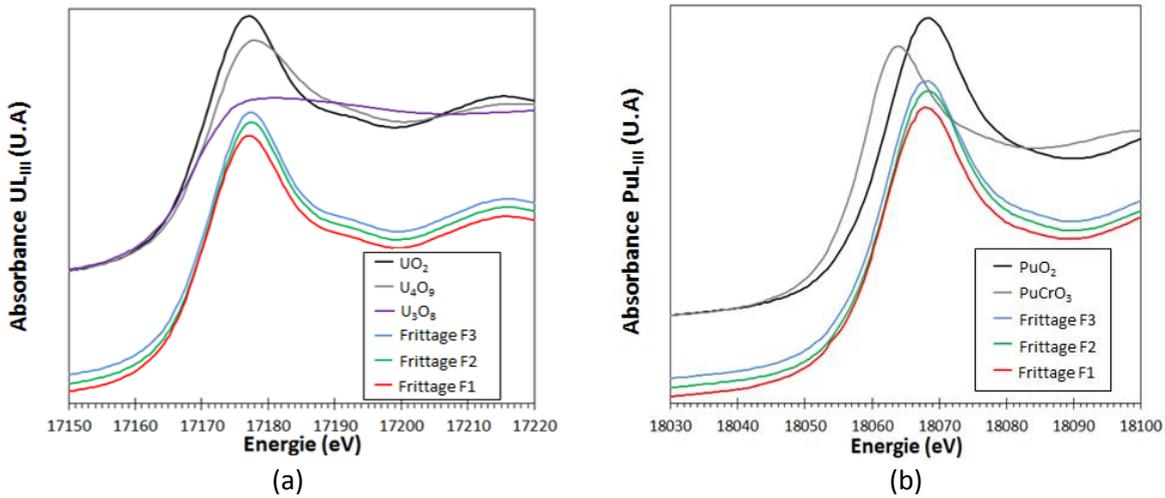


Figure 137 : Spectres XANES au seuil (a) U L<sub>III</sub> et (b) Pu L<sub>III</sub> de l'oxyde mixte (U<sub>0,89</sub>Pu<sub>0,11</sub>)O<sub>2-x</sub> dopé à 3000 ppm en Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> issu des trois différents frittages et des référence UO<sub>2</sub>, U<sub>4</sub>O<sub>9</sub>, U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, PuO<sub>2</sub> et PuCrO<sub>3</sub>

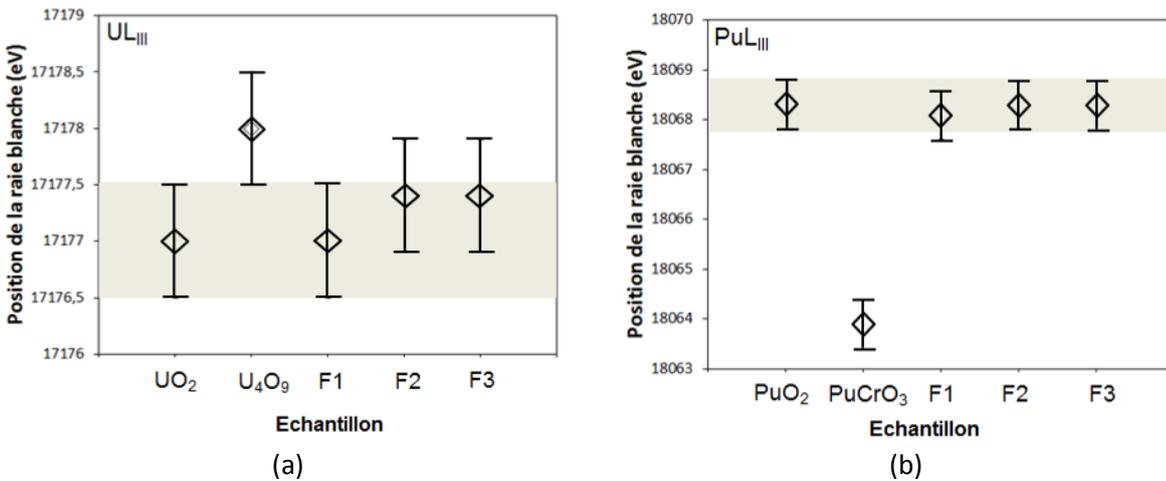


Figure 138 : Position de la raie blanche des composés de référence et de l'oxyde mixte (U<sub>0,89</sub>Pu<sub>0,11</sub>)O<sub>2-x</sub> dopé à 3000 ppm en Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aux seuils (a) U L<sub>III</sub> et (b) Pu L<sub>III</sub>

Tableau 50 : Position du point d'inflexion et de la raie blanche des spectres XANES présentés Figure 137

Composition	Frittage	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)
(U <sub>0,89</sub> Pu <sub>0,11</sub> )O <sub>2-x</sub> + 3000 ppm Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	F1	17171,4	17177,0	18061,9	18068,1
	F2	17171,5	17177,4	18062,5	18068,3
	F3	17172,3	17177,4	18062,5	18068,3
UO <sub>2</sub>	Composés de référence	17171,4	17177,0	---	---
U <sub>4</sub> O <sub>9</sub>		17171,7	17178,0	---	---
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>		---	---	---	---
PuO <sub>2</sub>		---	---	18062,5	18068,3
PuCrO <sub>3</sub>		---	---	18059,0	18063,9

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 PuCrO<sub>3</sub> au seuil Pu L<sub>III</sub> et UO<sub>2</sub>, U<sub>4</sub>O<sub>9</sub> et U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> au seuil U L<sub>III</sub>. Un exemple d'ajustement du spectre XANES au seuil Pu L<sub>III</sub> et U L<sub>III</sub> est donné sur les Figure 139.a et Figure 139.b respectivement. Il faut relever le bon ajustement des données expérimentales, caractérisé par de très faibles facteurs R et  $\chi^2$  (Tableau 51), ce qui confère une certaine confiance sur la détermination des fractions molaires. Celles-ci, ainsi que les valeurs du rapport O/M, calculées à partir de ces fractions molaires, sont présentées dans le Tableau 52. Dans le cas du frittage le plus réducteur (F1), un taux de 10% de Pu au degré d'oxydation (+III) est calculé tandis que l'uranium est intégralement au degré d'oxydation (+IV). Dans le cas des frittages intermédiaires (F2) et oxydants (F3), le plutonium est intégralement au degré d'oxydation (+IV). 2% d'U au degré d'oxydation (+V) est identifié mais cette proportion d'uranium +V, est proche de l'incertitude expérimentale.

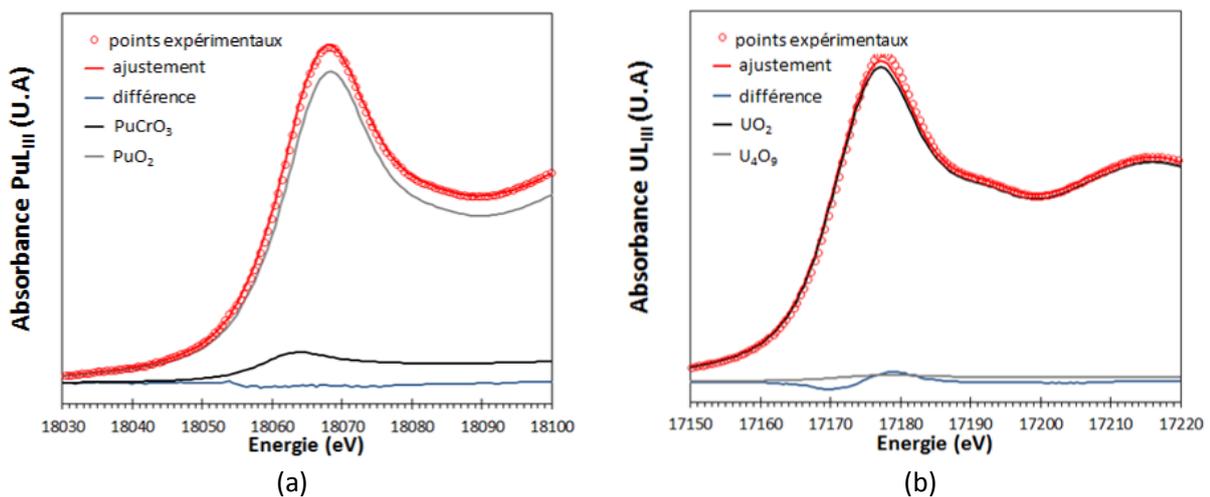


Figure 139 : Combinaisons linéaires des composés de référence permettant d'ajuster le spectre expérimental de l'oxyde mixte (U<sub>0,89</sub>Pu<sub>0,11</sub>)O<sub>2-x</sub> dopé à 3000 ppm en Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : (a) échantillon issu du frittage le plus réducteur(F1) au seuil Pu L<sub>III</sub>, (b) échantillon issu du frittage le plus oxydant (F3) au seuil U L<sub>III</sub>

Tableau 51 : Facteur R et  $\chi^2$  des combinaisons linéaires de la Figure 139

Composition	Frittage	Facteur R	$\chi^2$
(U <sub>0,89</sub> Pu <sub>0,11</sub> )O <sub>2-x</sub> + 3000 ppm Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	F1	1.10 <sup>-4</sup>	1.10 <sup>-4</sup>
	F2	2.10 <sup>-4</sup>	2.10 <sup>-4</sup>
	F3	2.10 <sup>-4</sup>	2.10 <sup>-4</sup>

Tableau 52 : Fractions molaires de U(+IV), U(+V), Pu(+III) et Pu(+IV) et stœchiométrie en oxygène déduite des valeurs obtenues pour l'oxyde mixte (U<sub>0,89</sub>Pu<sub>0,11</sub>)O<sub>2-x</sub> dopé à 3000 ppm en Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et issu des trois différents frittages

Composition	Frittage	Fractions molaires (%)				O/M
		U(+IV)	U(+V)	Pu(+IV)	Pu(+III)	
(U <sub>0,89</sub> Pu <sub>0,11</sub> )O <sub>2-x</sub> + 3000 ppm Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	F1	1,0	0	0,90(1)	0,10(1)	1,994(1)
	F2	0,98(2)	0,02(2)	1,0	0	2,005(5)
	F3	0,98(2)	0,02(2)	1,0	0	2,005(5)

Le Tableau 53 rassemble les valeurs de stœchiométries en oxygène mesurées par SAX, thermogravimétrie et déduites du paramètre cristallin de la phase (U,Pu)O<sub>2</sub> en considérant la relation établie par Konings *et al.* [KON10]. Comme dans le cas des échantillons de référence (cf. paragraphe 2.3), la présence de la phase uranifère résiduelle en très faible proportion à l'issue du frittage le plus oxydant (F3), a été négligée pour le calcul du rapport O/M à partir du paramètre de maille.

**Tableau 53 : Stœchiométrie en oxygène de l'oxyde mixte (U<sub>0,89</sub>Pu<sub>0,11</sub>)O<sub>2-x</sub> dopé à 3000 ppm en Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mesurée par analyse thermogravimétrique, par SAX et déduite de la mesure du paramètre cristallin**

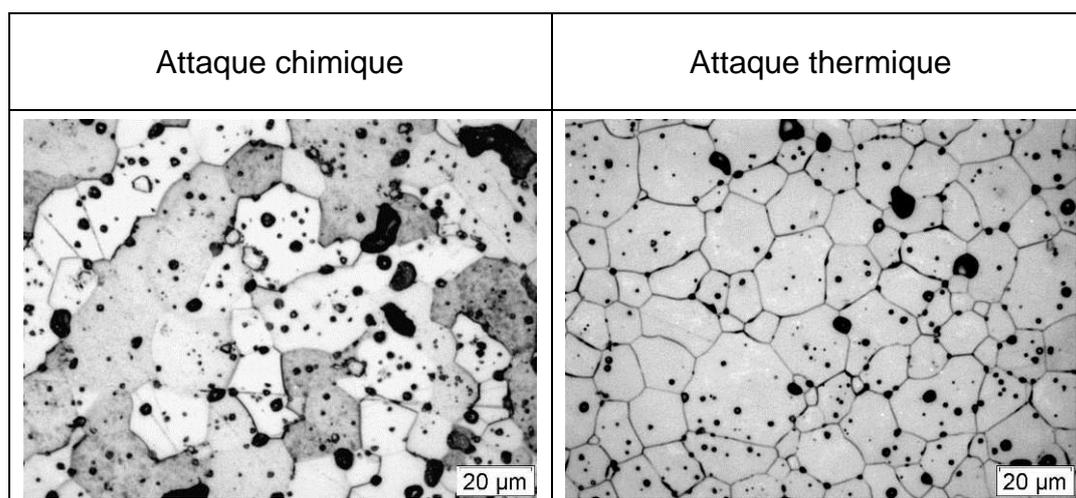
Teneur en plutonium y	0,11		
Conditions de frittage	F1	F2	F3
Rapport O/M moyen mesuré par ATG	1,997(5)	2,000(5)	2,000(5)
Rapport O/M mesuré par SAX	1,994(1)	2,005(5)	2,005(5)
Rapport O/M déduit du paramètre de maille de la phase (U <sub>0,89</sub> Pu <sub>0,11</sub> )O <sub>2-x</sub>	1,999(5)	2,000(5)	2,002(5)

Les conditions de frittage intermédiaires (F2) et les plus oxydantes (F3) conduisent à un oxyde mixte (U<sub>0,89</sub>Pu<sub>0,11</sub>)O<sub>2-x</sub> stœchiométrique, tandis qu'à l'issue du frittage le plus réducteur (F1), l'oxyde mixte est légèrement sous-stœchiométrique.

On note une légère différence du rapport O/M, mesuré par ATG et déduit du paramètre cristallin, entre les échantillons de référence à 11% Pu/(U+Pu) (c.f. Tableau 22) et les lots « chromés » pour les conditions thermodynamiques les plus réductrices (F1). Le rapport O/M est, pour les références et uniquement dans les conditions F1, légèrement inférieur à celui des échantillons dopés. Cela signifierait que la proportion de Pu<sup>3+</sup> est légèrement plus importante dans le cas des pastilles de référence. Cette sous-stœchiométrie pourrait correspondre à la présence des amas riches en plutonium identifiés au sein de ces microstructures (c.f. paragraphe 2.4.4 : « taches sombres » observées en microscopie optique - Figure 130). La stœchiométrie de ces amas pourrait être sensible aux conditions réductrices et, de ce fait, impacter le rapport oxygène sur métal. En d'autres termes, l'homogénéité de répartition du plutonium aurait une influence sur le rapport O/M global de l'oxyde mixte.

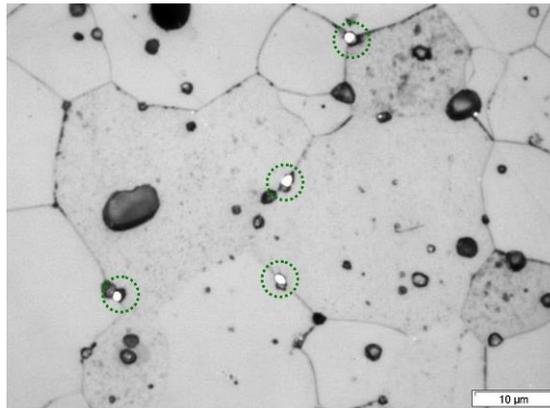
### 3.4. CERAMOGRAPHIE

Dans un premier temps, des attaques chimiques ont été réalisées pour révéler les joints de grains de la phase (U,Pu)O<sub>2</sub> de l'oxyde mixte dopé au chrome. Comme le montre la Figure 140, l'intégralité des joints de grains n'est pas révélée par cette méthode, et ce, quelle que soit la durée d'immersion dans la solution d'attaque. Il a été constaté, par ailleurs, que l'absence de révélation des joints de grains était amplifiée pour les échantillons frittés sous les conditions les plus oxydantes (F3). C'est pourquoi une attaque thermique a été mise en œuvre sur les échantillons dopés. La comparaison des micrographies de la Figure 140 montre clairement que cette méthode permet de mieux révéler les joints de grains que l'attaque chimique. Toutefois, l'attaque thermique n'a pas permis de différencier la microstructure monophasée obtenue à l'issue des frittages réducteur (F1) et intermédiaire (F2), de la microstructure biphasée correspondant au frittage le plus oxydant (F3).

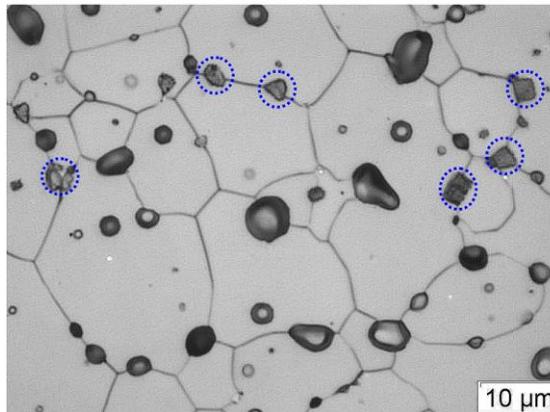


**Figure 140 : Comparaison des micrographies obtenues après attaque chimique (U,Pu)O<sub>2</sub> et après attaque thermique, pour les conditions thermodynamiques les plus oxydantes (F3). Les points noirs correspondent à la porosité et les sillons sont les joints de grains. Grossissement x50**

Les différentes techniques de révélation des joints de grains ont permis de localiser les précipités : **Quelle que soit la nature des précipités, ils sont présents en position intergranulaire.** La Figure 141 et la Figure 142 illustrent la localisation des précipités métalliques et de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(s) observés respectivement à l'issue du frittage le plus réducteur (F1) et du frittage le plus oxydant (F3).



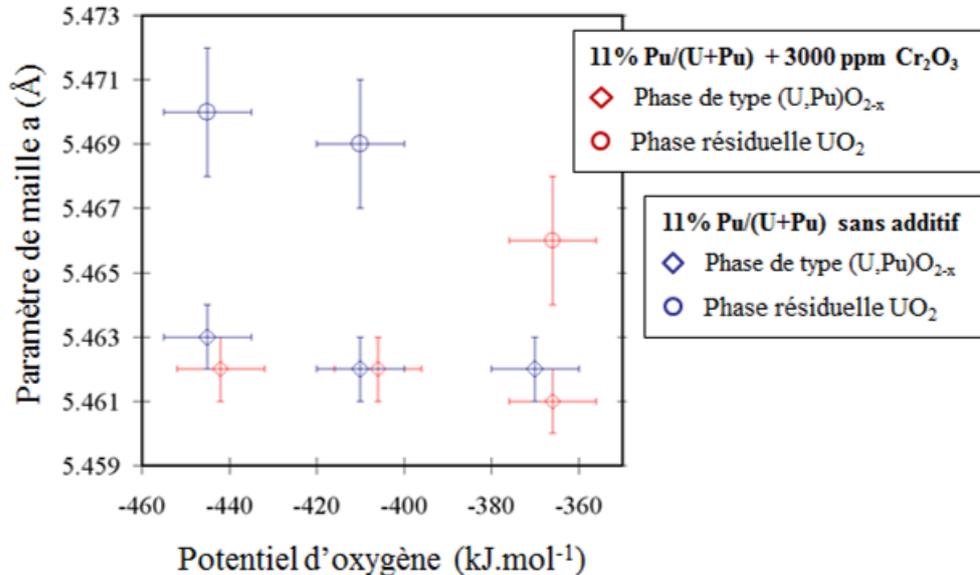
**Figure 141 : Micrographie optique après attaque chimique illustrant la localisation des précipités métalliques (entourés en vert) en position intergranulaire. Microstructure à 11% Pu/(U+Pu) dopée à 3000 ppm en Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> issue du frittage le plus réducteur (F1)**



**Figure 142 : Micrographie optique après attaque thermique illustrant la localisation des précipités de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (entourés en bleu) en position intergranulaire. Cas de la microstructure à 11% Pu/(U+Pu) dopée à 3000 ppm en Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> issue du frittage le plus oxydant (F3)**

### 3.5. CONCLUSIONS DES PREMIERES ANALYSES DES MICROSTRUCTURES DOPEES A 3000 PPM EN Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

La Figure 143 présente l'évolution des paramètres de maille des microstructures à 11% Pu/(U+Pu) dopées à 3000 ppm en Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou sans additif, en fonction du potentiel d'oxygène mis en œuvre lors du frittage.



**Figure 143 : Evolution des paramètres de maille des microstructures à 11% Pu/(U+Pu) dopées ou non à 3000 ppm en Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en fonction du potentiel d'oxygène mis en œuvre lors du frittage**

Contrairement aux échantillons de référence pour lesquelles les conditions de frittage les plus oxydantes (F3) favorisent l'obtention d'un produit monophasé et stœchiométrique, ce sont les conditions de frittage réductrices (F1) qui favorisent l'obtention d'un produit monophasé et légèrement sous-stœchiométrique lorsque 3000 ppm de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont ajoutés. Compte tenu de l'état biphasé du système et de l'incertitude sur le paramètre de maille, il n'est pas possible de mettre en évidence un impact de la présence de chrome "en solution" sur le paramètre cristallin de la structure fluorine. Rappelons que dans le cas de UO<sub>2</sub> dopé chrome, il a été montré que l'insertion de chrome "en solution" provoquait une très légère diminution du paramètre de maille [LEE03], [CAR12].

L'attaque chimique réalisée selon les conditions habituelles, n'est pas adaptée à la révélation des joints de grains de l'oxyde mixte dopé au chrome. L'attaque thermique est mieux adaptée. Cette dernière ne permet pas de mettre en évidence une évolution du taux de phase uranifère présente, en fonction de l'atmosphère imposée lors du frittage.

## 4. IMPACT DE L'AJOUT DE Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ET DE L'ATMOSPHERE DE FRITTAGE SUR L'HOMOGENEITE DE REPARTITION DU PLUTONIUM

L'objectif, ici, est de comparer par microsonde électronique, l'impact de l'ajout de 3000 ppm de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et des conditions thermodynamiques de frittage sur l'homogénéité de répartition de l'élément plutonium au sein des oxydes mixtes à 11% Pu/(U+Pu). L'homogénéité de répartition du plutonium est la conséquence des phénomènes d'interdiffusion U-Pu, se produisant à haute température au cours du frittage.

### 4.1. METHODOLOGIE DE COMPARAISON DE L'HOMOGENEITE DE LA REPARTITION DU PLUTONIUM

Trois cartographies de 1024x1024  $\mu\text{m}^2$  ont été enregistrées pour chacun des lots dans des zones choisies aléatoirement sur une coupe transversale de pastille. Cette acquisition nous permet de disposer d'un **échantillonnage représentatif de la microstructure vis-à-vis d'une étude de l'homogénéité de répartition du plutonium**. En effet, cela équivaut à 3 millions de pixels analysés, ce qui représente pratiquement  $3.10^{-3} \text{ mm}^3$  de matière analysée (un pixel correspondant à  $1 \mu\text{m}^3$ ).

Le cristal LPET a été utilisé pour la détection de l'élément Pu, il permet d'augmenter le nombre de photons comptabilisés et donc d'augmenter le nombre de coups par seconde mesurés pour chaque pixel. L'affichage en intensité de niveaux de gris des pixels sur la cartographie permet ainsi d'étendre la plage de niveaux de gris, comparativement au cristal PET qui est limité à 256 niveaux de gris. **La fréquence de niveaux de gris des cartographies X de l'élément Pu a ensuite été étudiée**. La fréquence représente le nombre de pixels, associés à chaque niveau gris et ramené au nombre total de pixels. Il s'agit donc d'une fraction de surface. De plus, dans le cas de l'analyse d'éléments lourds, tel que le plutonium, le rendement de comptage ( $\text{cps.s}^{-1}$ ) **varie de façon affine avec la teneur massique en plutonium [ANC77]** et donc avec le niveau de gris au bruit de fond près [OUD08].

La moyenne des distributions de niveau de gris de toutes les cartographies des différents échantillons doit être équivalente, pour des conditions d'acquisitions identiques, puisqu'elle varie de manière affine avec la teneur moyenne en Pu des échantillons qui proviennent tous d'une même fabrication à 11% Pu/(U+Pu). Si cette condition est respectée, les distributions de niveau de gris des 3 cartographies d'un même échantillon peuvent être moyennées et les distributions moyennées des différents échantillons peuvent être comparées.

**La correspondance affine entre le niveau de gris et la teneur massique en plutonium a été déterminée** à partir du profil quantitatif de 300 mesures espacées de  $1 \mu\text{m}$  et positionné au voisinage du centre de la cartographie de l'échantillon de référence, sans ajout de chrome. Cet échantillon a été choisi car la plage de teneurs en plutonium obtenue dans les différents points du profil est plus importante, ce qui réduit l'incertitude de la correspondance. La droite reliant le niveau de gris à la teneur en Pu est alors obtenue par régression linéaire. Son équation est la suivante :  $n = 7,00(5) \cdot [\text{Pu}] + 27,5(5)$  avec  $n$  le niveau de gris. **La densité de fraction surfacique de teneurs en Pu est ensuite tracée. Elle correspond à la fraction surfacique par unité de teneur Pu**. Cette distribution est un excellent indicateur de l'homogénéité de répartition du plutonium : moins la distribution est étalée, meilleure est l'homogénéité de répartition en plutonium. L'incertitude sur la teneur en Pu obtenue par cette méthode est estimée à 0,2 % et est liée à l'incertitude sur la droite de régression linéaire. En revanche, l'incertitude sur la fraction surfacique est négligeable compte tenu du volume de matière analysé.

## 4.2. RESULTATS

### 4.2.1. Oxyde mixte fabriqué sans additif

La Figure 144 compare les résultats obtenus pour l'oxyde mixte à 11%Pu/(U+Pu) sans additif, issu du frittage le plus réducteur (F1) et du frittage le plus oxydant (F3).

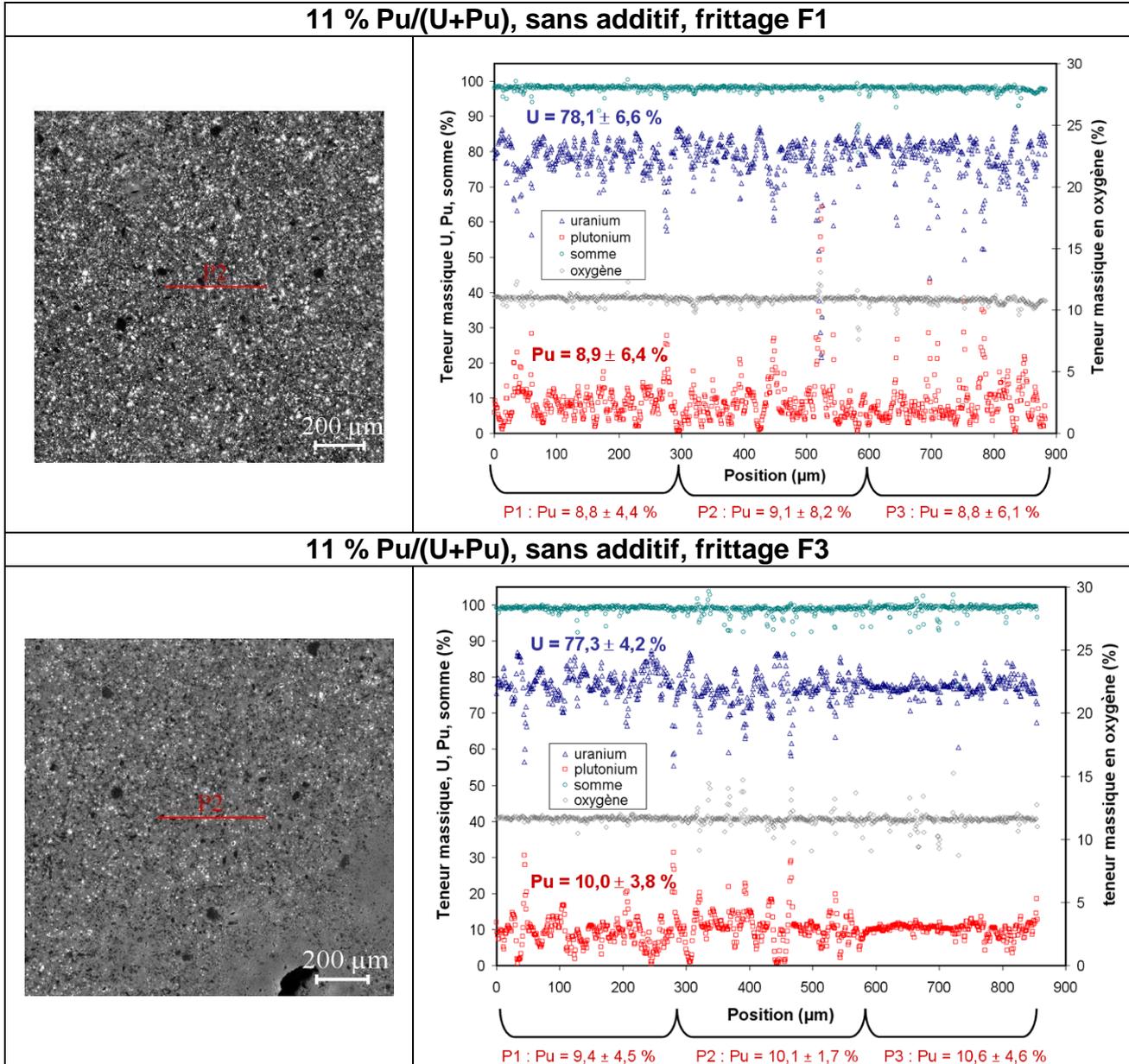


Figure 144 : Oxyde mixte à 11%Pu/(U+Pu) sans additif, fritté dans des conditions les plus réductrices (F1, en haut) ou les plus oxydantes (F3, en bas). Cartographie WDS ( $1024 \times 1024 \mu\text{m}^2$ ) de l'élément plutonium avec le positionnement d'un profil quantitatif (trait rouge sur la cartographie) et concentrations des éléments O, U et Pu après suppression des points correspondant aux porosités

Les sur-concentrations en plutonium, représentées par des signaux blancs sur les cartographies, sont plus importantes en nombre et en taille au sein de l'échantillon fritté sous les conditions les plus réductrices (F1). La dispersion des teneurs en plutonium et en uranium est aussi nettement plus importante dans le cas du frittage F1. La Figure 145.a présente les distributions de niveaux de gris des trois carto-

graphies X de l'élément plutonium pour ces deux échantillons. Les caractéristiques de ces distributions, reportées dans le Tableau 54, sont reproductibles et justifient le fait, que pour chacun des deux échantillons, elles aient été moyennées.

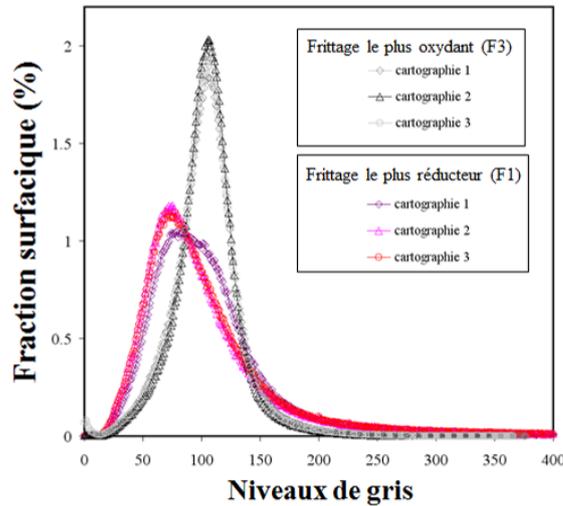


Figure 145 : Distributions de niveaux de gris des cartographies X de l'élément Pu. Oxyde mixte à 11% Pu/(U+Pu) sans additif, fritté dans des conditions les plus réductrices (F1) ou les plus oxydantes (F3)

La correspondance entre le niveau de gris et la teneur en plutonium permet d'obtenir la densité de fraction surfacique de teneur en plutonium présentée Figure 146.a. Les valeurs moyennes de teneur en Pu et les écart-types de ces distributions sont reportées dans le Tableau 54. La fraction surfacique cumulée est également présentée Figure 146.b.

GLA

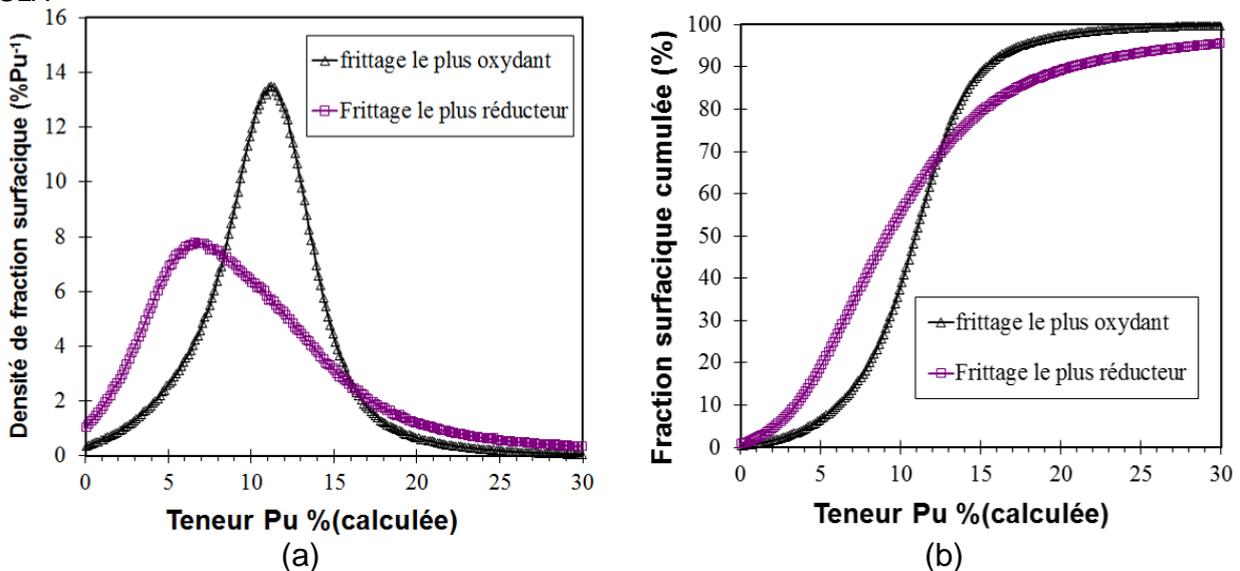


Figure 146 : Distributions de teneur en Plutonium de l'oxyde mixte à 11% Pu/(U+Pu) sans additif, fritté dans des conditions les plus réductrices (F1) ou les plus oxydantes (F3). (a) Densité de fraction surfacique par teneur en plutonium. (b) Fraction surfacique cumulée

**Tableau 54 : Caractéristiques des distributions de niveaux de gris et de teneur en Pu de l'oxyde mixte à 11% Pu/(U+Pu) sans additif issu du frittage le plus réducteur (F1) et du frittage le plus oxydant (F3)**

	Frittage le plus réducteur (F1)			Frittage le plus oxydant (F3)		
	Carto 1	Carto 2	Carto 3	Carto 1	Carto 2	Carto 3
Niveau de gris moyen	108	107	107	105	105	104
Ecart-type	57	69	67	29	27	29
Teneur Pu moyenne (%massiques)	11,4			11,0		
Ecart-type (% massiques)	9,2			3,9		

Comme le montrent la Figure 145 et le Tableau 54, la distribution des teneurs en Pu est nettement moins étalée à l'issue du frittage le plus oxydant (F3), avec un écart type de 3,9 au lieu de 9,2 dans le cas du frittage F1. **Ce résultat traduit une homogénéité accrue de répartition du plutonium à l'issue du frittage le plus oxydant (F3).** Il faut noter que l'on retrouve bien, par cette technique semi-quantitative, une teneur massique moyenne de 11% en Pu, ce qui correspond à la composition molaire nominale. Ce résultat prouve que l'échantillonnage utilisé, à savoir 3 cartographies de 1024x1024  $\mu\text{m}^2$ , est représentatif de l'ensemble du matériau. Cette représentativité n'avait d'ailleurs pas été obtenue à partir des 3x300 mesures ponctuelles présentées Figure 144. Enfin, on remarque que, pour une teneur en Pu de 0%, la densité de fraction surfacique n'est pas nulle. Cela ne correspond pas à de la porosité car, pour les distributions de teneur en U, la densité de fraction surfacique est, elle, nulle à 0 % en U. La valeur à 0% en Pu correspond en fait à la présence d'amas uranifères. La fraction surfacique cumulée entre 0 et 0,5 %Pu est de 0,6 % surfacique pour le frittage le plus oxydant et de 1,5 % surfacique pour le frittage le plus réducteur.

#### 4.2.2. Oxyde mixte dopé à hauteur de 3000 ppm en Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

La Figure 147 compare les résultats obtenus pour l'oxyde mixte (U<sub>0,89</sub>Pu<sub>0,11</sub>)O<sub>2-x</sub> dopé à 3000 ppm en Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, issu du frittage le plus réducteur (F1) et du plus oxydant (F3).

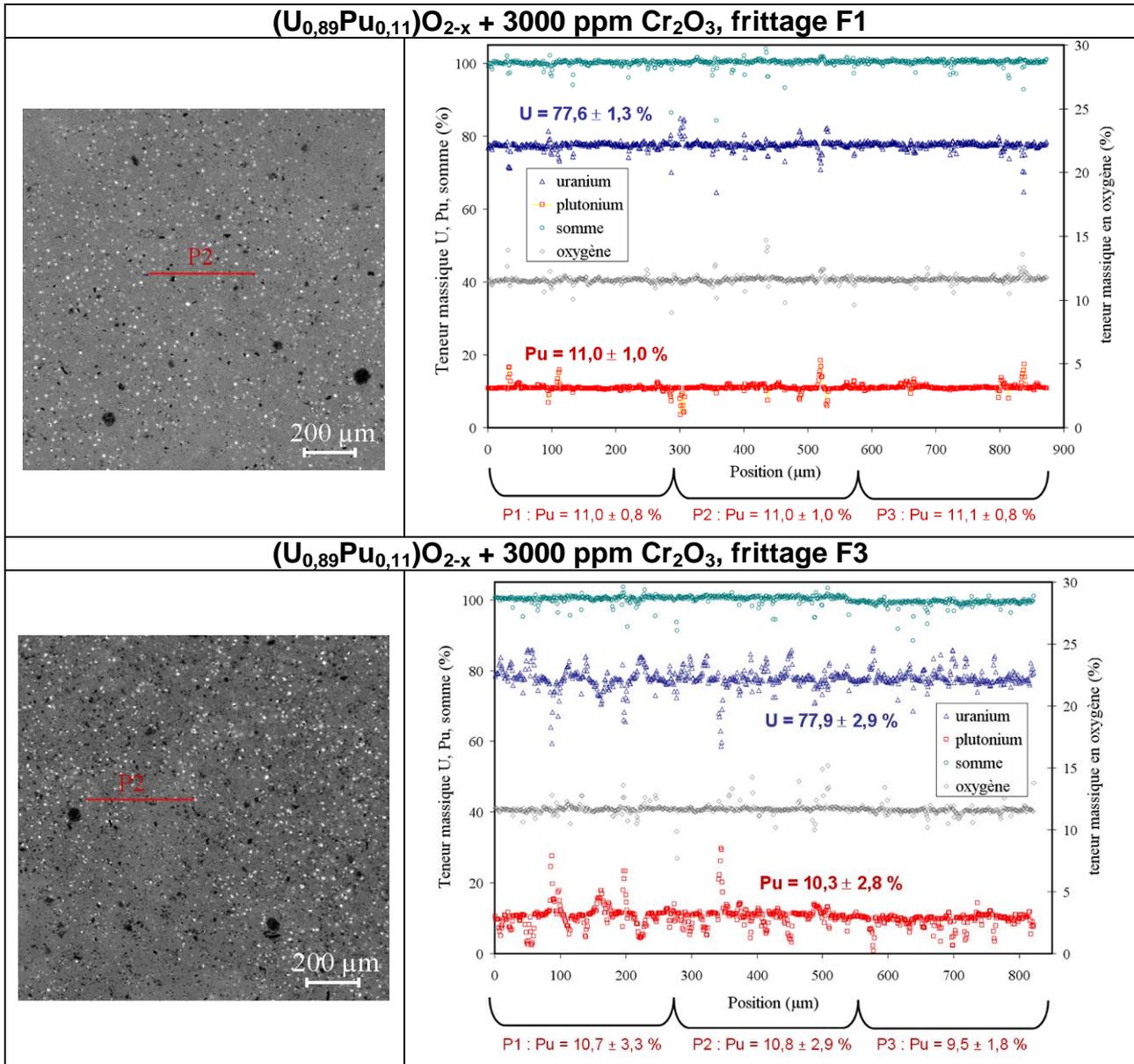


Figure 147 : Oxyde mixte (U<sub>0,89</sub>Pu<sub>0,11</sub>)O<sub>2-x</sub> dopé à 3000 ppm en Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> issu du frittage le plus réducteur F1 (haut) et du frittage le plus oxydant F3 (bas). Cartographie WDS (1024x1024  $\mu\text{m}^2$ ) de l'élément plutonium avec le positionnement d'un profil quantitatif (trait rouge sur la cartographie) et concentrations des éléments O, U et Pu après suppression des points correspondant aux porosités

Les deux microstructures sont relativement homogènes et difficilement différenciables. Toutefois, le profil quantitatif indique une dispersion des teneurs en uranium et plutonium plus importante à l'issue du frittage le plus oxydant (F3).

La Figure 148 présente les distributions de niveaux de gris des trois cartographies X de l'élément plutonium des deux échantillons dopés à 3000 ppm en Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les caractéristiques des distributions sont consignés dans le Tableau 55. La dispersion des niveaux de gris des trois cartographies enregistrées au sein d'un échantillon est largement inférieure à la dispersion obtenue entre les deux échantillons. Cette information prouve que la répartition du plutonium est différente au sein de ces deux échantillons.

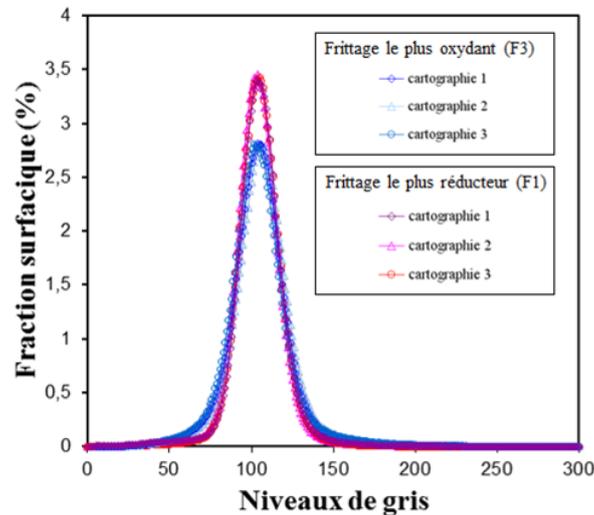


Figure 148 : Distributions de niveaux de gris des cartographies X de l'élément Pu. Oxyde mixte (U<sub>0,89</sub>Pu<sub>0,11</sub>)O<sub>2-x</sub> dopé à 3000 ppm en Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, fritté dans les conditions les plus réductrices (F1) ou les plus oxydantes (F3)

La correspondance entre le niveau de gris et la teneur en plutonium permet d'obtenir la densité de fraction surfacique de teneur en plutonium présentée Figure 149.a. Les valeurs moyennes de teneur en Pu et les écart-types de ces distributions sont reportées dans le Tableau 55. La fraction surfacique cumulée est également présentée Figure 149.b.

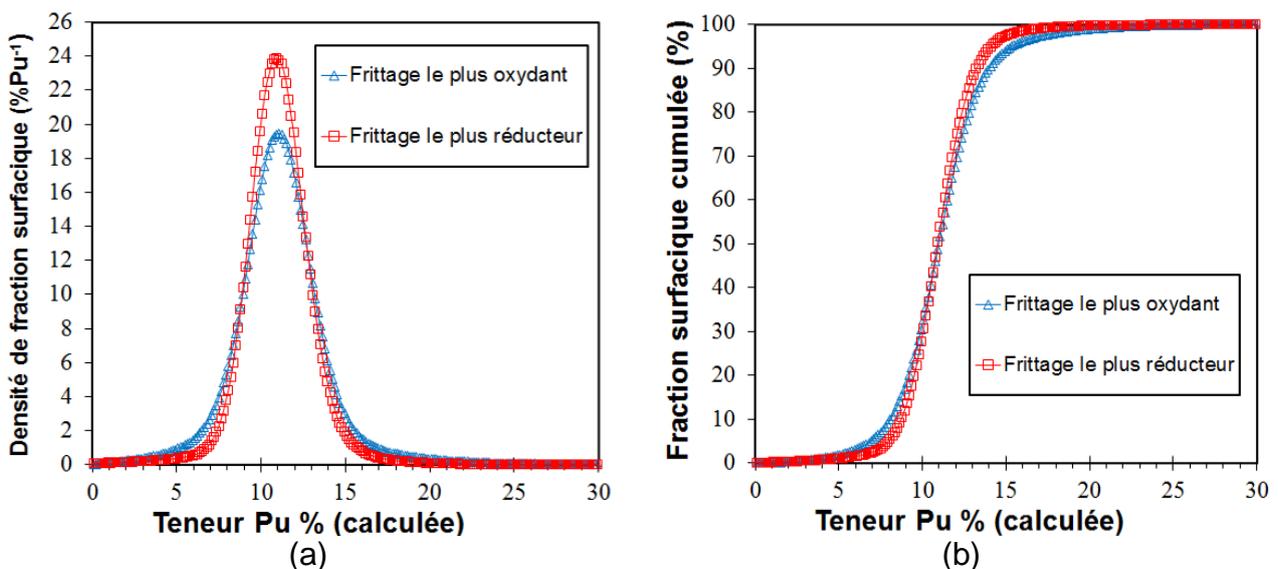


Figure 149 : Distributions de teneur en Plutonium de l'oxyde mixte à 11% Pu/(U+Pu) dopé à 3000 ppm en Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, fritté dans des conditions les plus réductrices (F1) ou les plus oxydantes (F3). (a) Densité de fraction surfacique par teneur en plutonium. (b) Fraction surfacique cumulée

**Tableau 55 : Caractéristiques des distributions de niveaux et de teneur Pu de l'oxyde mixte (U<sub>0,89</sub>Pu<sub>0,11</sub>)O<sub>2-x</sub> dopé à 3000 ppm Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, issu du frittage le plus réducteur (F1) et du frittage le plus oxydant (F3)**

	Frittage le plus réducteur (F1)			Frittage le plus oxydant (F3)		
	Carto 1	Carto 2	Carto 3	Carto 1	Carto 2	Carto 3
Niveau de gris moyen	105	104	105	107	105	104
Ecart-type	17	14	14	20	20	20
Teneur Pu moyenne (% massique)	11,0			11,1		
Ecart-type (% massique)	2,2			2,8		

On retrouve une teneur moyenne en Pu, représentative de la fabrication à 11%Pu/(U+Pu), ce qui prouve la robustesse de la méthode. Comme le montre la Figure 148 et le Tableau 55, la distribution de teneur Pu est légèrement moins étalée à l'issue du frittage le plus réducteur. **Ce résultat traduit une homogénéité de répartition du plutonium accrue à l'issue du frittage le plus réducteur (F1) pour l'oxyde mixte (U<sub>0,89</sub>Pu<sub>0,11</sub>)O<sub>2-x</sub> dopé à 3000 ppm en Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les conditions favorisant l'homogénéité de répartition du plutonium sont différentes de celles obtenues sur l'oxyde de référence, fabriqué sans additif.** Suite à l'ajout de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> les amas uranifères, identifiables par une densité de fraction surfacique non nulle à la teneur Pu de 0, ne sont pas présents.

### 4.3. DISCUSSION

La Figure 150 rassemble les distributions de teneurs Pu de l'oxyde mixte (U<sub>0,89</sub>Pu<sub>0,11</sub>)O<sub>2-x</sub> fabriqué sans additif et dopé à 3000 ppm en Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en fonction de l'atmosphère de frittage.

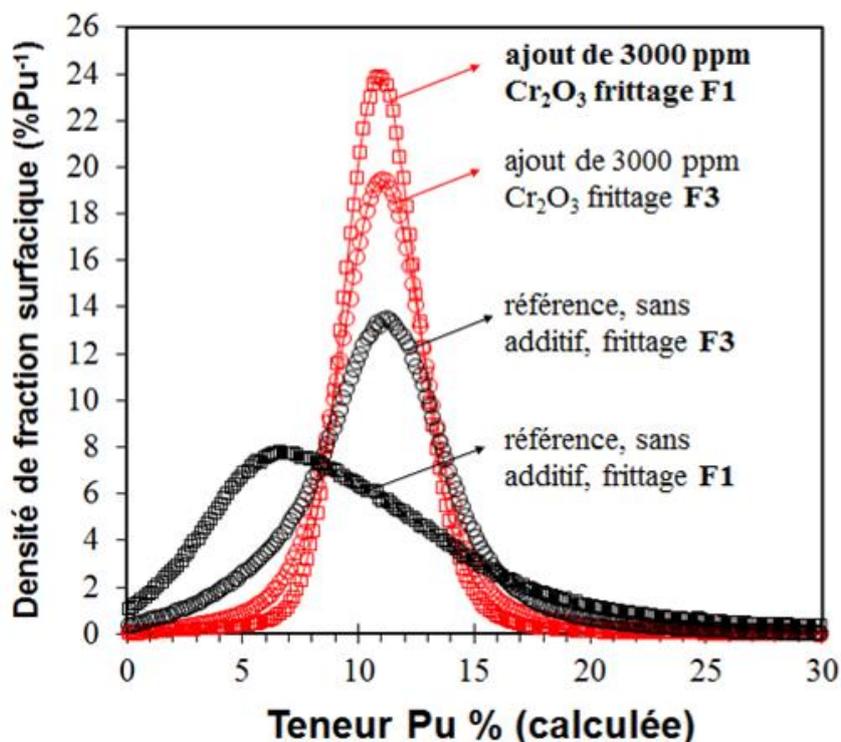


Figure 150 : Distribution des teneurs Pu de l'oxyde mixte à 11 % Pu/(U+Pu) fabriqué sans additif de frittage et dopé à hauteur de 3000 ppm en Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en fonction de l'atmosphère de frittage

La Figure 150 met en avant deux principaux résultats :

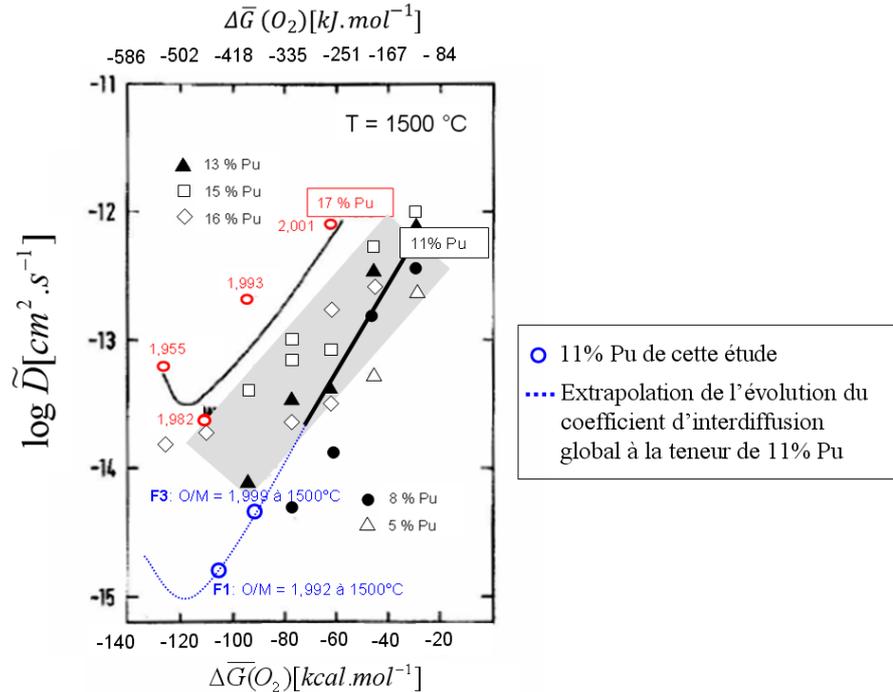
- les conditions oxydantes (F3) favorisent l'homogénéité de répartition du plutonium de l'oxyde mixte de référence, fabriqué sans addition de chrome alors que, suite à l'ajout de 3000 ppm Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ce sont les conditions réductrices (F1) qui favorisent l'homogénéité de répartition du plutonium
- l'homogénéité de répartition du plutonium est accrue en présence de chrome, et ce, quelles que soient les conditions de frittage et donc indépendamment de la nature chimique des précipités

L'homogénéité de répartition du plutonium est la conséquence des phénomènes d'interdiffusion U-Pu, intergranulaires et volumiques, intervenant à haute température au cours du frittage. Ainsi, le(s) coefficient(s) d'interdiffusion U-Pu se trouve(nt) complètement modifié(s) lorsque la matrice est à saturation avec le chrome. Certains phénomènes spécifiques à la présence conjointe de Cr et de Pu peuvent, de plus, y contribuer comme la précipitation/redissolution de PuCrO<sub>3</sub>. Il(s) dépende(nt) par ailleurs de la pression partielle d'oxygène imposée lors du frittage. Pour tenter d'expliquer ces modifications, il faut, dans un premier temps, s'intéresser aux références fabriquées sans additif de frittage.

#### 4.3.1. Mécanismes diffusionnels de l'oxyde mixte, fabriqué sans la présence d'additif

La Figure 151, tirée de la littérature [GLA82], est le document rassemblant le maximum d'informations sur le coefficient d'interdiffusion global (intergranulaire et volumique) de l'oxyde mixte (U<sub>1-y</sub>Pu<sub>y</sub>)O<sub>2-x</sub> polycristallin en fonction de la teneur en plutonium  $y$  et du potentiel d'oxygène. Les coefficients d'interdiffusion sont issus de mesures sur des couples de pastilles UO<sub>2</sub>/(U<sub>1-y</sub>Pu<sub>y</sub>)O<sub>2-x</sub>, préalablement densifiées et portés à 1500°C. La courbe et les résultats ont été détaillés dans le § 2.5.2 du chapitre 1. On observe une forte dépendance du coefficient d'interdiffusion global avec le potentiel d'oxygène qui présenterait un minimum pour une valeur du rapport O/M proche de 1,98. Ces valeurs de O/M sont en parfait accord avec les calculs actuels réalisés avec le logiciel Thermocalc utilisant la FuelBase.

Comme présenté Figure 128, le rapport O/M de l'oxyde mixte à 11% Pu/(U+Pu) que nous étudions est de 1,991 et 1,998 à 1700°C pour les frittages de type F1 et F3 respectivement. Il est néanmoins possible de représenter l'oxyde mixte sur la Figure 151, en positionnant le potentiel d'oxygène à 1500°C correspondant aux deux frittages et en extrapolant linéairement la courbe d'évolution du coefficient d'interdiffusion global pour la teneur de 11% Pu. Les valeurs de O/M calculées à 1500°C, avec le logiciel Thermocalc et la base de données Fuelbase, sont reportées. Ce positionnement indique qu'à 1500°C, le coefficient d'interdiffusion global serait, pour le frittage le plus réducteur (F1), de l'ordre de 10<sup>-15</sup> cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> et de l'ordre de 10<sup>-14</sup> cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> pour le frittage le plus oxydant (F3). Les conditions les plus oxydantes (F3) permettraient donc d'augmenter d'un ordre de grandeur environ, le coefficient d'interdiffusion U-Pu global, comparativement au frittage le plus réducteur (F1). **Cette augmentation du coefficient d'interdiffusion global, serait à l'origine de l'accroissement de l'homogénéité de répartition du plutonium de l'oxyde mixte de référence issu du frittage le plus oxydant (F3).** A noter que, lors du frittage le plus réducteur (F1), le coefficient d'interdiffusion global est, à 1500°C, très proche d'une éventuelle valeur minimale qui se situerait aux alentours de O/M ~1,98. A 1710°C, température de frittage mise en œuvre dans cette étude, le rapport O/M de l'oxyde mixte est de 1,980 lors du frittage F1 (cf. Figure 128). L'existence d'une valeur minimale du coefficient d'interdiffusion global pour un O/M proche de 1,98, pourrait permettre d'expliquer que l'homogénéité de répartition au sein de l'oxyde mixte issu du frittage le plus réducteur soit très médiocre : 11,4 ± 9,3 % massique Pu.



**Figure 151 : Coefficient d’interdiffusion global ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ ) pour le système  $\text{UO}_{2-x}-(\text{U}_{1-y}\text{Pu}_y)\text{O}_{2-x}$  polycristallin à  $1500^\circ\text{C}$  en fonction du potentiel d’oxygène [GLA82]. L’oxyde mixte à 11%Pu/(U+Pu), fabriqué dans le cadre de cette étude est positionné et montre que les conditions de frittage les plus oxydantes permettent d’augmenter d’un ordre de grandeur le coefficient d’interdiffusion U-Pu global**

Le coefficient d’interdiffusion global présenté Figure 151 comprend deux contributions : la diffusion volumique et la diffusion intergranulaire. L’interdiffusion volumique est un phénomène lent par rapport à la diffusion aux joints de grains, zones de défauts étendues [MEN95]. Comme détaillé dans le § 2.5.2 du chapitre 1, l’étude la plus exhaustive sur l’évolution de ces deux phénomènes a été réalisée par Matzke [MAT86]. Selon l’auteur, le coefficient d’interdiffusion volumique est dépendant du potentiel d’oxygène alors que le coefficient d’interdiffusion intergranulaire ne l’est pas. En conséquence, l’homogénéité accrue de répartition du Pu sous les conditions les plus oxydantes (F3), observée dans le cadre de cette étude, serait uniquement liée à l’augmentation du coefficient d’interdiffusion volumique avec le potentiel d’oxygène. Une étude récente réalisée au laboratoire [NOY12], a par ailleurs prouvé l’existence d’un minimum du **coefficient d’interdiffusion volumique** pour une valeur du rapport O/M proche de 1,98. Cette valeur de 1,98 correspond bien, à  $1710^\circ\text{C}$ , température de frittage effective pour notre étude, au O/M de l’oxyde mixte  $(\text{U}_{0,89}\text{Pu}_{0,11})\text{O}_{2-x}$  du frittage le plus réducteur (F1). Cela expliquerait l’interdiffusion U-Pu médiocre constatée à l’issue de ce frittage.

Cependant, l’hypothèse selon laquelle l’homogénéité accrue de répartition du plutonium dans les conditions les plus oxydantes (F3) soit uniquement liée au coefficient de diffusion en volume reste discutable. En effet, des expériences réalisées sur des couples de polycristaux crus  $\text{UO}_2/\text{PuO}_2$  [MEN95], indiquent que la diffusion intergranulaire du plutonium après frittage à  $1750^\circ\text{C}$ ,  $-370 \text{ kJ.mol}^{-1}$  s’étend sur une distance de  $50 \mu\text{m}$ , alors qu’après frittage à  $1750^\circ\text{C}$ ,  $-520 \text{ kJ.mol}^{-1}$  elle ne s’étend que sur  $25 \mu\text{m}$  environ. Cette contradiction avec les études de Matzke [MAT86] pourrait signifier que les valeurs de coefficients d’interdiffusion intergranulaire de la littérature sont peu fiables. En effet, dans les travaux de Matzke [MAT86], avec des pastilles préalablement densifiées et à gros grains, la densité de joints de grains (surface totale des joints de grains par unité de volume) est nettement plus faible que celle obtenue avec des

pastilles crues par Mendez [MEN95]. Cela pourrait limiter l'observation d'une éventuelle évolution en fonction de la variable thermodynamique ( $pO_2$ ). De plus, il est connu que les phénomènes de densification [KUT99], [KUT00], [KUT01], de croissance granulaire [HUE95], [cette étude] dépendent considérablement du potentiel d'oxygène et impactent les phénomènes d'interdiffusion. En conséquence, l'ensemble de ces phénomènes serait dépendant de la pression partielle d'oxygène. Il est donc probable que la diffusion intergranulaire, phénomène rapide et largement majoritaire comparativement à la diffusion volumique, soit également favorisée dans les conditions les plus oxydantes (F3).

En conclusion, l'homogénéité accrue de répartition du Pu dans les conditions les plus oxydantes (F3) serait due à l'augmentation, d'un ordre de grandeur environ, du coefficient d'interdiffusion global U-Pu. Celui-ci prend en compte deux phénomènes : la diffusion volumique et la diffusion aux joints de grains. Le premier dépend, d'après la littérature, du potentiel d'oxygène. Une augmentation du coefficient d'interdiffusion volumique dans les conditions les plus oxydantes (F3) participerait donc à l'homogénéisation du Pu. Pour la diffusion aux joints de grains, les données de la littérature apparaissent moins fiables. Néanmoins, il est vraisemblable que la diffusion aux joints de grains, dont la densité (surface par unité de volume) est importante lors de la mise en œuvre de pastilles crues, dépend également de la variable thermodynamique  $pO_2$ . Une contribution plus importante des mécanismes diffusionnels aux joints de grains est probablement aussi à considérer pour expliquer l'homogénéité accrue de répartition du Pu. L'échantillon fritté dans les conditions les plus réductrices (F1) est, quant à lui, proche de la valeur minimale du coefficient d'interdiffusion global (qui est observé pour un rapport O/M ~ 1,98). Cela est bien en accord avec la plus faible interdiffusion U-Pu, constatée à l'issue de ce frittage.

#### 4.3.2. Mécanismes diffusionnels de l'oxyde mixte dopé à hauteur de 3000 ppm Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Comme cela a été mis en évidence sur la Figure 150, les phénomènes d'homogénéisation U-Pu sont complètement différents en présence de chrome ce qui signifie que les coefficients d'interdiffusion U-Pu globaux sont modifiés : les conditions réductrices (F1) permettent d'accroître nettement l'interdiffusion U-Pu contrairement aux échantillons sans chrome. **En conséquence, l'évolution du coefficient d'interdiffusion global, tirée de la littérature et présentée Figure 151, n'est pas applicable dans ce cas.**

En présence de chrome deux mécanismes sont à considérer pour expliquer l'homogénéité accrue de répartition du Pu :

- **La précipitation aux joints de grains** des différentes formes chimiques du chrome (PuCrO<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr) qui impacterait les mécanismes de diffusion aux joints de grains
- **Le phénomène de solubilisation** du Cr<sup>3+</sup> qui induirait la formation de défauts complexes favorisant le transport de la matière.

En ce qui concerne le rôle des précipités aux joints de grains, l'interdiffusion U-Pu accrue sous conditions réductrices (F1) peut être expliquée par la formation du composé PuCrO<sub>3</sub>. Pieragnoli [PIE07] a proposé un modèle d'homogénéisation du Pu pour un frittage effectué dans son domaine de stabilité. La formation du composé PuCrO<sub>3</sub> aux joints de grains intervient lorsque la solubilité du chrome dans la matrice (U,Pu)O<sub>2</sub> est localement atteinte. Sa formation résulte de la réaction du chrome présent aux joints de

grains et du plutonium des grains de la phase (U,Pu)O<sub>2</sub>. Sa formation conduit à la réduction du Pu(+IV) en Pu(+III). **Le degré d'oxydation +III du Pu est favorable à sa diffusion intergranulaire.** Les précipités de PuCrO<sub>3</sub> se comportent alors comme des sources de Cr(+III) et de Pu(+III) alimentant la diffusion du chrome et du plutonium à travers la phase (U,Pu)O<sub>2</sub> en formant successivement la solution solide (U,Pu)O<sub>2</sub> où le Cr<sup>3+</sup> est solubilisé dans la matrice, puis PuCrO<sub>3</sub>. Par ces mécanismes de solubilisation précipitation, la localisation des précipités de PuCrO<sub>3</sub> évolue au cours du frittage vers les zones pauvres en chrome. Cette évolution de la localisation des précipités, consommatrice de plutonium, provoque un flux de Pu des zones riches vers les zones pauvres en concentration et ainsi un accroissement de l'homogénéité de répartition du plutonium de la matrice (U,Pu)O<sub>2</sub>.

Cependant, un frittage dans le domaine de stabilité de la phase Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> permet également d'accroître l'homogénéité de répartition du plutonium comparativement à l'échantillon de référence sans chrome. Dans ces conditions de frittage, la solubilité du Cr<sup>3+</sup> est légèrement plus faible. Elle est de 300 ppm Cr ou lieu de 560 ppm Cr pour les conditions réductrices (cf. chapitre III). **Ainsi, non seulement PuCrO<sub>3</sub> comme proposé par Pieragnoli [PIE07], mais également Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ont une importance sur l'homogénéisation de répartition du plutonium.** Quelle que soit la nature des précipités, la saturation en chrome assure un dopage suffisant pour accélérer les phénomènes de diffusion.

En ce qui concerne les phénomènes de dissolution du chrome, la présence de défauts complexes liés au phénomène de solubilisation du Cr<sup>3+</sup> et à la présence de Pu<sup>3+</sup> aux joints de grains a été étudiée par Spectroscopie d'Absorption des rayons X sur l'échantillon (U<sub>0,89</sub>,Pu<sub>0,11</sub>)O<sub>2-x</sub> dopé à 3000 ppm en Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et issu du frittage le plus réducteur.

Les spectres EXAFS aux seuils U L<sub>III</sub> et Pu L<sub>III</sub> et leur transformées de Fourier, sont présentés Figure 152 et Figure 153. Pour chaque cation deux pics intenses sont observés, ceci est cohérent avec la structure cubique faces centrées observée par DRX. Le premier pic de la transformée de Fourier à 1,9 Å correspond à la première sphère de coordination métal-oxygène tandis que le deuxième pic à 3,8 Å correspond à la deuxième sphère métal-métal. Les spectres ont été ajustés à partir d'une structure de type fluorine, les paramètres cristallographiques calculés sont consignés dans le Tableau 56. Les facteurs de corrélation, reportés dans ce tableau montrent qu'il y a un très bon accord entre les données expérimentales et ajustées. De plus, la robustesse du modèle utilisé est validée par sa capacité à ajuster correctement les données en k<sup>1</sup>, k<sup>2</sup>, k<sup>3</sup>. Les résultats EXAFS montrent que le matériau obtenu est bien une solution solide de structure fluorine.

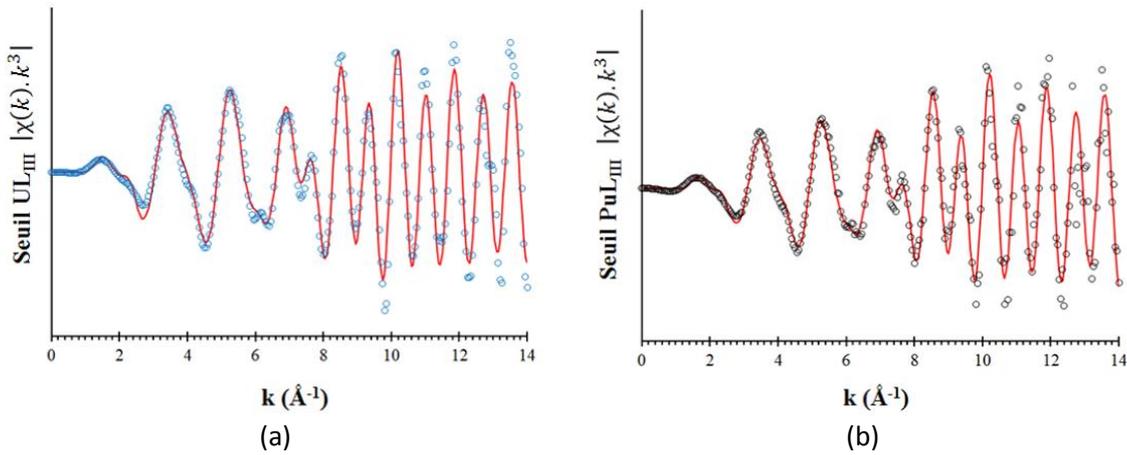


Figure 152 : Spectres EXAFS au seuil (a)  $UL_{III}$  et (b)  $PuL_{III}$  de l'oxyde mixte  $(U_{0,89}Pu_{0,11})O_{2-x}$  dopé à 3000 ppm en  $Cr_2O_3$  et issu du frittage le plus réducteur (○ : données expérimentales ; — données ajustées)

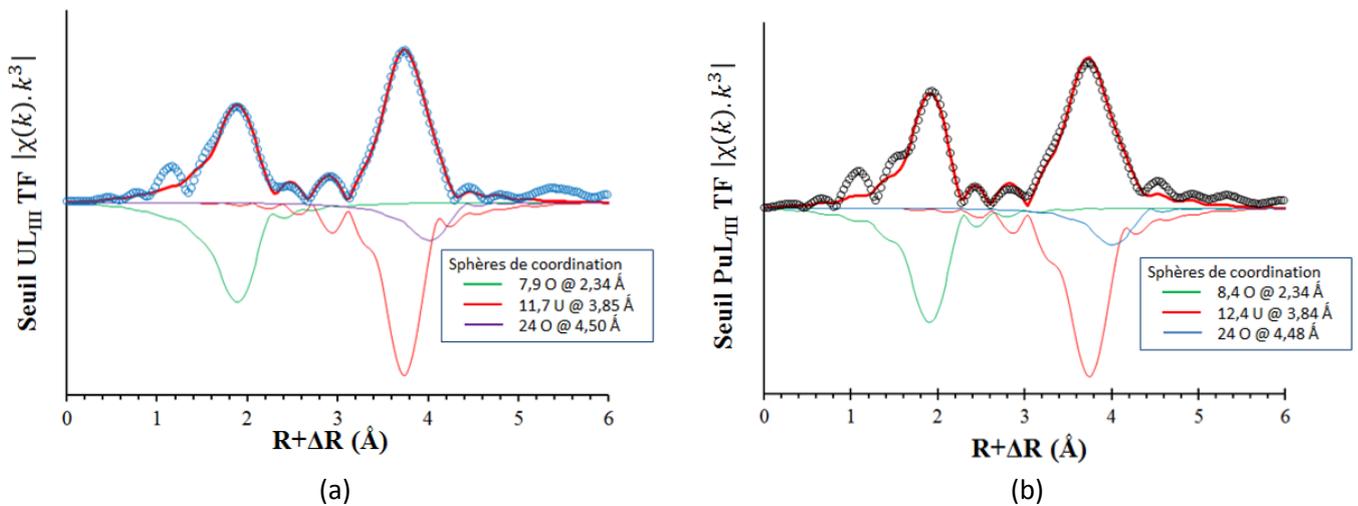


Figure 153 : Transformées de Fourier des spectres EXAFS au seuil (a)  $UL_{III}$  et (b)  $PuL_{III}$  de l'oxyde mixte  $(U_{0,89}Pu_{0,11})O_{2-x}$  dopé à 3000 ppm en  $Cr_2O_3$  et issu du frittage le plus réducteur (○ : données expérimentales ; — données ajustées)

Tableau 56 : Caractéristiques cristallographiques déterminées par l'ajustement des spectres EXAFS collectés aux seuils  $UL_{III}$  et  $PuL_{III}$  de l'oxyde mixte  $(U_{0,89}Pu_{0,11})O_{2-x}$  dopé à 3000 ppm en  $Cr_2O_3$  et issu du frittage le plus réducteur ( $\sigma^2$  : facteur de Debye-Waller)

Seuil	Couche	Distance (Å)	Nombre de coordination	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	Facteur R	R(Å) calculée par DRX
$PuL_{III}$	O	2,344(5)	8,4(5)	0,006(1)	0,010	2,365(1)
	U et Pu	3,840(5)	12,4(5)	0,004(1)		3,862(1)
	O	4,481(1)	24(3)	0,009(1)		4,529(1)
Intervalle de fit : $1,7 \text{ Å} < R < 4,4 \text{ Å}$ Bornes de la transformée de Fourier : $3,5 \text{ Å}^{-1} < k < 12,5 \text{ Å}^{-1}$						
$UL_{III}$	O	2,344(5)	7,9(5)	0,008(1)	0,006	2,365(1)
	U et Pu	3,851(5)	11,7(5)	0,005(1)		3,862(1)
	O	4,498(1)	24(4)	0,008(1)		4,529(1)
Intervalle de fit : $1,5 \text{ Å} < R < 4,3 \text{ Å}$ Bornes de la transformée de Fourier : $3,5 \text{ Å}^{-1} < k < 13,3 \text{ Å}^{-1}$						

La présence de plutonium au degré d'oxydation +III, mise en évidence par les spectres XANES (cf. § 3.3), implique la présence de lacunes d'oxygène afin de respecter l'électroneutralité du composé. Or, les coordinences calculées pour la première sphère de coordination M-O sont, au seuil de l'U et du Pu, inchangées et environ égales à 8, valeur qui correspond à la coordinance d'un composé stœchiométrique. Ce résultat indiquerait la présence de regroupements d'amas de lacunes d'oxygène, statistiquement réparties dans la maille de l'oxyde mixte (U<sub>0,89</sub>Pu<sub>0,11</sub>)O<sub>2-x</sub>. Les faibles valeurs des facteurs de Debye-Waller indiquent une absence de désordre dans la structure et confirment la possibilité d'une répartition non aléatoire de ces regroupements de lacunes d'oxygène. Ces amas seraient par ailleurs susceptibles de former des clusters, en s'associant par exemple à des cations métalliques réduits. Dans le domaine sous-stœchiométrique de l'oxyde mixte (U,Pu)O<sub>2-x</sub>, il est proposé dans la littérature [NOY12], [MAR88], [BEA92], [MAN76] que le cluster formé résulte de l'association d'une lacune doublement chargée et de deux ions Pu réduits. La formulation de ce cluster est la suivante :  $[Pu^{\cdot} - V_O^{\bullet\bullet} - Pu^{\cdot}]$ . Dans le cas de l'oxyde mixte dopé au chrome, il est probable que la formation de ce cluster soit favorisée par le phénomène de solubilisation de Cr<sup>3+</sup>. Comme proposé dans le § 4.2.2 du chapitre III, une hypothèse pour décrire le modèle structural de défauts serait de considérer que les atomes de chrome trivalents solubilisés se situeraient à proximité de défauts complexes formés par le plutonium réduit, de type Pu<sup>3+</sup>-V<sub>O</sub>-Pu<sup>3+</sup>. Les défauts liés au Cr solubilisé induiraient autour d'eux des défauts Pu<sup>3+</sup>-V<sub>O</sub>-Pu<sup>3+</sup> ou Cr<sup>3+</sup>-V<sub>O</sub>-Pu<sup>3+</sup> dont la lacune d'oxygène relaxerait les contraintes de la maille pour favoriser la diffusion du Pu<sup>3+</sup>.

En conclusion, suite à l'ajout de 3000 en Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et pour des frittages réalisés dans les domaines de stabilité des phases Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et PuCrO<sub>3</sub>, l'homogénéité de répartition du plutonium est accrue comparativement aux références, fabriquées sans additif. Ce résultat montre que non seulement PuCrO<sub>3</sub>, mais également Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et/ou le Cr<sup>3+</sup> solubilisé dans (U,Pu)O<sub>2</sub> ont une importance sur l'homogénéisation de répartition du plutonium. Les atomes de chrome solubilisés induisent une concentration de défauts dans la matrice (U,Pu)O<sub>2</sub> dont la teneur est largement supérieure à celle du MOX standard. Leur présence favorise la mobilité des atomes. Ces défauts, constitués d'amas de lacunes d'oxygènes, ne sont pas répartis de manière aléatoire dans la matrice, ils forment probablement des clusters de défauts. Des mesures de conductivité électrique couplées à des expériences de diffraction neutroniques permettraient respectivement de mesurer les concentrations en porteurs de charge générés et de caractériser ces défauts. Les meilleurs résultats en terme d'homogénéité de répartition du plutonium sont obtenus pour un frittage dans le domaine de stabilité du composé PuCrO<sub>3</sub>. Sa formation permet de stabiliser le plutonium au degré d'oxydation (+III) favorable à sa diffusion intergranulaire. Le mécanisme diffusionnel en présence de chrome est donc principalement intergranulaire.

## 5. IMPACT DE L'AJOUT DE Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ET DE L'ATMOSPHERE DE FRITTAGE SUR LE GROSSISSEMENT GRANULAIRE DES OXYDES MIXTES

### 5.1. METHODOLOGIE D'ETUDE DE LA TAILLE DE GRAINS ET DE LEURS DISTRIBUTIONS

La mesure de la taille moyenne des grains a été effectuée à l'issue des différents frittages F1, F2 et F3. Elle a été réalisée à partir de la révélation des joints de grains de la phase (U,Pu)O<sub>2</sub> après attaque chimique dans le cas des échantillons de référence et après attaque thermique dans le cas des pastilles dopées à 3000 ppm en Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **La taille de grains est exprimée en DCE** (Diamètre de Cercle Equivalent). Pour chacune des microstructures une moyenne et un écart-type de l'échantillonnage de DCE sont présentés.

#### - Représentation des distributions de taille de grains

L'échantillonnage de DCE est exploité dans une étude statistique pour obtenir une distribution de population en nombre des tailles de grains de la pastille entière. Cette distribution est représentée suivant un intervalle de DCE, qui correspondrait à la largeur de classe dans une représentation en histogrammes. Cette largeur (de classe) est appelé largeur de bande  $h$  et influence fortement la représentation de distribution. Parmi les méthodes de détermination de la valeur optimale de  $h$ , la méthode de minimisation de la validation croisée [TUR93] est utilisée ici. La courbe de distribution est ensuite obtenue par la méthode des noyaux. Le noyau d'Epanechnikov, d'efficacité maximale, a été choisi [ZUC12]. Il minimise le nombre de données expérimentales nécessaires à l'obtention de la distribution de la population mère. **On estime ainsi la densité de probabilité en nombre de population de taille de grains de la pastille entière à partir de l'échantillonnage.** L'intervalle de confiance au seuil de 95% de la distribution en nombre  $f$  de la pastille est [STO12] :

$$[ f - 2.\sqrt{(f/(2nh))}; f + 2.\sqrt{(f/(2nh))} ]$$

Avec  $f$  la distribution,  $h$  le paramètre de lissage du noyau d'Epanechnikov employé, et  $n$  le nombre de grains de l'échantillonnage.

#### - Choix de la fonction log-normale pour décrire les distributions de taille de grains

La fonction log-normale a été choisie pour décrire les distributions en nombre de populations de taille de grains, à l'instar des travaux de Kurtz [KUR80a] dans sa théorie de la croissance granulaire normale. L'origine de cette loi proviendrait, lors de la disparition d'un grain, de l'augmentation du diamètre des grains adjacents d'une quantité proportionnelle à leurs diamètres initiaux. Cette relation de proportionnalité mènerait à une distribution log-normale. Par ailleurs, dans la littérature les distributions expérimentales de taille de grains sont relativement bien ajustées avec ce type de fonction [ZHE08], [PIE07], [HEL03], [PAR02]. L'expression de la loi log-normale est la suivante :

$$f(x; \mu, \sigma) = \frac{1}{x\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\ln x - \mu)^2}{2\sigma^2}\right)$$

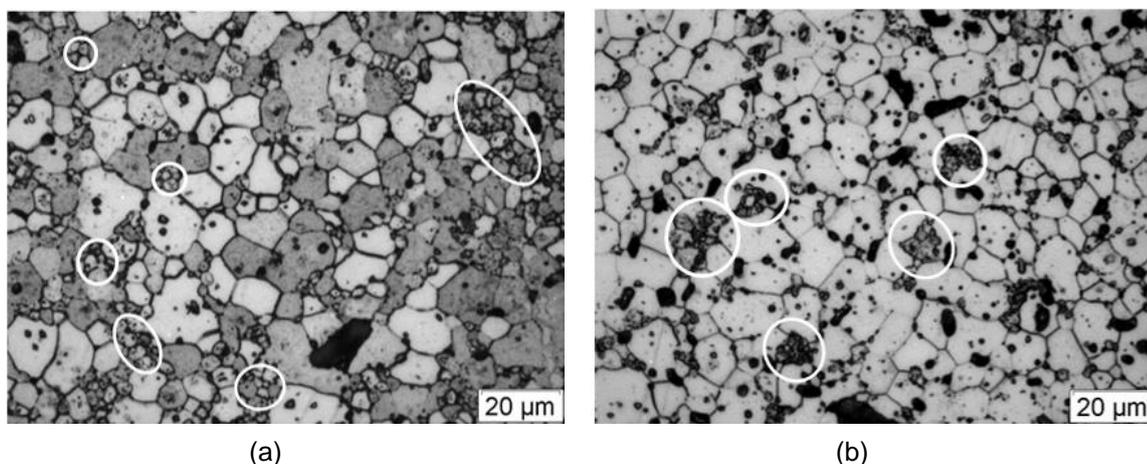
Avec  $x$  la valeur de DCE,  $\mu$  et  $\sigma$  sont les paramètres de la fonction log-normale. Ces paramètres sont obtenus à partir de la moyenne de la distribution de taille de grains  $\langle DCE \rangle$  et de son écart-type  $s_{DCE}$  de la manière suivante :

$$\sigma^2 = \ln\left(\frac{s_{DCE}^2}{\langle DCE \rangle} + 1\right)$$

$$\mu = \ln \langle DCE \rangle - \frac{1}{2} \ln\left(1 + \frac{s_{DCE}^2}{\langle DCE \rangle^2}\right)$$

## 5.2. OXYDE MIXTE DE REFERENCE

Pour les oxydes mixtes de référence à 11 et 27,5 % Pu/(U+Pu), frittés dans les conditions réductrices et intermédiaires (F1 et F2), une proportion surfacique trop importante de phase uranifère résiduelle est présente. La mesure de la taille moyenne des grains de la phase (U,Pu)O<sub>2</sub>, selon le protocole décrit chapitre II paragraphe 2.1 est alors inadaptée. Néanmoins, le protocole peut être mis en œuvre dans le cas du frittage le plus oxydant (F3). La Figure 154 donne un exemple de clichés optiques utilisés pour la détermination de la taille moyenne des grains des oxydes mixtes à 11 et 27,5 % Pu/(U+Pu) dans le cas du frittage F3. La phase uranifère résiduelle, entourée en blanc sur la Figure 154, n'a pas été considérée pour la mesure. Seuls les grains de phase (U,Pu)O<sub>2</sub>, dont la révélation est complète, ont été pris en compte.



**Figure 154 : Exemples de micrographies utilisées pour la détermination de la taille moyenne des grains des échantillons de référence issus du frittage le plus oxydant (F3). La phase uranifère résiduelle, entourée en blanc, n'a pas été prise en compte. (a) oxyde mixte à 11% Pu/(U+Pu) (b) oxyde mixte à 27,5 % Pu/(U+Pu)**

Les résultats des tailles moyennes de grains des oxydes mixtes de référence issus du frittage le plus oxydant (F3) sont présentés dans le Tableau 57.

**Tableau 57 : Taille moyenne de grain des microstructures de référence issues du frittage le plus oxydant (F3)**

Pu/(U+Pu) (%)	Nombre de grains	DCE moyen (µm)
11	1595	7,2±0,6
27,5	1592	7,8±0,4

Compte tenu du nombre important de grains, ainsi que de l'incertitude expérimentale, il apparaît que la taille moyenne des grains est indépendante de la teneur en plutonium pour les 2 compositions étudiées et par extrapolation pour la solution solide  $(U_{1-y}Pu_y)O_2$  avec  $0,11 \leq y \leq 0,275$ .

La Figure 155 présente les distributions en nombre des populations de tailles de grains, obtenues par la méthode des noyaux à partir de l'échantillonnage de DCE du Tableau 57.

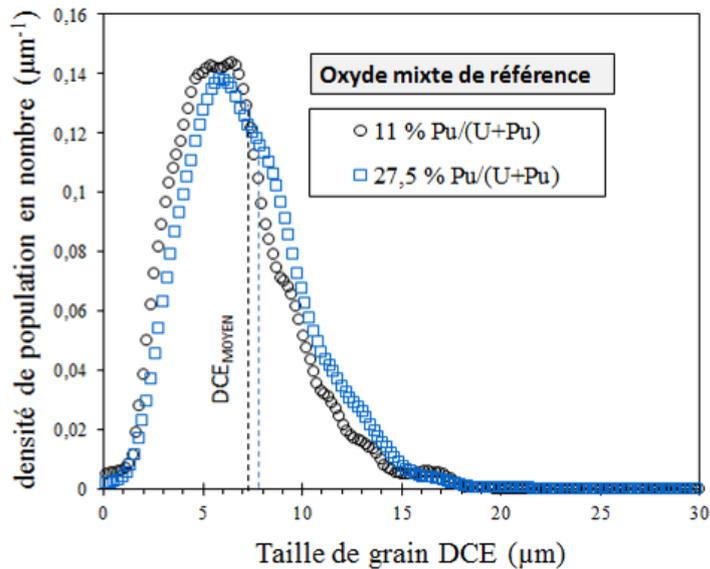


Figure 155 : Distributions en nombre des populations de tailles de grains, obtenues par la méthode des noyaux, des oxydes mixtes de référence à 11 et 27,5 % Pu/(U+Pu), à l'issue du frittage le plus oxydant (F3)

En considérant l'incertitude expérimentale sur la mesure, la distribution de taille de grains est, là aussi, indépendante de la teneur en plutonium pour la solution solide  $(U_{1-y}Pu_y)O_2$  avec  $0,11 \leq y \leq 0,275$ . Ce résultat est en accord avec l'étude récente de Uffelen *et al.* [UFF13] qui a montré que la taille moyenne de grain et la distribution en nombre des tailles de grains étaient équivalentes pour des échantillons à différentes teneurs en plutonium.

### 5.3. OXYDE MIXTE DOPÉ À 3000 PPM Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

#### 5.3.1. Oxyde mixte (U<sub>0,89</sub>Pu<sub>0,11</sub>)O<sub>2-x</sub> dopé à 3000 ppm en Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

La Figure 156 présente la microstructure, après attaque thermique, de l'oxyde mixte (U<sub>0,89</sub>Pu<sub>0,11</sub>)O<sub>2-x</sub> contenant 3000 ppm de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et issu des trois différents frittages. Les résultats de tailles moyennes de grains sont présentés dans le Tableau 58.

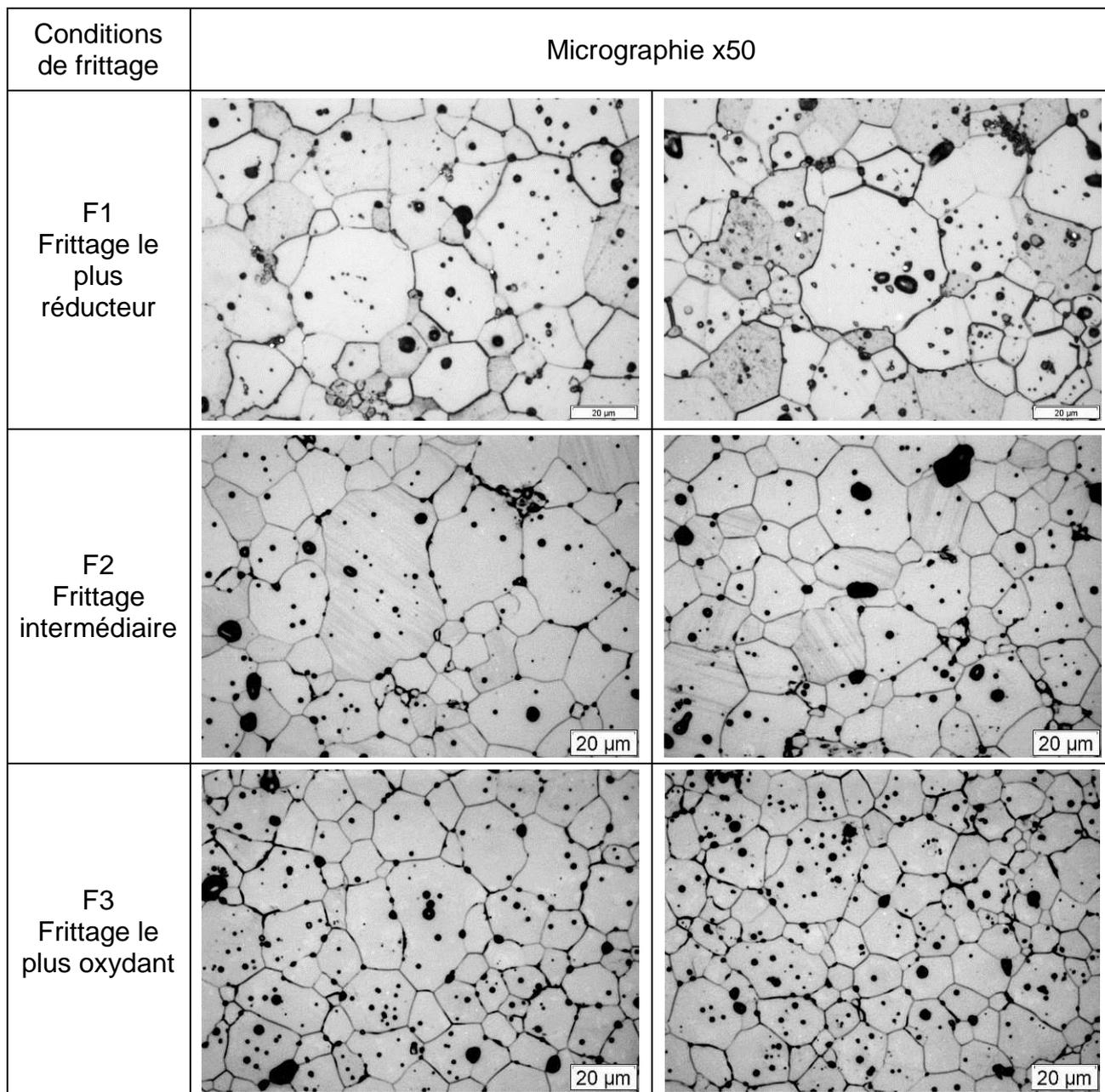


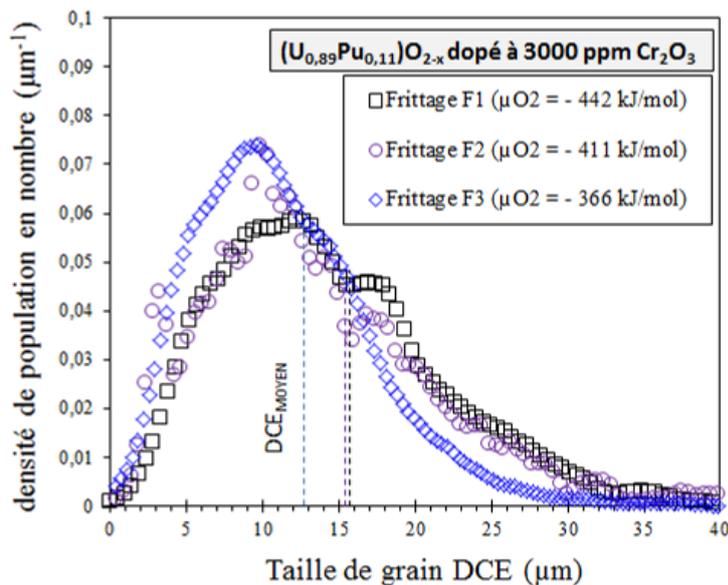
Figure 156 : Micrographies, après attaque thermique, de l'oxyde mixte (U<sub>0,89</sub>Pu<sub>0,11</sub>)O<sub>2-x</sub> dopé à 3000 ppm en Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et issu des trois conditions différentes de frittage

**Tableau 58 : Taille moyenne de grains (DCE) de l'oxyde mixte (U<sub>0,89</sub>Pu<sub>0,11</sub>)O<sub>2-x</sub> dopé à 3000 ppm en Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et issu de 3 conditions thermodynamiques différentes de frittage**

11%Pu/(U+Pu)	Frittage F1 (1720°C, - 442 kJ.mol <sup>-1</sup> )	Frittage F2 (1710°C, - 406 kJ.mol <sup>-1</sup> )	Frittage F3 (1720°C, - 366 kJ.mol <sup>-1</sup> )
Nombre de grains	1308	849	1317
DCE moyen (µm)	<b>15,8±0,7</b>	<b>15,5±1,2</b>	<b>12,7±0,6</b>

Les tailles moyennes des grains à l'issue du frittage le plus réducteur (F1) et intermédiaire (F2) sont équivalentes. Par contre, on observe une diminution de la taille moyenne des grains pour le frittage le plus oxydant (F3). Comparativement à l'échantillon de référence fritté dans les mêmes conditions F3 (cf. paragraphe 5.2), l'ajout de 3000 ppm de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> permet d'augmenter d'un facteur 1,8 ± 0,2 la taille moyenne des grains. Ce facteur de 1,8 ± 0,2 est en parfait accord avec l'étude précédente de Dubois [DUB03a], réalisée sous atmosphère Ar + 5%H<sub>2</sub> + 2500 vpm H<sub>2</sub>O (µO<sub>2</sub> = - 370 kJ.mol<sup>-1</sup> à 1720°C) et présentée figure 22 du chapitre I.

La Figure 157 présente les distributions en nombre des populations de tailles de grains, obtenues par la méthode des noyaux à partir de l'échantillonnage de DCE du Tableau 58.



**Figure 157 : Distributions en nombre des populations de tailles de grains, obtenues par la méthode des noyaux, pour les pastilles d'oxyde mixte (U<sub>0,89</sub>Pu<sub>0,11</sub>)O<sub>2-x</sub> dopé à 3000 ppm en Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et issues des 3 conditions thermodynamiques différentes de frittage**

On observe que les distributions associées aux frittages F1 et F2 ont un mode (maximum de densité de population) centré sur une taille de grains de 11-12 µm alors que la distribution correspondant au frittage F3 a un mode centré sur 9-10 µm. On constate, par ailleurs, un élargissement de la distribution vers les tailles plus élevées pour les frittages réducteurs F1 et intermédiaires F2, comparativement à F3. Ainsi, cette cinétique améliorée de croissance granulaire en conditions réductrice apparaît en accord avec la meilleure interdiffusion U-Pu observée précédemment dans le cas du frittage F1 pour les échantillons dopés.

La formation, à température élevée, de la phase liquide CrO(l) lors du frittage intermédiaire (F2) a été mise en évidence au cours du chapitre III. Cependant, sa présence n'exacerbe pas le grossissement granulaire, comparativement aux autres conditions de frittage. Dans le cas du système UO<sub>2</sub> dopé Cr [BOU92], l'activation de la croissance granulaire a été attribuée à un mécanisme de dissolution-précipitation d'uranium à travers cette phase liquide. Dans notre cas, la présence de plutonium saturerait la phase CrO et limiterait ainsi la dissolution de l'uranium dans la phase liquide et de ce fait la forte croissance granulaire observée dans le cas de UO<sub>2</sub>.

Les tailles moyennes de grains et les distributions en nombre des tailles de grains de l'oxyde mixte (U<sub>0,89</sub>Pu<sub>0,11</sub>)O<sub>2-x</sub> dopé à 3000 ppm Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> **montrent que les conditions de frittage réductrices (F1) qui favorisent l'homogénéité de répartition du plutonium, sont légèrement plus favorables au grossissement granulaire. On ne note pas d'effet particulier de la formation de la phase liquide CrO à température élevée lors du frittage intermédiaire (F2).**

### 5.3.2. Oxyde mixte (U<sub>0,725</sub>Pu<sub>0,275</sub>)O<sub>2-x</sub> dopé à 3000 ppm en Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

La Figure 158 présente la microstructure, après attaque thermique, de l'oxyde mixte (U<sub>0,725</sub>Pu<sub>0,275</sub>)O<sub>2-x</sub> contenant 3000 ppm de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et issu des trois différents frittages. Les tailles moyennes de grains en DCE sont consignées dans le Tableau 59.

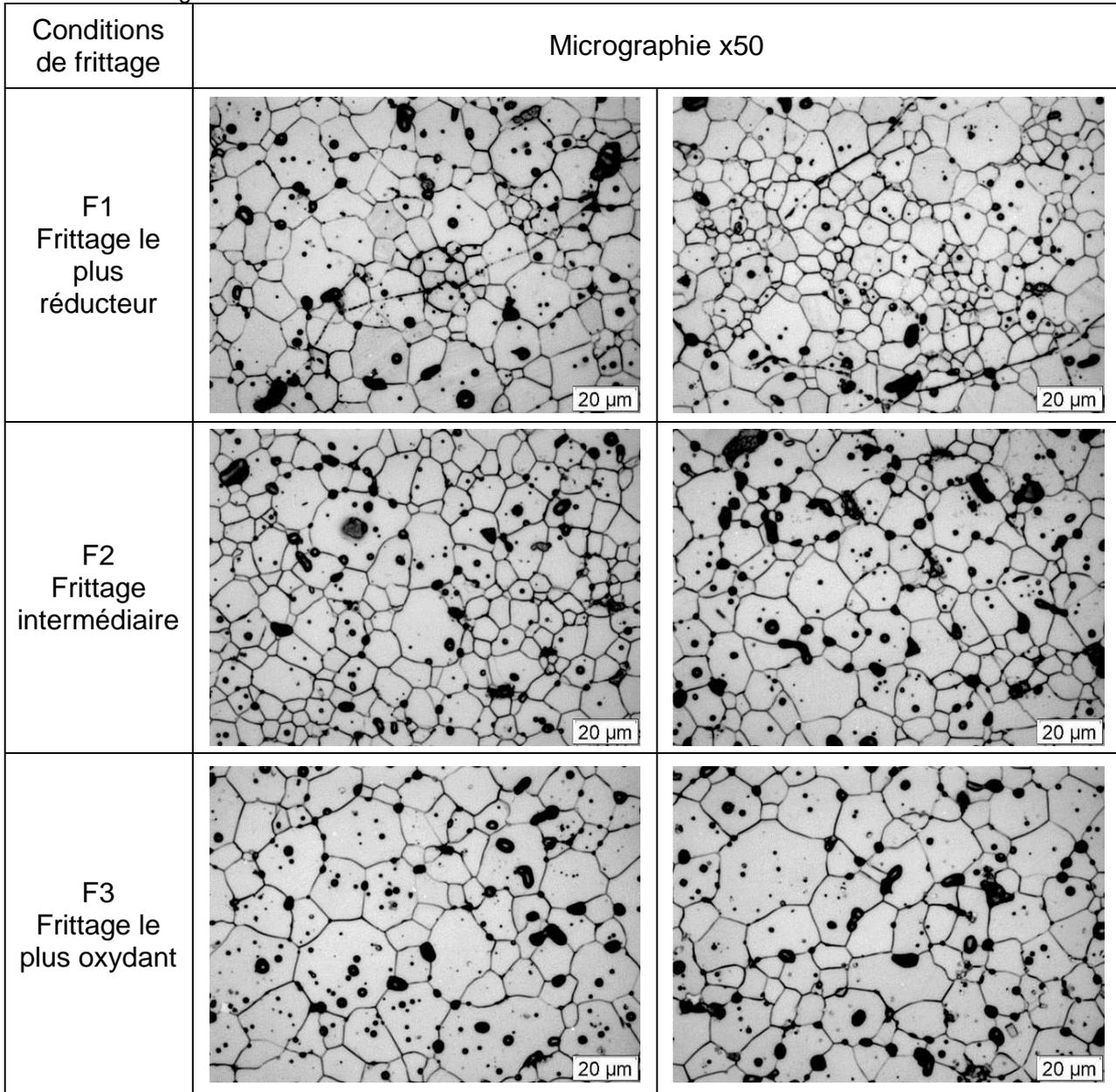


Figure 158 : Micrographies, après attaque thermique, de l'oxyde mixte (U<sub>0,725</sub>Pu<sub>0,275</sub>)O<sub>2-x</sub> dopé à 3000 ppm en Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et issu des trois conditions différentes de frittage

Tableau 59 : Tailles moyennes de grains de l'oxyde mixte (U<sub>0,725</sub>Pu<sub>0,275</sub>)O<sub>2-x</sub> dopé à 3000 ppm en Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour les 3 conditions thermodynamiques différentes de frittage

27,5%Pu/(U+Pu)	Frittage F1 (1720°C, - 442 kJ.mol <sup>-1</sup> )	Frittage F2 (1710°C, - 411 kJ.mol <sup>-1</sup> )	Frittage F3 (1720°C, - 366 kJ.mol <sup>-1</sup> )
Nombre de grains	1853	2316	1051
DCE moyen (µm)	9,2±0,8	8,3±0,7	13,8±1,3

Compte tenu des incertitudes liées aux mesures, les résultats en termes de taille moyenne de grains sont du même ordre de grandeur pour les frittages F1 et F2. Il faut noter que ces tailles sont significativement plus petites que celles observées pour l'oxyde dopé à 11% en Pu (Tableau 12 : DCE[(U<sub>0,89</sub>Pu<sub>0,11</sub>)O<sub>2-x</sub> dopé] ~ 15-16 μm) Par contre, une augmentation de la taille moyenne des grains est clairement mise en évidence pour la microstructure résultant du frittage F3. Dans ce cas, la taille moyenne de grains est équivalente à celle obtenue pour l'oxyde mixte (U<sub>0,89</sub>Pu<sub>0,11</sub>)O<sub>2-x</sub> dopé à 3000 ppm en Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Pour les conditions de frittage F3, comparativement aux références (cf. paragraphe 5.2), l'addition de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> permet d'augmenter d'un facteur 1,8 ± 0,2 la taille moyenne des grains.

La Figure 159 présente les distributions en nombre des populations des tailles de grains, obtenues par la méthode des noyaux à partir de l'échantillonnage de DCE du

Tableau 59.

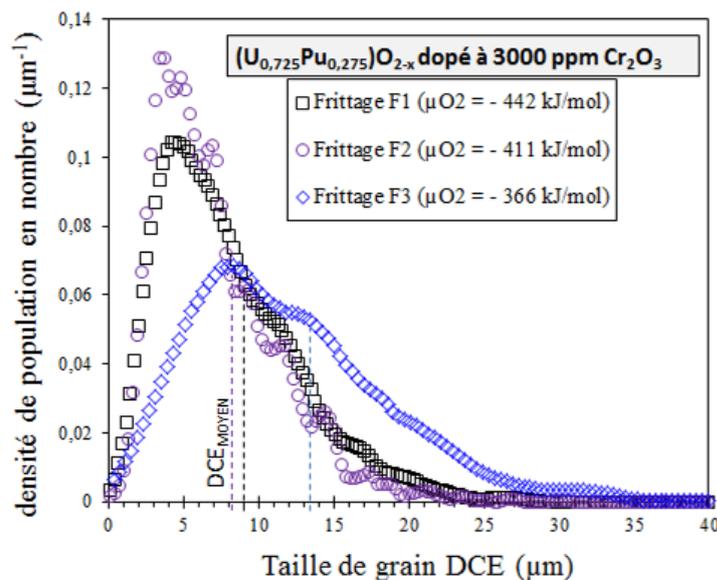


Figure 159 : Distributions en nombre des population de tailles de grains, obtenues par la méthode des noyaux, pour les pastilles d'oxyde mixte (U<sub>0,725</sub>Pu<sub>0,275</sub>)O<sub>2-x</sub> dopé à 3000 ppm en Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et issues des 3 différents frittages

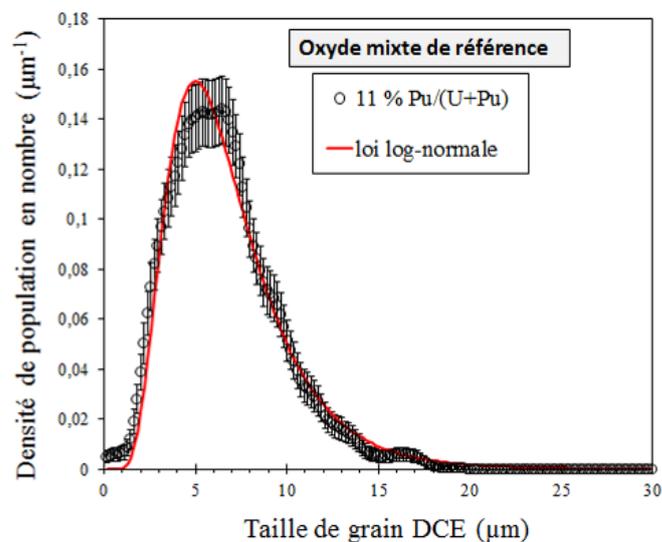
La Figure 159 montre que les distributions correspondant aux frittages F1 et F2 ont un mode centré sur une taille de grains de 4-5 μm alors que la distribution correspondant au frittage F3, a un mode centré sur 8 μm. De plus, un élargissement significatif de la distribution vers les valeurs plus élevées est observé pour la microstructure résultant du frittage F3, comparativement aux frittages F1 et F2.

Les tailles moyennes de grains et les distributions des populations des tailles de grains de l'oxyde mixte (U<sub>0,725</sub>Pu<sub>0,275</sub>)O<sub>2-x</sub> dopé à 3000 ppm en Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> montrent que les conditions de frittage les plus oxydantes (F3 soit μO<sub>2</sub> ≥ - 370 kJ.mol<sup>-1</sup>) sont plus favorables au grossissement granulaire alors qu'elles sont moins favorables à l'homogénéité de répartition du plutonium. Ce résultat diffère de celui obtenu avec l'oxyde mixte (U<sub>0,89</sub>Pu<sub>0,11</sub>)O<sub>2-x</sub> dopé à 3000 ppm en Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour lequel les conditions les plus réductrices (F1 et F2 soit - 442 ≤ μO<sub>2</sub> ≤ - 402 kJ.mol<sup>-1</sup>) favorisent à la fois le grossissement granulaire et l'homogénéité de répartition de plutonium.

## 5.4. DISCUSSION

### 5.4.1. Augmentation de la taille de grains : apparition de sous-populations de taille de grains

Comme cela avait été proposé dans le § 5.1, nous avons cherché à décrire les distributions de taille de grains par des lois log-normale. Le cas de l'oxyde mixte de référence à 11 % Pu/(U+Pu) est présenté sur la Figure 160. Les paramètres de cette loi log normale, rassemblés dans le Tableau 60, ont été calculés à partir de la moyenne et de l'écart-type de la distribution des tailles de grains. Le paramétrage apparaît tout à fait satisfaisant, ce qui suggère l'existence d'une seule population de taille de grains et une croissance granulaire normale des grains [KUR80a], [KAN04].

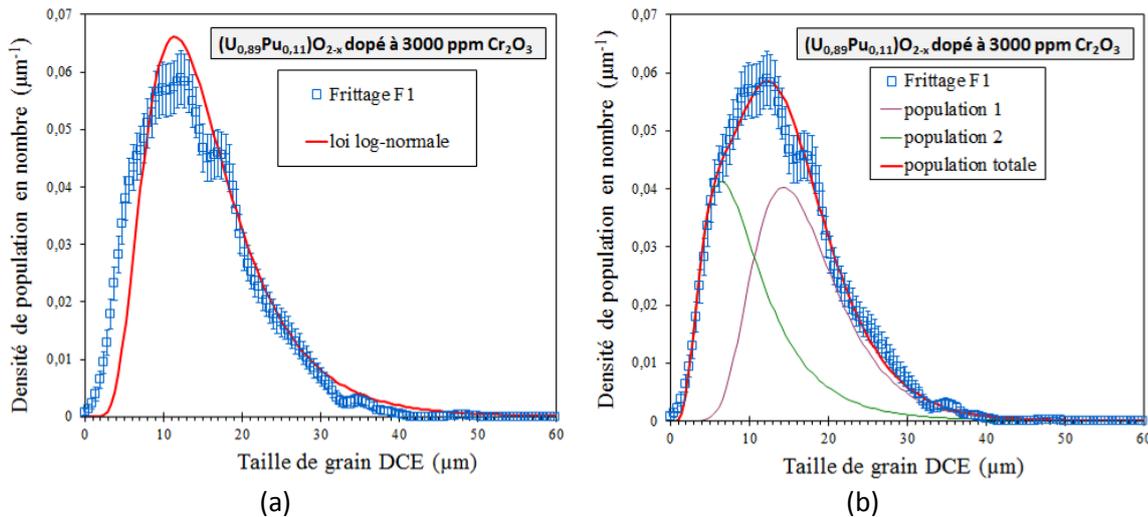


**Figure 160 : Distribution de taille de grains de l'oxyde mixte de référence à 11 % Pu/(U+Pu). La courbe rouge correspond à une loi log-normale de moyenne et de variance identique à celle de la distribution**

Suite à l'ajout de 3000 ppm de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et dans les conditions permettant d'obtenir le maximum de croissance granulaire (F1) pour l'oxyde mixte à 11 % Pu/(U+Pu), il n'est plus possible de reproduire la distribution des tailles de grains par une seule loi log-normale dont les paramètres sont calculés à partir de la moyenne et de l'écart type de la distribution (Figure 161.a). Il faut alors considérer deux sous-populations de tailles de grains, décrites par des lois log-normales (Figure 161.b). Les paramètres des deux sous populations sont rassemblés dans le Tableau 60. D'autres auteurs ont également utilisé une somme de loi log-normales pour décrire les distributions de taille de grains [SHI99], [KUR80a], [KUR80b]. D'après Kurtz [KUR80a], la description de la population totale en sommes de loi log-normales serait justifiée par la présence de « classes topologiques » de grains. Chaque « classe topologique » correspond à un ensemble de grains défini par trois caractéristiques :

- C : nombre d'intersections de trois joints de grains ou de deux joints de grains et d'une surface libre dans le plan de la coupe céramographique
- E : nombre de joints de grains ou de surfaces libres
- P<sub>n</sub> : polygones à n cotés. Chaque côté étant un joint de grain ou une surface libre dans le plan de la coupe céramographique.

Les distributions de taille de grains de chacune des « classes topologiques » peuvent ensuite être sommées pour donner la distribution globale de tailles de grains de l'échantillon.



**Figure 161 : Distribution de taille de grains de l'oxyde mixte à 11% Pu/(U+Pu) dopé à 3000 ppm en Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et issu du frittage F1. (a) test de log-normalité (b) paramétrage le plus favorable avec deux sous-populations de tailles de grains**

**Tableau 60 : Sous-populations de taille de grain permettant de décrire les distributions de taille de grains de l'oxyde mixte à 11% Pu/(U+Pu) dans les conditions favorisant l'interdiffusion U-Pu.  $\mu$  et  $\sigma$  sont calculés à partir de la moyenne et de l'écart type de la distribution des tailles de grains (§5.1)**

Référence à 11 % Pu/(U+Pu)			
Population	$\mu_{\log\text{-normale}}$ (µm)	Proportion (%)	$\sigma_{\log\text{-normale}}$
#1	<b>6,55</b>	100	0,43
<b>(U<sub>0,89</sub>Pu<sub>0,11</sub>)O<sub>2-x</sub> dopé à 3000 ppm en Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>			
Population	$\mu_{\log\text{-normale}}$ (µm)	Proportion (%)	$\sigma_{\log\text{-normale}}$
#1	<b>8,93</b>	44,8	0,569
#2	<b>16,28</b>	55,2	0,358

En présence de chrome, les populations sont décalées vers des tailles de grains plus élevées. La description de la distribution des tailles de grains à partir de deux sous-populations pourrait éventuellement correspondre à un mode de grossissement anormal, qui se caractérise par une distribution bimodale [KAN04]. Un tel mode de croissance granulaire signifierait qu'une des sous-populations n'a pas achevé cinétiquement son grossissement. Un recuit de longue durée permettrait éventuellement de mettre en évidence la bi-modalité de la distribution. Ce raisonnement est cependant mis à défaut par l'étude par Dubois [DUB03a] qui a montré qu'à l'issue d'un frittage de 24 heures, dans les conditions de stabilité de la phase CrO(l), la distribution de taille de grains d'un échantillon de MOX à 11 % Pu/(U+Pu) dopé n'était pas modifiée comparativement à un frittage de quatre heures. Ainsi, le mode de grossissement granulaire de l'oxyde mixte dopé au chrome est normal.

Comme proposé par Kang [KAN04], l'existence de ces deux classes topologiques de grains peut être interprétée par le fait que la première sous-population soit composée de grains de type  $P_n$  avec  $n < 6$ , qui auront tendance à disparaître, alors que la seconde sous-population serait composée de grains de type  $P_n$  avec  $n > 6$  et qui auront tendance à grossir.

#### 5.4.2. Mise en évidence d'un phénomène limitant le grossissement granulaire au sein de l'oxyde mixte $(U_{0,725}Pu_{0,275})O_{2-x}$ dopé et fritté sous atmosphère réductrice (F1)

Ce paragraphe met en évidence l'existence d'un phénomène limitant la croissance granulaire des oxydes mixtes  $(U_{0,725}Pu_{0,275})O_{2-x}$  dopés à 3000 ppm en Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et frittés sous atmosphère réductrice et intermédiaire (F1 et F2). Une explication à ce phénomène est proposée par la suite.

Tout d'abord, les mesures de taille de grains et leurs distributions ont montré qu'à l'issue du frittage le plus oxydant (F3), celles-ci sont indépendantes de la teneur en plutonium de la solution solide  $(U_{1-y}Pu_y)O_2$  avec  $0,11 \leq y \leq 0,275$ . La Figure 162 résume ce résultat et montre qu'il est valable pour les échantillons de référence, sans additif, mais également pour les oxydes mixtes dopés à hauteur de 3000 ppm en Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Uffelen *et al.* [UFF13] ont également montré que, dans ce domaine de teneur en plutonium, la taille moyenne de grains et la distribution, sont indépendantes de la teneur en plutonium de la solution solide.

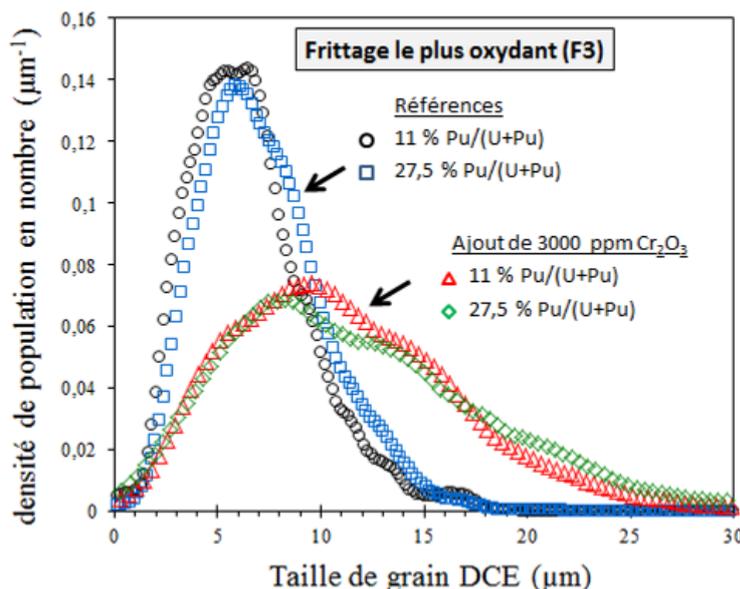
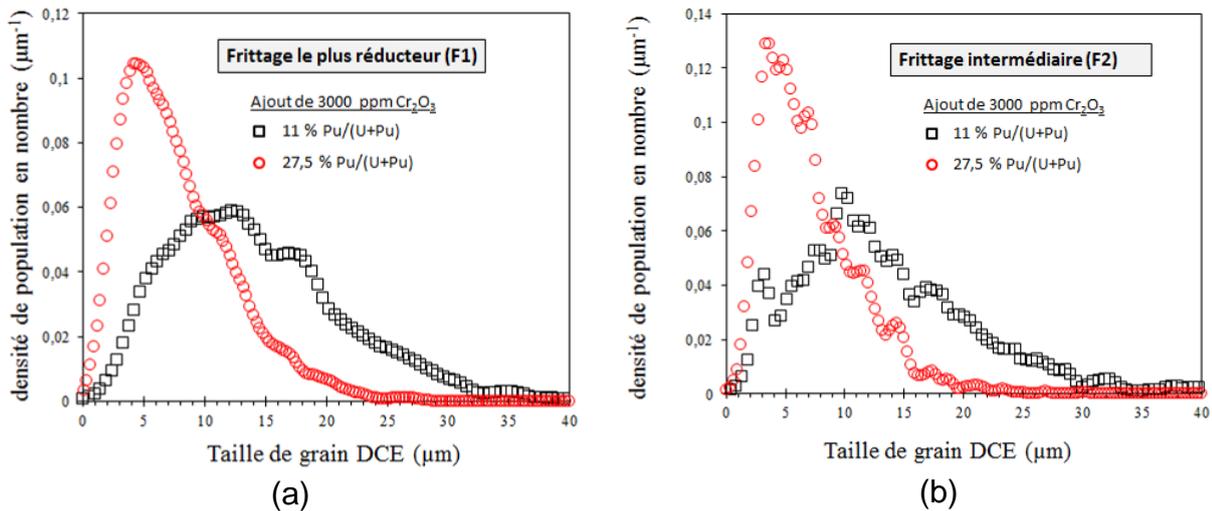


Figure 162 : Comparaison des distributions de taille de grains des oxydes mixtes  $(U_{0,89}Pu_{0,11})O_{2-x}$  et  $(U_{0,725}Pu_{0,275})O_{2-x}$  sans additif et dopés à hauteur de 3000 ppm en Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, à l'issue du frittage le plus oxydant (F3) : la distribution est indépendante de la teneur en Pu

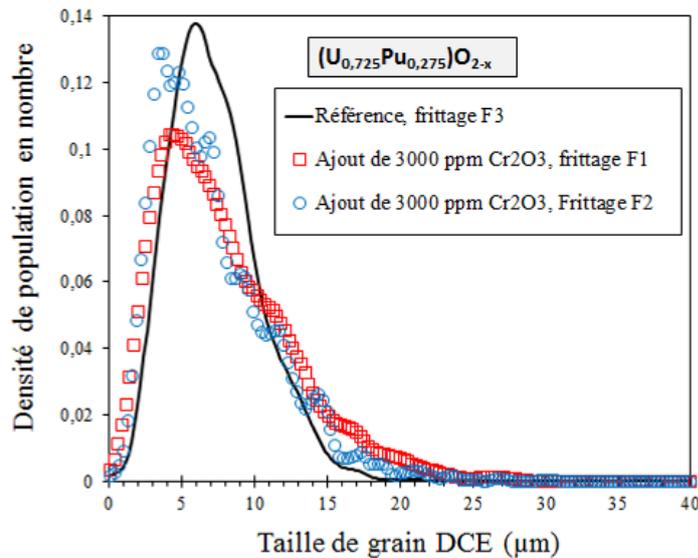
Par contre, **en présence de chrome** et pour des frittages réalisés dans les conditions les plus réductrices (F1) et intermédiaires (F2), la taille moyenne de grains et la distribution **dépendent de la teneur en plutonium**. La Figure 163 illustre ces différences de distribution en nombre des tailles de grains des oxydes mixtes  $(U_{0,89}Pu_{0,11})O_{2-x}$  et  $(U_{0,725}Pu_{0,275})O_{2-x}$  dopés en chrome et frittés dans les conditions F1 et F2.



**Figure 163 : Comparaison des distributions en nombre des tailles de grains des oxydes mixtes  $(U_{0,89}Pu_{0,11})O_{2-x}$  et  $(U_{0,725}Pu_{0,275})O_{2-x}$  dopés à 3000 ppm en  $Cr_2O_3$  (a) frittage le plus réducteur F1, (b) frittage intermédiaire F2 : la distribution est dépendante de la teneur en plutonium**

La Figure 163 montre que les échantillons à 27,5% Pu/(U+Pu) dopés présentent une distribution de taille de grains systématiquement moins étalée que celle des échantillons à 11% Pu/(U+Pu) dopés. Il y aurait donc un **phénomène de limitation de la croissance granulaire** pour l'oxyde mixte  $(U_{0,725}Pu_{0,275})O_{2-x}$  dopé à 3000 ppm  $Cr_2O_3$  en conditions réductrices (F1) et intermédiaires (F2).

L'analyse des distributions des tailles de grains des échantillons contenant la même teneur en plutonium (27,5 % Pu/(U+Pu)) et frittés dans des conditions favorisant l'interdiffusion U-Pu (Figure 164) vient confirmer ce phénomène de limitation de la croissance granulaire. Comme démontré dans le paragraphe 4, il s'agit des conditions les plus oxydantes (F3) pour les références et les plus réductrices (F1) pour les pastilles dopées en  $Cr_2O_3$ . La Figure 164 montre qu'il existe, pour l'oxyde mixte  $(U_{0,725}Pu_{0,275})O_{2-x}$  dopé à 3000 ppm en  $Cr_2O_3$ , une proportion de petits grains et de gros grains plus importante que pour la référence sans additif. **La plus forte proportion de petits grains comparativement à la référence, montre qu'un frittage en conditions réductrices (F1) entraîne l'apparition un phénomène limitant la croissance granulaire de l'oxyde mixte  $(U_{0,725}Pu_{0,275})O_{2-x}$  dopé à 3000 ppm  $Cr_2O_3$ .**



**Figure 164 : Distributions des tailles de grains des oxydes mixtes  $(U_{0,725}Pu_{0,275})O_{2-x}$  sans additif et dopés à 3000 ppm en  $Cr_2O_3$ , dans les conditions thermodynamiques favorisant l'homogénéité de répartition du plutonium : conditions les plus oxydantes (F3) pour les références et conditions réductrices (F1) pour les dopés**

Le Tableau 61 résume, en fonction des conditions de frittage et de la teneur en plutonium, la composition élémentaire des précipités, la taille moyenne des grains et la stœchiométrie en oxygène. La fraction molaire des précipités, relative à la teneur totale en chrome après frittage, a été déterminée par ajustement des spectres XANES (cf. chapitre III) et est aussi reportée.

Le tableau met en évidence que dans les conditions thermodynamiques réductrices (F1) et intermédiaires (F2), défavorables au grossissement granulaire de l'oxyde mixte  $(U_{0,725}Pu_{0,275})O_{2-x}$  dopé à 3000 ppm  $Cr_2O_3$ , le précipité  $PuCrO_3$  est formé en quantité significative au sein de la microstructure. Par ailleurs, l'oxyde mixte  $(U_{0,89}Pu_{0,11})O_{2-x}$  dopé à 3000 ppm en  $Cr_2O_3$  et fritté dans les mêmes conditions ne subit pas de limitation de sa croissance granulaire. Dans ce cas, la fraction de  $PuCrO_3$  ne représente que 7 à 11 % de la teneur totale en chrome et ces précipités sont de taille micrométrique (cf chapitre III). Cela pourrait suggérer que la présence de ce précipités à base de plutonium soit à l'origine du phénomène de limitation de la croissance granulaire de l'oxyde mixte  $(U_{0,725}Pu_{0,275})O_{2-x}$  dopé à 3000 ppm en  $Cr_2O_3$ .

**Tableau 61 : Taille moyenne des grains en fonction de la composition élémentaire des précipités et de leur fraction molaire relative**

Pu/(U+Pu) (%)	Conditions de frittage	Composition des précipités	Fraction molaire relative à la teneur totale en chrome	DCE moyen (µm)	O/M (ATG)
11	F1 (1720°C, - 442 kJ.mol <sup>-1</sup> )	Cr <b>PuCrO<sub>3</sub></b>	68(1) <b>7(1)</b>	15,8±0,7	1,997(5)
	F2 (1710°C, - 411 kJ.mol <sup>-1</sup> )	<b>PuCrO<sub>3</sub></b> Cr <sub>2</sub> O <sub>3-x</sub>	<b>11(1)</b> 39(2)	15,5±1,2	2,000(5)
	F3 (1720°C, - 366 kJ.mol <sup>-1</sup> )	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	77(1)	12,7±0,6	2,000(5)
27,5	F1 (1720°C, - 442 kJ.mol <sup>-1</sup> )	Cr <b>PuCrO<sub>3</sub></b>	47(1) <b>45(1)</b>	9,2±0,8	1,978(5)
	F2 (1710°C, - 411 kJ.mol <sup>-1</sup> )	<b>PuCrO<sub>3</sub></b>	<b>74(1)</b>	8,3±0,7	1,996(5)
	F3 (1720°C, - 366 kJ.mol <sup>-1</sup> )	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	60(1)	13,8±1,3	2,000(5)

Compte tenu de la stœchiométrie en oxygène de l'oxyde mixte (U<sub>0,725</sub>Pu<sub>0,275</sub>)O<sub>1,978</sub>, mesurée à l'issue du frittage le plus réducteur (F1), un phénomène de démixtion (MO<sub>2-x</sub> → MO<sub>2-x1</sub> + MO<sub>2-x2</sub>) est également à considérer [GUE12], [TRU12]. Cependant cette démixtion se produit au refroidissement et la taille des grains n'est pas modifiée lors de cette étape. De plus, la limitation du grossissement granulaire est également observée à l'issue du frittage intermédiaire (F2) alors que la stœchiométrie de l'oxyde mixte formé (U<sub>0,725</sub>Pu<sub>0,275</sub>)O<sub>1,996</sub> correspond à un échantillon pratiquement stœchiométrique et monophasé.

**Sous conditions réductrices (F1), la précipitation de PuCrO<sub>3</sub> favorise la diffusion du Pu aux joints de grains. Pour une teneur molaire en Pu de 27,5 %, il précipite en quantité importante. Sa présence aux joints de grains limite le grossissement granulaire.**

## Conclusions et préconisations pour la mise en œuvre industrielle du MOX dopé Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### 5.5. CONCLUSIONS

Avec ou sans ajout de 3000 ppm de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, une évolution microstructurale a été mise en évidence en fonction du potentiel d'oxygène. Cette évolution a été quantifiée en termes de phase en présence, de stœchiométrie en oxygène, d'homogénéité de répartition en plutonium et de croissance granulaire. Les conditions de frittage mises en œuvre au cours de cette étude sont résumées Figure 165.

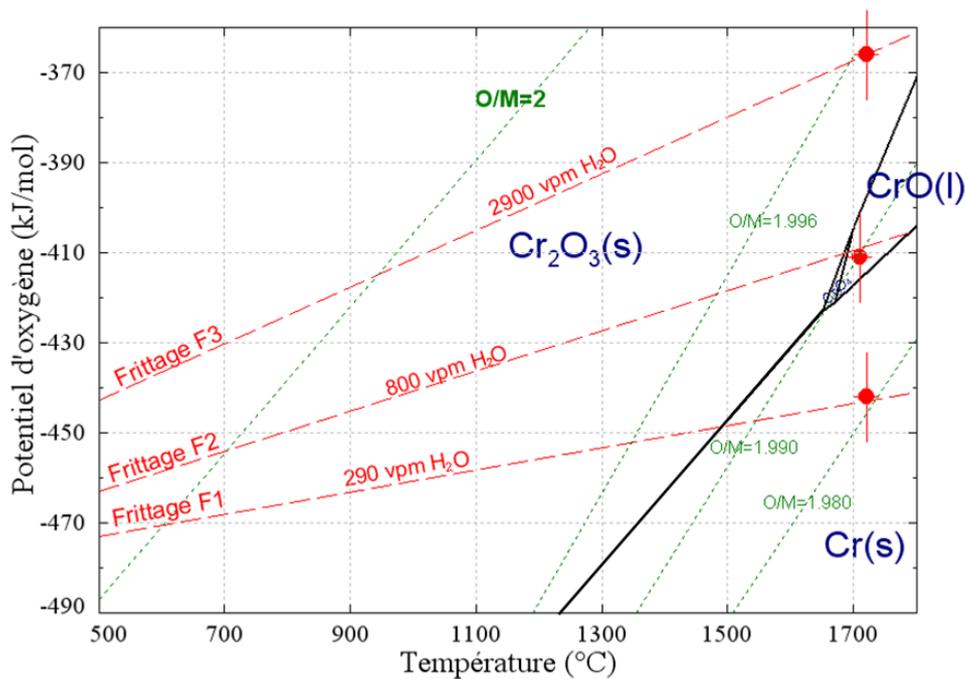


Figure 165 : Conditions de frittage mises en œuvre dans cette étude et positionnées sur le diagramme de stabilité des phases du système chrome-oxygène

#### 5.5.1. Oxyde mixte de référence

Pour les microstructures de référence, fabriquées sans additif, il a été montré que les conditions de frittage les plus oxydantes (F3) favorisaient l'obtention d'un produit monophasé et stœchiométrique à température ambiante. L'homogénéité de répartition du plutonium et la taille de grains au sein de ce produit sont nettement supérieures à celles du produit fritté dans les conditions réductrices (F1). Ces résultats sont en accord avec les éléments disponibles dans la littérature puisqu'il est connu que la cinétique de grossissement granulaire [HUE95] et l'interdiffusion globale des ions U et Pu [GLA82] augmentent dans ce domaine de potentiel d'oxygène. A noter que le coefficient d'interdiffusion global U-Pu serait, à haute température et dans les conditions thermodynamiques réductrices (F1), très proche d'une valeur minimale correspondant à une valeur de stœchiométrie en oxygène voisine de 1,98, [GLA82], [MAT86], [NOY12]. Une étude des températures de formation de la solution solide par diffraction des rayons X, avec nos conditions opératoires (rampe de 300°C.h<sup>-1</sup>), permettrait éventuellement de montrer que l'utilisation de l'atmosphère la plus oxydante (F3) favorise effectivement l'interdiffusion U-Pu sur l'ensemble du matériau, abaissant ainsi la température de formation de la solution solide.

Ce document est diffusé en diffusion restreinte, cette restriction est valable jusqu'au 17/07/2014

### 5.5.2. Oxyde mixte dopé à 3000 ppm en Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Lorsque l'on ajoute Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aux oxydes mixtes (U<sub>1-y</sub>Pu<sub>y</sub>)O<sub>2-x</sub>, l'évolution microstructurale des céramiques est en lien avec la nature des précipités. Il faut tout d'abord que la teneur initiale en chrome soit supérieure à sa solubilité dans la matrice pour former ces précipités. Ensuite, leur composition élémentaire dépend de l'atmosphère de frittage. Elle a été déterminée par microsonde électronique et spectroscopie d'absorption des rayons X dans le chapitre III. Elle est résumée dans le Tableau 62.

**Tableau 62 : Composition élémentaire des précipités au sein du système (U<sub>1-y</sub>Pu<sub>y</sub>)O<sub>2-x</sub> avec y = 0,11 ; 0,275 en fonction des conditions thermodynamiques de frittage mises en œuvre**

Teneur molaire en Pu (%)	Conditions de frittage	Composition élémentaire Des précipités
11 et 27,5	<b>Frittage F1</b> (1720°C, - 442 kJ.mol <sup>-1</sup> )	Cr <b>PuCrO<sub>3</sub></b>
	<b>Frittage F2</b> (1710°C, - 406 kJ.mol <sup>-1</sup> )	Cr <sub>2</sub> O <sub>3-x</sub> (présent uniquement à 11 % Pu) <b>PuCrO<sub>3</sub></b>
	<b>Frittage F3</b> (1720°C, - 366 kJ.mol <sup>-1</sup> )	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Par contre, l'homogénéité de répartition du plutonium et la taille moyenne de grains sont accrues, lorsque 3000 ppm de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ont été ajoutés aux compositions de références, et ce, quelles que soient les conditions de frittage mises en œuvre et donc indépendamment de la composition élémentaire des précipités.

#### 5.5.2.1. Frittage dans le domaine de stabilité du composé PuCrO<sub>3</sub>

Une homogénéité accrue de répartition en plutonium est constatée dans les conditions réductrices (F1) comparativement aux conditions les plus oxydantes (F3). Cette amélioration peut être expliquée par la précipitation, aux joints de grains, du composé PuCrO<sub>3</sub>. Au sein de ce composé, l'américium peut se substituer au plutonium. Ce précipité se forme lorsque la solubilité du chrome dans la matrice (U,Pu)O<sub>2</sub> est atteinte. Il est probable que la solubilisation du Cr<sup>3+</sup> s'accompagne de la formation de défauts complexes favorisant la diffusion en volume du Pu et donc, en particulier, du cœur vers les joints de grains où Pu précipite alors sous la forme de PuCrO<sub>3</sub>. Comme proposé par Pieragnoli [PIE07], ces précipités permettent l'obtention de Pu (+III) aux joints de grains, degré d'oxydation favorable à la diffusion intergranulaire du Pu. Les précipités de PuCrO<sub>3</sub> se comportent comme des sources de Cr(+III) et de Pu(+III) alimentant la diffusion du chrome et du plutonium à travers la phase (U,Pu)O<sub>2</sub> en formant successivement la solution solide (U,Pu)O<sub>2</sub> où le chrome est solubilisé dans la matrice, puis PuCrO<sub>3</sub>. Par ces mécanismes de solubilisation précipitation, la localisation des précipités de PuCrO<sub>3</sub> évolue au cours du frittage, elle consomme du plutonium et provoque un flux de Pu des zones riches vers les zones pauvres en concentration. Ce mécanisme est à l'origine de l'accroissement de l'homogénéité de répartition du plutonium.

Dans le cas de l'oxyde mixte (U<sub>0,89</sub>Pu<sub>0,11</sub>)O<sub>2-x</sub> ce précipité est formé en faibles proportions sous conditions réductrices. L'accroissement de l'homogénéité de répartition du plutonium s'accompagne d'une augmen-

tation de la taille de grains. Ainsi, au cours du frittage, le phénomène d'interdiffusion U-Pu favorise également la cinétique de grossissement granulaire. Bien que la formation de la phase liquide CrO(l) ait été mise en évidence à l'issue du frittage intermédiaire (F2), il n'a pas été noté d'impact particulier de sa formation sur le grossissement granulaire qui est, dans ces conditions de frittage, équivalent aux conditions réductrices (F1) pour lesquelles l'interdiffusion U-Pu est maximale. Dans le cas du système UO<sub>2</sub> dopé Cr [BOU92], l'activation de la croissance granulaire serait liée à un mécanisme de dissolution-précipitation d'uranium à travers cette phase liquide. La saturation de la phase liquide Cr en plutonium limiterait la dissolution de l'uranium dans la phase liquide.

Dans le cas de l'oxyde mixte ( $U_{0,725}Pu_{0,275}O_{2-x}$ ), la solubilité est plus faible et la teneur en plutonium est plus importante. Ces deux conditions permettent de former en fortes proportions le précipité PuCrO<sub>3</sub>. Sa formation et les mécanismes de solubilisation-précipitation entraînent rapidement un accroissement de l'homogénéité de répartition du plutonium. Du fait de sa formation en quantité importante, la répartition du plutonium et du chrome est rapidement homogène au sein de la microstructure et le phénomène de dissolution précipitation du chrome n'est plus entretenu. Les précipités se figent et ancrent les joints de grains. Lorsque le frittage se poursuit, le grossissement granulaire se retrouve bloqué par la présence de nombreux précipités très stables. La taille moyenne de grains est limitée mais elle est tout de même supérieure à celle des échantillons de référence, fabriqués sans la présence de chrome.

#### 5.5.2.2. Frittage dans le domaine de stabilité du composé Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Les conditions de frittage les plus oxydantes (F3), correspondent, pour les teneurs de 11 et 27,5 % Pu, à la stabilité du précipité Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Aucune trace du précipité PuCrO<sub>3</sub> n'a été détectée. Néanmoins, une homogénéisation accrue de répartition en plutonium est constatée par ajout de 3000 ppm de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, comparativement à la référence, sans additif. Cette homogénéisation n'est pas aussi prononcée que dans les conditions réductrices (F1), qui permettent l'obtention du précipité PuCrO<sub>3</sub>. Mais ce résultat indique qu'il existe un effet bénéfique de la précipitation de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et/ou du phénomène de solubilisation du Cr<sup>3+</sup> sur la répartition homogène du plutonium. **La saturation de la matrice en chrome assure un dopage suffisant pour accélérer les phénomènes de diffusion. Aucune donnée expérimentale n'est cependant disponible pour identifier les mécanismes diffusionnels dans ces conditions de frittage. La précipitation de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ne bloque pas le grossissement granulaire, probablement parce que le Cr(+III), qui n'est pas associé au Pu(+III), diffuse rapidement par des mécanismes de solubilisation précipitation et n'ancre donc pas les joints de grains.** Par ailleurs, et comme précisé dans le § 3.2.1 du chapitre III, la fraction surfacique de ce précipité est faible ce qui ne bloque pas le mouvement des joints de grains.

## 5.6. PRECONISATIONS POUR LA MISE EN ŒUVRE INDUSTRIELLE

---

Le procédé de fabrication industriel MELOX PROCESS a été décrit dans le paragraphe 1 du chapitre 1. Il consiste en la réalisation d'un mélange mère de poudre à ~27 % Pu/(U+Pu) suivie d'une étape de dilution dans de la poudre d'oxyde d'uranium pour obtenir la concentration en plutonium visée qui est de ~ 11 % Pu/(U+Pu). Le frittage est effectué sous une atmosphère humidifiée composée de ~95 % d'argon et de ~5% de dihydrogène. Les résultats obtenus dans le cadre de cette étude doivent permettre l'optimisation de la fabrication du combustible MOX dopé chrome, sans modification du procédé de fabrication.

### ○ **Mode d'introduction du chrome**

Il est préconisé **d'introduire le sesquioxyde de chrome dans le mélange primaire de teneur en Pu proche de 27,5 %**. Les études antérieures [PIE07], [DUB03b], avaient déjà proposé ce mode d'introduction afin de **favoriser la formation du précipité PuCrO<sub>3</sub>**, responsable de l'homogénéisation accrue du plutonium. Comme nous l'avons montré au cours de cette étude, sa formation est largement favorisée pour la teneur de 27,5 % Pu/(U+Pu). Nous avons aussi montré que la présence en quantité importante du précipité PuCrO<sub>3</sub> pouvait limiter le grossissement granulaire par ancrage des joints de grains. Ce phénomène apparaîtrait lorsque le plutonium est réparti de manière homogène, ne permettant plus au phénomène de solubilisation-précipitation d'être entretenu. C'est rapidement le cas lors de l'utilisation d'un procédé de co-broyage direct. Cependant, dans le cas de l'utilisation du procédé impliquant la dilution d'un mélange mère, l'hétérogénéité initiale de répartition du plutonium est suffisamment importante pour créer, à travers la formation du PuCrO<sub>3</sub>, un flux de plutonium des zones riches (amas de mélange primaire) vers les zones plus pauvres en concentration (amas de phases uranifère et d'enrobage). La formation du précipité PuCrO<sub>3</sub> pourrait également permettre de mieux conserver le chrome au sein de la microstructure en limitant sa volatilisation. Les structures pérovskites sont en effet connues pour être particulièrement stables.

### ○ **Teneur initiale en chrome**

**La teneur initiale en Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doit être supérieure à la solubilité du chrome** dans la matrice (U,Pu)O<sub>2</sub> pour former successivement la solution solide (U,Pu)O<sub>2</sub> où le chrome est solubilisé dans la matrice, puis PuCrO<sub>3</sub>. Le Tableau 63 résume la solubilité du chrome pour les teneurs de 11 et 27,5 % Pu/(U+Pu), dans les conditions correspondant à la stabilité du précipité à base de plutonium. En envisageant une introduction du chrome dans le mélange mère à ~ 27 % Pu/(U+Pu), il faut tout de même que la teneur initiale en Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> permette de saturer l'oxyde mixte à 11 % Pu/(U+Pu) qui sera formé au cours du frittage. Pour définir la teneur optimale en Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à introduire lors du procédé de fabrication, il est nécessaire de considérer le phénomène de volatilisation du chrome. Aucune caractérisation effectuée dans le cadre de cette étude n'a été dédiée à l'étude de la volatilisation du chrome. Cependant, Pieragnoli [PIE07] a montré, par dosage chimique, que la perte de masse en Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, liée à sa volatilisation, pouvait s'élever jusqu'à 66 ± 4 % après un frittage de 4 heures à 1700°C dans des conditions de stabilité de la phase PuCrO<sub>3</sub>. En conséquence et de manière à conserver au sein de la microstructure une teneur résiduelle en chrome supérieure à sa solubilité, **une introduction de 2000 à 2500 ppm Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> serait optimale**.

**Tableau 63 : Récapitulatif de la solubilité du Cr dans (U,Pu)O<sub>2</sub> pour les conditions de formation du précipité PuCrO<sub>3</sub>**

Pu/(U+Pu) (%)	S(Cr) ppm	S(Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) ppm
11	550 ± 60	800 ± 90
27,5	300 ± 60	440 ± 90

o **Choix de l'atmosphère de frittage**

La Figure 166 est un résumé des résultats obtenus pour des frittages de l'oxyde mixte à 11 % Pu/(U+Pu) fabriqué sans la présence d'additif ou dopé à hauteur de 3000 ppm en Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. L'atmosphère imposée lors des frittages désignés par les termes F1 et F3 est la suivante :

- **Frittage F1** : atmosphère constituée de 95% argon + 5 % de dihydrogène + 290 vpm H<sub>2</sub>O
- **Frittage F3** : atmosphère constituée de 95% argon + 5 % de dihydrogène + 2700 vpm H<sub>2</sub>O

Référence à 11 % Pu/(U+Pu)			Pu/(U+Pu) = 0,11 + 3000 ppm Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
			Frittage F1	Frittage F3	
<b>Rapport O/M</b>	1,995	2,000	<b>Rapport O/M</b>	1,995	2,000
<b>Taille de grain</b>	~ μm	7 ± 1	<b>Précipités</b>	Cr + Pu(Am)CrO <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>Teneur Pu</b>	11 ± 9	11 ± 4	<b>Solubilité du chrome (ppm)</b>	500	300
			<b>Taille de grain</b>	16 ± 1	13 ± 1
			<b>Teneur Pu</b>	11 ± 2	11 ± 3

**Figure 166 : Résumé des résultats obtenus pour l'oxyde mixte (U<sub>0,89</sub>Pu<sub>0,11</sub>)O<sub>2-x</sub> fabriqué sans la présence d'additif ou dopé à hauteur de 3000 ppm en Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. L'atmosphère de frittage préconisée est encadrée en rouge**

Pour l'oxyde à 11 % Pu/(U+Pu), fabriqué sans additif de frittage, les meilleurs résultats en termes d'homogénéité de répartition du plutonium et de taille de grains sont obtenus à l'issue du frittage F3. L'utilisation d'une atmosphère réductrice (F1) est à éviter car, dans ces conditions, l'homogénéité de répartition du plutonium est médiocre et la taille de grains reste micronique.

Pour l'oxyde à 11 % Pu/(U+Pu) dopé à 3000 ppm Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, les meilleurs résultats en termes d'homogénéité de répartition du plutonium et de taille de grains sont obtenus pour le frittage F1. Ce frittage permet de former le précipité Pu(Am)CrO<sub>3</sub>. Il est donc intéressant, comparativement à l'atmosphère de frittage mise en œuvre pour la référence, de réduire l'humidité (rapport H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>) du gaz vecteur. A l'issue de ce frittage

réducteur, le produit est légèrement sous-stœchiométrique, il reste néanmoins dans les spécifications industrielles  $O/M = 2,000 \pm 0,005$  et sa microstructure est améliorée.

La diminution de l'humidification n'est pas sans risque. En effet, il a été montré que le domaine de stabilité du composé  $PuCrO_3$  est restreint. Des conditions de frittage trop réductrices mènent à la formation de  $Cr(s)$  seul et la solubilité du chrome dans ces conditions chute considérablement. En effet, le degré d'oxydation 0 du chrome n'est pas compatible avec le réseau cristallin. Un frittage dans ce domaine trop réducteur pourrait dégrader la microstructure du combustible. Il est donc préconisé de fritter le combustible MOX dopé chrome dans une gamme de pression partielle d'oxygène permettant de former le composé  $PuCrO_3$  à la teneur en plutonium finale de 11 %. Cette gamme de pression partielle d'oxygène est également optimale pour les teneurs en plutonium plus importantes. Le domaine de stabilité du composé  $PuCrO_3$ , pour la teneur en plutonium finale de 11 %, est délimité par des traits pointillés rouges sur la Figure 167, en relation avec l'évolution de la solubilité du chrome. Les limites de son domaine de stabilité, pour la teneur en Pu de 11 %, sont résumées dans le Tableau 64.

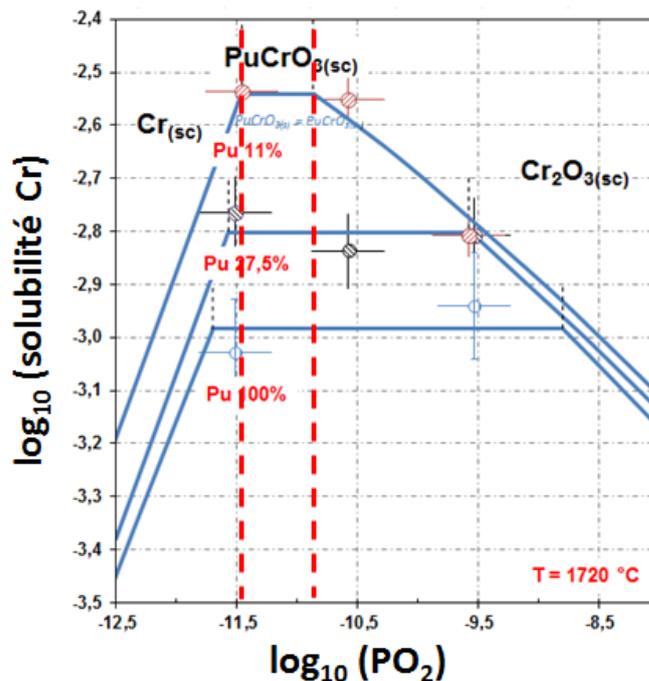


Figure 167 : Evolution de la solubilité du chrome en fonction de la forme chimique du chrome précipité. La gamme de pression partielle d'oxygène préconisée pour le frittage du combustible MOX dopé Cr est délimitée par des traits rouges pointillés.

Tableau 64 : Valeurs limites à 1720°C du domaine de stabilité de la phase  $PuCrO_3$  pour une teneur molaire en Pu de 11%

	H <sub>2</sub> O/H <sub>2</sub>	Log <sub>10</sub> (PO <sub>2</sub> )	à 1720°C [kJ.mol <sup>-1</sup> ]
Limite oxydante	0,013 ± 0,005	- 10,9 ± 0,2	- 416 ± 10
Limite réductrice	0,006 ± 0,001	- 11,5 ± 0,2	- 438 ± 10

La plage de rapport H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub> recommandée est de 0,006(1) à 0,013(5).

## Conclusion générale et perspectives

L'optimisation du dopage en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et de l'atmosphère de frittage du combustible MOX sont les éléments centraux de ces travaux de thèse.

Les précédents travaux sur le combustible MOX dopé chrome avaient permis d'identifier les principaux mécanismes d'action du  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sur l'homogénéisation de la répartition en plutonium. Les meilleurs résultats avaient été obtenus pour une teneur en chrome supérieure à sa solubilité dans la matrice  $(\text{U,Pu})\text{O}_2$  ( $\text{Cr}_2\text{O}_3 \sim 2000$  ppm). Pour expliquer l'accroissement de l'homogénéité de la répartition du plutonium, l'auteur avait souligné l'importance de la formation du précipité  $\text{PuCrO}_3$  aux joints de grains. Cependant, les mécanismes d'action du chrome n'ont été étudiés que pour une atmosphère de frittage unique ( $\text{Ar} + 5\% \text{H}_2 + 850$  vpm  $\text{H}_2\text{O}$ ). Plusieurs points restaient également à approfondir, notamment les conditions optimales de formation du précipité  $\text{PuCrO}_3$  et donc la solubilité du chrome.

Dans le cadre de cette étude nous avons caractérisé le chrome présent sous forme de précipité mais également en solution dans la structure fluorine  $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ . Ces caractérisations ont été réalisées en fonction de la teneur en plutonium  $y$  de la solution solide  $(\text{U}_{1-y}\text{Pu}_y)\text{O}_{2-x}$  ( $y = 0,11 ; 0,275$  et  $100$ ) et sur la gamme de potentiel d'oxygène d'intérêt pour le frittage du combustible ( $- 445 \text{ kJ.mol}^{-1} < \mu_{\text{O}_2} < - 360 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ). Ces données expérimentales ont alimenté la construction d'un modèle de solubilité du chrome. Dans un second temps, les effets de la présence de chrome et de l'atmosphère de frittage sur l'homogénéité de répartition du plutonium et la taille de grains ont été étudiés.

La microsonde de Castaing et de la spectroscopie d'absorption des rayons X ont permis de caractériser le chrome précipité et solubilisé. La première permet de mesurer le titre massique des éléments présents et la seconde d'étudier l'environnement local du chrome. Nous avons mis en évidence que le chrome était solubilisé dans  $(\text{U,Pu})\text{O}_{2-x}$  au degré d'oxydation +III. La symétrie octaédrique du site occupé par le chrome est incompatible avec un mode d'insertion en substitution de l'uranium ou du plutonium ou en position interstitielle dans la structure fluorine. La présence de liaisons Cr-Cr prouve que le chrome solubilisé forme des agrégats de défauts complexes. L'environnement du chrome solubilisé est indépendant de la teneur en plutonium du combustible MOX et de l'atmosphère de frittage. Néanmoins sa solubilité évolue en fonction de ces deux variables. Elle est fonction de la nature des précipités :

- Pour l'oxyde mixte  $(\text{U}_{0,89}\text{Pu}_{0,11})\text{O}_{2-x}$  la spéciation des précipités est très proche de celle attendue par le diagramme de stabilité de phase du système Cr-O. Ce diagramme prévoit qu'à haute température et avec l'augmentation du potentiel d'oxygène, les précipités successivement formés soient le Cr métallique, la phase liquide CrO et le  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . La formation de la phase liquide CrO(l), uniquement stable à haute température, a été mise en évidence par la présence de  $\text{Cr}^{+II}$  au sein des précipités. Dans les conditions ayant permis d'observer la phase liquide et les précipités métalliques (conditions proches du domaine de stabilité de la phase CrO), des précipités de  $\text{PuCrO}_3$  minoritaires et de taille micrométrique sont également formés.

- Pour l'oxyde mixte  $(U_{0,725}Pu_{0,275})O_{2-x}$ , le diagramme Cr-O ne permet pas de prévoir totalement la spéciation des précipités. Le sesquioxyde de chrome est observé pour les pressions partielles d'oxygène les plus oxydantes mais pour des conditions plus réductrices, le précipité majoritaire est le  $PuCrO_3$ . Les analyses microsonde ont mis en évidence un enrichissement de la teneur en américium au sein des précipités  $PuCrO_3$  comparativement à la matrice. Cet enrichissement est lié à l'égalité du rayon ionique des ions  $Pu^{3+}$  et  $Am^{3+}$  qui se substitueraient aisément au sein du composé.
- Pour le dioxyde de plutonium  $PuO_{2-x}$  les précipités majoritaires sont le  $PuCrO_3$  pour l'ensemble des conditions thermodynamiques mises en œuvre. Ce résultat montre que le domaine de stabilité de la phase  $PuCrO_3$  évolue en fonction des conditions thermodynamiques et de la teneur en plutonium.

La correspondance entre la spéciation des phases précipitées et les valeurs de solubilité montre que, pour une teneur en plutonium donnée, lorsque la phase  $PuCrO_3$  précipite, la solubilité du chrome est maximale et indépendante du potentiel d'oxygène. Elle est de l'ordre de 500 ppm, 300 ppm et 200 ppm  $Cr_2O_3$  pour les teneurs en plutonium de 11 ; 27,5 et 100%.

A partir de la méthodologie développée sur l' $UO_2$  dopé chrome, les équilibres de dissolution du chrome dans le MOX ont pu être décrits par les équations thermodynamiques classiques régissant les phénomènes de solubilité. Le modèle repose sur la principale hypothèse que le chrome solubilisé est macroscopiquement sous la forme chimique  $PuCrO_3$  indépendamment des conditions thermodynamiques de frittage et de la teneur en plutonium. Cette hypothèse a été envisagée car, dans toutes les conditions expérimentales où le précipité  $PuCrO_3$  est présent, la solubilité du chrome est constante, ce qui signifie, d'un point de vue thermodynamique, que la forme solubilisée est de même stœchiométrie en oxygène que le solide  $PuCrO_3$ . De plus, les résultats XAS ont montré que le degré d'oxydation et l'environnement local du chrome solubilisé sont indépendants de la teneur en plutonium et de la variable thermodynamique ( $PO_2$ ). A partir de ces informations, des lois de variation de la solubilité ont été établies. La variation de la solubilité du chrome en fonction de  $PO_2$  se décompose de la manière suivante :

- dans le domaine du chrome métallique, de tangentes à la courbe de solubilité de pentes comprises entre 0,25 et 0,5 en allant vers les  $PO_2$  croissantes
- dans le domaine de stabilité du précipité  $PuCrO_3$ , d'une asymptote de solubilité de pente 0,00, l'espèce solubilisée à la même stœchiométrie que le composé de départ.
- Dans le domaine de stabilité de  $Cr_2O_3$ , d'asymptote de solubilité de pente -1/4.

Les lois de variations de solubilité du chrome ont permis de déterminer la valeur de pression d'oxygène délimitant les domaines de stabilité des phases consécutives Cr métallique,  $PuCrO_3$  et  $Cr_2O_3$ . Le domaine de stabilité du composé  $PuCrO_3$  se rétrécit de plus en plus, à mesure que la teneur en Pu diminue. À  $1720 \pm 20$  °C, il est stable sur une gamme de potentiel d'oxygène de l'ordre de  $100 \text{ kJ.mol}^{-1}$  pour le dioxyde de plutonium alors que pour l'oxyde mixte  $(U_{0,89}Pu_{0,11})O_2$ , son domaine est restreint à  $20 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

La limite des domaines de stabilité des phases  $PuCrO_3$  et  $Cr_2O_3$ , pour la teneur en plutonium de 100%, a permis de proposer une enthalpie standard de formation du composé  $PuCrO_3$  de  $-1451 \pm 2 \text{ kJ.mol}^{-1}$  et de proposer un diagramme de stabilité (T,  $PO_2$ ) des phases du système Pu-Cr-O. Ce diagramme ne prend

cependant pas en compte la présence d'uranium, qui modifie les lignes d'équilibre du système Pu-Cr-O. L'existence d'un diagramme U-Pu-Cr-O est donc à considérer.

Le modèle de solubilité du chrome a ainsi permis de définir les conditions optimales de formation du précipité  $\text{PuCrO}_3$ . Nous avons ensuite déterminé si les conditions correspondant à sa formation correspondaient également à une homogénéisation de répartition du plutonium optimale et à une taille de grains maximale. Pour mieux évaluer l'impact de l'additif de frittage en fonction de l'atmosphère de frittage, les microstructures de référence, sans additif, ont également été étudiées.

Pour la microstructure de référence, fabriquée sans additif, il a été montré qu'un potentiel élevé favorisait l'obtention d'un produit monophasé et stœchiométrique à température ambiante. L'homogénéité de répartition du plutonium et la taille de grains au sein de ce produit sont nettement supérieures à celle du produit fritté sous des conditions plus réductrices. Ce résultat montre qu'un potentiel d'oxygène élevé favorise l'interdiffusion U-Pu et la cinétique de grossissement granulaire sur l'ensemble du matériau.

Suite à l'addition de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , ce sont les conditions réductrices qui favorisent l'homogénéisation de répartition du plutonium. Ce résultat montre que les coefficients d'interdiffusion sont probablement complètement modifiés en présence de chrome. L'homogénéisation de répartition du plutonium accrue sous conditions réductrices est la conséquence de la formation du composé  $\text{PuCrO}_3$  aux joints de grains. Ce composé stabilise le degré d'oxydation (+III) du plutonium, favorable à sa diffusion intergranulaire. Il a également été montré que, non seulement  $\text{PuCrO}_3$ , mais également  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et/ou le phénomène de solubilisation du  $\text{Cr}^{3+}$  favorisent l'interdiffusion U-Pu et le grossissement granulaire comparativement à la référence. Les atomes de chrome solubilisés induisent une concentration de défauts dans la matrice  $(\text{U,Pu})\text{O}_2$  dont la teneur serait largement supérieure à celle du MOX standard. Leur présence favorise la mobilité des atomes.

Pour l'oxyde mixte  $(\text{U}_{0,89}\text{Pu}_{0,11})\text{O}_{2-x}$ , les meilleurs résultats en terme d'homogénéité de répartition du plutonium et de grossissement granulaire sont obtenus pour un frittage dans le domaine de stabilité de la phase  $\text{PuCrO}_3$ . La formation de la phase liquide  $\text{CrO}(\text{l})$  à haute température lors du frittage a été mise en évidence grâce aux analyses XAS. Cependant, contrairement à  $\text{UO}_2$  dopé Cr, sa formation n'exacerbe pas le grossissement granulaire. La présence de plutonium saturerait la phase  $\text{CrO}$  et limiterait ainsi la dissolution de l'uranium à travers cette phase qui est le mécanisme à l'origine de la croissance cristalline exacerbée dans le cas de  $\text{UO}_2$ . Pour l'oxyde mixte  $(\text{U}_{0,725}\text{Pu}_{0,275})\text{O}_{2-x}$  dopé  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , les meilleurs résultats en terme de grossissement granulaire ne sont pas obtenus pour un frittage dans le domaine de stabilité du  $\text{PuCrO}_3$  mais du précipité  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . En effet, le précipité  $\text{PuCrO}_3$  se forme aux joints de grains en quantité importante pour cette teneur en plutonium. Sa précipitation limite le grossissement granulaire en réduisant la mobilité des joints de grains. Néanmoins, le grossissement granulaire reste supérieur à celui de la référence, fabriquée sans additif de frittage.

Sur la base de ces travaux des préconisations pour la mise en œuvre industrielle ont été effectuées. Elles concernent le choix de l'atmosphère de frittage et de la teneur en sesquioxyde de chrome nécessaire à l'activation du phénomène de solubilisation précipitation, qui est à l'origine de l'homogénéisation de répartition du plutonium et de l'augmentation de la taille de grains.

Plusieurs perspectives sont à envisager. Elles concernent essentiellement le devenir du chrome en température. Tout d'abord, il est essentiel d'examiner le phénomène de volatilisation. Ce phénomène a été étudié sur le système  $\text{UO}_2\text{-Cr}$ . Cependant dans le cas de  $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ , du fait de formation du composé  $\text{Pu-CrO}_3$  (de structure pérovskite et donc particulièrement stable) et de la solubilité du chrome, il se pourrait que la volatilisation du chrome ne soit pas analogue à  $\text{UO}_2\text{-Cr}$ . Un suivi par analyses thermique différentielle couplé à des essais dilatométrique et à des dosages ICP-MS, est à envisager. Un effort pourrait également être porté sur l'évolution en température de la spéciation du chrome et de l'interdiffusion U-Pu. La spectroscopie d'absorption de rayons X en température couplée à la diffraction des rayons X en température sont les outils appropriés. Ces données permettrait de mieux comprendre l'impact du Cr sur l'interdiffusion des ions U et Pu (i.e. la formation de la solution solide  $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ ). De plus, cela contribuerait à la réévaluation et à l'établissement des diagrammes Cr-O, Pu-Cr-O et U-Pu-Cr-O. Enfin, une étude de la conductivité électrique couplée à de la diffraction neutronique permettrait respectivement de mesurer les concentrations en porteurs de charge et de caractériser les défauts complexes formés et favorisant le transport de la matière.

## R É F É R E N C E S

- [ANC77] M. Ancey, F. Bastenaire, R. Tixier. Statistical Control and Optimization of X-ray Intensity Measurements. Journal of Physics D: Applied Physics 10, n° 6 (1977): 817-830
- [AND09] D. A. Andersson, J. Lezama, B. P. Uberuaga, C. Deo and S. D. Conradson. Cooperativity among defect sites in  $\text{AO}_{2+x}$  and  $\text{A}_4\text{O}_9$  (A=U,Np,Pu) : Density functional calculations . Physical Review B 79, no. 2 (2009): 024110.
- [ATL66] L. M. Atlas, G. J. Schlehman . Defect equilibria of  $\text{PuO}_{2-x}$  1100 to 1600°C. In Thermodynamics, Proc. Symp. on thermodynamics, held in Vienna, 22-27 July 1965
- [AUF06a] L. Aufore. Caractérisations microstructurales des lots MOX précurseur MP600GPX, dopés à 1450 ppm en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  LAATR830 et MP600GPX. Note technique DEN/DEC/SPUA/LMPC n°06-199, 2006
- [AUF06b] L. Aufore, J-P Fleury. Application de l'attaque thermique aux combustibles MOX. NT CEA/DEN/DEC/SPUA/LMPC n°2002-028
- [AUF08] L. Aufore. Caractérisations microstructurales complémentaires du lot MOX précurseur MP600GPX, dopé à 1450 ppm en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Note technique DEN/DEC/SPUA/LMPC n°08-001, 2008
- [BAI98] H. Bailly, D. Ménessier, C. Prunier. Le Combustible nucléaire des réacteurs à eau sous pression et des réacteurs à neutrons rapides : Conception et comportement. n°ISBN : 9782727201830 , édition Eyrolles, (1998) : 1-670
- [BAL89] R. G. J. Ball. A Review and Assessment of Some Thermodynamic Representations of Solid Solutions of the Actinide Oxides. UKAEA Atomic Energy Research Establishment Chemistry Division, 1989.
- [BAR12] D. D. Baron, L. Hallstadius. Fuel Performance of Light Water Reactors (Uranium Oxide and MOX). In Comprehensive Nuclear Materials, Oxford: Elsevier, (2012): 481-514
- [BAN80] G. Banik, T. Schmitt, P. Etmayer, B. Lux. Thermodynamic consideration on the System Cr-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Z. Metallkd. 1980.
- [BAR95] I. Barin. Thermochemical data of Pure Substances. Third edition, vol. I, p.520 (1995)
- [BEA92] M. Beauvy. Nonideality of the solid solution in (U, Pu)O<sub>2</sub> nuclear fuels. Journal of Nuclear Materials 188 (1992): 232-238.
- [BEL04] E. Belval-Haltier. Calcul d'incertitude appliqué à la détermination de la taille de grains moyenne de combustibles nucléaires. Note Technique CEA/DEN/DEC/SPUA/LMPC n°04-057, 2004

- [**BEL09**] K. Belakroum. Magnétisme et structure dans le système spinelle  $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$  ( $1,00 \leq y \leq 1,30$ ) : frustration et comportement verre de spin. Thèse de l'Université Mentouri-Constantine, département de physique, 2009
- [**BER98**] D. Bernache-Assollant. Chimie-physique du frittage. FORCERAM Formation Céramique, 1993, 1-348
- [**BES85**] T.M. Besmann, T.B Lindemer. Chemical representations of  $\text{PuO}_{2-x}$  and  $\text{U}_{1-z}\text{Pu}_z\text{O}_w$ . Journal of Nuclear Materials, Volume 130, (1985) : 489-504
- [**BOU92**] L. Bourgeois. Contribution à l'étude du rôle des dopants dans la densification et la croissance cristalline du dioxyde d'uranium. Thèse de l'Institut National Polytechnique de Grenoble, 1992.
- [**BRI08**] F. Brisset. Publication du Groupement national de microscopie électronique à balayage et de microanalyses. Microscopie électronique à balayage et microanalyses. Les Ulis, EDP Sciences, 2008.
- [**BUN31**] E. N Bunting. Phase equilibria in the system  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ . J. Res. Nat. Bur. Stand. 6, n°. 6 (1931): 947-949.
- [**CAT79**] C.R.A. Catlow, N.C. Pyper. A theoretical study of electronic and valence properties of  $\text{U/PuO}_2$ . Journal of Nuclear Materials 80, no. 1 (1979): 110-114.
- [**CAP57**] D. Caplan, M. J. Fraser, and A. A. Burr. Solubility of Oxygen and Nitrogen in Solid Chromium. Ductile Chromium, American Society of Metals, chapter 16:196-215. Cleveland, (1957).
- [**CAR01**] J. J. Carbajo, G. L. Yoder, S. G. Popov, V. K. Ivanov. A review of the thermophysical properties of MOX and  $\text{UO}_2$  fuels. Journal of nuclear materials 299, (2001): 181-198
- [**CAR02**] L. Caranoni. Incidence d'additifs à base de soufre sur la microstructure des combustibles nucléaires – Elaboration et caractérisation. Thèse de l'Université de Limoges soutenue le 31 Mai 2002
- [**CAR12**] T. Cardinaels, K. Govers, B. Vos, S. Van den Berghe, M. Verwerft, L. de Tollenaere, G. Maier, and C. Delafoy. « Chromia doped  $\text{UO}_2$  fuel: Investigation of the lattice parameter ». Journal of Nuclear Materials 424, n° 1-3 (2012): 252-260.
- [**CEC05**] G. Cecilia, P. Beaugelin. R&D MOX avancés- Transfert technologique : Synthèse du dopage au chrome du MOX-MIMAS. Note technique DEN/DEC/SPUA/LTEC n°05-105, 2005.
- [**CEC02**] G. Cécilia et S. Dubois. Mise au point d'une microstructure MOX Soufrée à gros grains pour l'irradiation expérimentale Morgane-Etat d'avancement. Note technique CEA/DEN/DEC/SPUA/LTEC n°02-148, 2002.
- [**CEC10**] G. Cecilia, Ph. Beaugelin, S. Dubois. Etat d'avancement de la fabrication d'étalons de  $\text{PuO}_2$  CETAMA. Note technique CEA/DEN/DEC/SPUA/LTEC n°10-006, 2010
- [**CHE76**] P. Chereau , J.-F. Wadier. Mesures de résistivité et de cinétique d'oxydation dans  $\text{PuO}_{2-x}$ . Journal of Nuclear Materials 46, no. 1 (1973): 1-8.

[CHE10] Y. Chen, H. Y. Geng, Y. Kaneta, M. Kinoshita, S. Iwata. First principles modeling of stability mechanism of nonstoichiometric uranium dioxide. Computational Materials Science 49, no. 4, Supplement 1 (2010): S364-S368.

[CRO01] J. P. Crocombette, F. Jollet, L. Thien Nga, and T. Petit. Plane-wave pseudopotential study of point defects in uranium dioxide. Physical Review B 64, n° 10 (2001): 104107.

[CRO05] J. P. Crocombette. Défauts ponctuels et irradiation dans les oxides : simulations à l'échelle atomique. Habilitation à diriger des recherches, 2005, 1-150

[DEG96] S. Degterov, A. D. Pelton. Critical evaluation and optimization of the thermodynamic properties and phase diagrams of the CrO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CrO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CrO<sub>3</sub>-CaO systems. Journal of Phase Equilibria 17, n°. 6 (1996): 476-487.

[DOE06] E. Doelsh, I. Basile-Doelsch, J. Rose, A. Masion, D. Borschneck, J. L. Hazemann, H. Saint Macary, J. Y. Bottero. New Combination of EXAFS Spectroscopy and Density Fractionation for the Speciation of Chromium within an Andosol. Environmental Science & Technology 40, n° 24 (2006): 7602-7608

[DUB03a] S. Dubois. R&D MOX avancés, Bilan des essais sur combustible MOX homogène dopé au chrome. Note Technique CEA/DEN/DEC/SPUA/LMPC n°03-602, 2003

[DUB03b] S. Dubois, L. Munoz. R&D MOX avancés, Bilan des essais sur combustible MOX-MIMAS dopé au chrome. Note technique CEA/DEN/DEC/SPUA/LTEC n°03-032, 2003.

[DUG98] C. Vivant-Duguay. Contribution à l'étude du fluage du dioxyde d'uranium : rôle des activateurs de croissance cristalline. Génie des Matériaux, Thèse de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 1998.

[FEL62] E. J. Felten, E. F. Juenke, S. F. Bartram. The system Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-UO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry 24, no. 7 (1962): 839-845.

[FIS02] S.B. Fisher, R.J. White, P.M.A. Cook, S. Bremier, R.C. Corcoran, R. Stratton, C.T. Walker, P.K. Ivison, I.D. Palmer. Microstructure of irradiated SBR MOX fuel and its relationship to fission gas release. Journal of Nuclear Materials 306, (2002) 153-172.

[FRA76] M. De Franco, J.P. Gatesoupe. Plutonium and other actinides. Eds H. Blank and R. Lindner, 1976.

[FRA10] M. Fraczkiewicz. Dopage au chrome du dioxyde d'uranium : modifications physiques induites. Matériaux et Génie des procédés, Thèse de l'Institut Polytechnique de Grenoble, 2010.

[FRE05] M. Freyss, T. Petit, J. P. Crocombette. Point defects in uranium dioxide: Ab initio pseudopotential approach in the generalized gradient approximation. Journal of Nuclear Materials 347, n°. 1-2 (décembre 2005): 44-51.

**[FRO77]** B. Frost. Fundamental aspects of nuclear reactor fuel elements. *Journal of Nuclear Materials* 68, no. 1 (1977): 124-124.

**[GEN08a]** H. Y. Geng, Y. Chen, Y. Kaneta, M. Kinoshita. Ab initio investigation on oxygen defect clusters in  $UO_{2+x}$ . *Applied Physics Letters* 93, n° 20 (2008): 201903

**[GEN08b]** H. Y. Geng, Y. Chen, Y. Kaneta, M. Kinoshita. Stability mechanism of cuboctahedral clusters in  $UO_{2+x}$ : First-principles calculations. *Physical Review B* 77, n°. 18 (2008): 180101.

**[GEN08c]** H. Y. Geng, Y. Chen, Y. Kaneta, M. Iwasawa, T. Ohnuma, M. Kinoshita. Point defects and clustering in uranium dioxide by LSDA+U calculations. *Physical Review B* 77, n° 10 (2008): 104120.

**[GLA82]** D. Glasser-Leme, H. Matzke. Interdiffusion and chemical diffusion in the  $UO_2-(U,Pu)O_2$  system. *Journal of Nuclear Materials* 106 (1982): 211-220

**[GOT11]** P. Gotcu-Freis, J.-Y. Colle, C. Guéneau, N. Dupin, B. Sundman, R.J.M. Konings. A thermodynamic study of the Pu-Am-O system. *Journal of Nuclear Materials* 414, n° 3 (2011): 408-421

**[GUE02]** C. Guéneau, M. Baichi, D. Labroche, C. Chatillon, B. Sundman. Thermodynamic assessment of the uranium-oxygen system. *Journal of Nuclear Materials* 304, n°. 2-3 (2002): 161-175.

**[GUE08]** C. Guéneau, C. Chatillon, B. Sundman. Thermodynamic modelling of the plutonium oxygen system. *Journal of Nuclear Materials* 378, n°. 3 (2008): 257-272.

**[GUE12]** C. Guéneau, A. Chartier, L. Van Brutzel. 2.02 - Thermodynamic and Thermophysical Properties of the Actinide Oxides. *Comprehensive Nuclear Materials*, (2012): 21-59

**[GRA71]** H. C. Graham, H. H. Davis. Oxidation/Vaporization Kinetics of  $Cr_2O_3$ . *Journal of the American Ceramic Society* 54, n°. 2 (1971): 89-93.

**[HAS00]** J. M. Haschke, Thomas H. Allen, and Luis A. Morales. Reaction of Plutonium Dioxide with Water: Formation and Properties of  $PuO_{2+x}$ . *Science* 287, n°. 5451 (2000): 285 -287.

**[HEL03]** L. Helfen, D.T. Wu, R. Birringer, C.E. Krill. The impact of stochastic atomic jumps on the kinetics of curvature-driven grain growth. *Acta Materialia* 51, n° 10 (2003): 2743-2754

**[HIL65]** M. Hillert. On the theory of normal and abnormal grain growth. *Acta Metallurgica* 13, n°. 3 (1965): 227-238.

**[HOC81]** J. Hochmann. Aciers et alliages réfractaires. In *Techniques de l'ingénieur: traité matériaux métalliques*, référence M325.

**[HOE71]** Henry R. Hoekstra, Stanley Siegel. Preparation and properties of  $Cr_2UO_6$ . *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 33, n°. 9 (1971): 2867-2873.

[HUE95] F.Huet. Contribution à l'étude du frittage des oxydes mixtes d'uranium et de plutonium surstoéchiométriques ( $U_{1-y}Pu_y$ )O<sub>2±x</sub>. Thèse de l'Université de Limoges, 1995.

[IGA87] K. Igarashi, K. Koumoto and Hiroaki Yanagida. « Ferroelectric Curie Points at Perovskite type Oxides ». Journal of Materials Science 22, n° 8 ( 1987): 2828-2832.

[ILT08] X. Iltis. Caractérisation d'échantillons d'UO<sub>2</sub> dopés Cr destinés à la validation du modèle thermodynamique de solubilité du Cr dans l'UO<sub>2</sub>. Note technique CEA/DEN/DEC/SPUA/LCU n°08-005, 2008

[JOH68] R. E. Johnson and A. Muan. Phase Diagrams for the Systems Si-O and Cr-O. Journal of the American Ceramic Society 51, n° 8 (1968): 430-433.

[KAN04] Suk-Joong L. Kang. Sintering: Densification, Grain Growth and Microstructure. Butterworth-Heinemann, 2004.

[KAP10] G. Kapure, V. Tathavadkar<sup>1</sup>, C.B. Rao, S.M. Rao, K.S. Raju. Coal based direct reduction of preoxidized chromite at high temperature . The twelfth International Ferroalloys Congress (2010).

[KIM97] J. Kim, and A. Manthiram. Synthesis, characterization and electrochemical properties of amorphous CrO<sub>2-δ</sub> (0 ≤ δ ≤ 0.5) cathodes. Journal of The Electrochemical Society 144, n° 9 (1997): 3077-3081.

[KIP06] E. R. Kipkoech, F. Azough, R. Freer, J. Frederick, W. Mosselmans. Extended X-ray absorption fine structure analysis of (Ca,Nd)(Ti,Al)O<sub>3</sub> perovskite ceramics used in cellular base stations. Acta Materialia 54, n° 9 (2006): 2305-2309.

[KOL99] D. G. Kolman, Y. Park, M. Stan, R. J. Hanrahan, D. P. Butt. An assessment of the validity of cerium oxide as a surrogate for plutonium oxide gallium removal studies. Los Alamos report LA-UR-99-491 (1999).

[KON10] R.J.M Konings, T. Wiss, C. Gueneau, Nuclear fuels, in : D.G Cacuci (Ed.), Handbook of Nuclear Engineering, Springer Science + Business Media LLC, 2010

[KUR80a] S. K. Kurtz, et F. M. A. Carpay. Microstructure and normal grain growth in metals and ceramics. Part I. Theory. Journal of Applied Physics 51, n° 11 (1980): 5725-5744

[KUR80b] S. K. Kurtz et F. M. A. Carpay. Microstructure and normal grain growth in metals and ceramics. Part II. Experiment. Journal of Applied Physics 51, n° 11 (1980): 5745-5754.

[KUT99] T.R.G Kutty, P.V. Hegde, R. Keswani, K.B. Khan, S. Majumdar, D.S.C. Purushotham. Densification behaviour of UO<sub>2</sub> – 50% PuO<sub>2</sub> pellets by dilatometry. Journal of Nuclear Materials 264, n° 1-2 (1999): 10-19

[KUT00] T.G.R Kutty, P.V Hegde, K.B Khan, S Majumdar, D.S.C Purushotham. Sintering studies on UO<sub>2</sub>–PuO<sub>2</sub> pellets with varying PuO<sub>2</sub> content using dilatometry. Journal of Nuclear Materials 282, n° 1 (2000): 54-65

[KUT01] T.G.R Kuty, K.B. Khan, P.V. Hegde, A.K. Sengupta, S. Majumdar, et D.S.C. Purushotham. Densification behaviour and sintering kinetics of PuO<sub>2</sub> pellets. Journal of Nuclear Materials 297, n° 2 (2001): 120-128

[LAM00] R.K.F Lam. Melting and casting of high purity chromium with controlled oxygen content. United States Patent 6039788 (2000).

[LAR12] R. Largenton. Modélisation du comportement effectif du combustible MOX par une analyse micro-mécanique en champs de transformation non uniformes . Mécanique des solides, Thèse de l'Université de Provence Aix-Marseille, (2012).

[LEC10] J. Lechelle. PuCrO<sub>3</sub> compound : synthesis, structural, and thermodynamics studies". Poster. Nuclear Material (NUMAT), international conference, 4-7 October 2010, ZKM, Karlsruhe, Germany.

[LEC11] J. Lechelle, R. Thomas. Agreement for fissile material transports between KIT-INE and INB 123 LEFCA nuclear facilities. DEN technical document DEN/DEC/SPUA/LEFC n°38-00, 2011

[LEE03] A. Leenaers, L. de Tollenaere, Ch. Delafoy, and S. Van den Berghe. On the solubility of chromium sesquioxide in uranium dioxide fuel. Journal of Nuclear Materials 317, n°. 1 (2003): 62-68.

[LIN85] T.B Lindemer, T.M Besmann. Chemical thermodynamic representations of UO<sub>2+x</sub>. Journal of Nuclear Materials 130 (1985): 473-488.

[MAR67] T.L. Markin, R.S. Street. The uranium-plutonium-oxygen ternary phase diagram . Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry 29, no. 9 (1967): 2265-2280.

[MAR88] J. M. Marin. Phénoménologie de l'homogénéisation U-Pu dans les combustibles nucléaires ». Thèse de l'Université de Provence Aix-Marseille, 1988.

[MAR08] P. Martin. Caractérisation par SAX de l'état chimique du chrome dans le combustible UO<sub>2</sub> dopé AFA3GLAA. Note technique CEA/DEN/DEC/SESC/LLCC n°08-004, 2008.

[MAR09] P. Martin. Comparaison de l'état chimique du chrome par Spectroscopie d'absorption X dans les combustibles UO<sub>2</sub> dopés chrome CONCERTO et AFA3GLAA. Note technique n°09-003, 2009.

[MAR13] P. Martin. Mise en évidence et caractérisation de la phase CrO dans les combustibles UO<sub>2</sub> dopés au chrome. Note technique CEA/DEN/DEC/SESC/LLCC n°13-002, 2013

[MEN95] S. Mendez. Etude de l'interdiffusion U-Pu appliquée au combustible MOX . Sciences des Matériaux, Université d'Aix-Marseille III, 1995.

[MUL65] B.N.R Mulford, F.H. Ellinger and K.A. Johnson. The plutonium-carbon-oxygen system. Journal of Nuclear Materials 17, n°. 4 (1965): 324-329.

[MAT85] T. Matsui, K. Naito. Existence of hypostoichiometric chromium sesquioxide at low oxygen partial pressures. *Journal of Nuclear Materials* 136, n° 1 (1985): 78-82.

[MAT87] H. Matzke. Atomic transport properties in  $\text{UO}_2$  and mixed oxides  $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ . *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 83, n° 7 (1987): 1121.

[MAT08] P. Matheron, L. Silvestre « Fabrication d'échantillons d' $\text{UO}_2$  dopés chrome destinés à la validation du modèle thermodynamique de solubilité de Cr dans  $\text{UO}_2$  ». Note Technique CEA/DEN/DEC/SPUA/LCU n°08-003, 2008

[MOR06] L. R. Morss, N. M. Edelstein, J. Fuger. *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*. Vol. 2. Springer Netherlands, 2006.

[NIS08] T. Nishi, M. Nakada, A. Itoh, C. Suzuki, M. Hirata, M. Akabori. EXAFS and XANES studies of americium dioxide with fluorite structure. *Journal of Nuclear Materials* 374, n° 3 (2008): 339-343

[NOY12] S. Noyau. Etude des phénomènes d'autodiffusion et d'interdiffusion du plutonium dans les céramiques de type  $\text{U}_{1-y}\text{Pu}_y\text{O}_{2-x}$ . Thèse de L'université de Limoges, 2012.

[OIS79] Y. Oishi, H. Ichimura. Grain-boundary enhanced interdiffusion in polycrystalline CaO-stabilized zirconia system. *The Journal of Chemical Physics* 71, no 12 (1979): 5134-5139.

[OLA76] D. R. Olander. *Fundamental Aspects of Nuclear Reactor Fuel Elements*. Department of Nuclear Engineering, University of California, Berkeley (1976)

[OLS53] Y.I. Ol'Shanskii, V.K. Shelpov. Sistema Cr-Cr $2\text{O}_3$ . *Dolk. Akad. Nauk SSSR* 91, n° 3 (1953): 561-564.

[OUD03] G. Oudinet. « Analyse d'images et modélisation 2D/3D de la microstructure du combustible MOX ». Thèse de l'université de Saint Etienne, 2003.

[OUD08] G. Oudinet, I. Munoz-Viallard, L. Aufore, M. J. Gotta, J.M. Becker, G. Chiarelli, R. Castelli. Characterization of plutonium distribution in MIMAS MOX by image analysis. *Journal of Nuclear Materials* 375, n° 1 (2008): 86-94

[PAN04] A. Pantelouris, A. H. Modrow, M. Pantelouris, J. Hormes, D. Reinen. The influence of coordination geometry and valency on the K-edge absorption near edge spectra of selected chromium compounds. *Chemical Physics* 300 n°1-3 (2004): 13-22.

[PAR02] M. Paranjape, A.K Raychaudhuri. Annealing induced grain growth and grain connectivity in an epitaxial film of  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  and its effect on low field colossal magnetoresistance. *Solid State Communications* 123, n° 12 (2002): 521-525.

[PAW81] G. S. Pawley. Unit-cell refinement from powder diffraction scans. *J Appl Crystallogr*, vol. 14, no. 6, (1981): 357-361

[**PER12**] V. Peres, L. Favergeon, M. Andrieu, J.C. Palussière, J. Bolland, C. Delafoy and M. Pijolat. High temperature chromium volatilization from Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped UO<sub>2</sub> pellets in reducing atmospheres. Journal of Nuclear Materials 423, n° 1-3 (2012): 93-101

[**PIE07**] A. Pieragnoli. Influence de l'adjuvant de frittage Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sur l'homogénéisation de la répartition en plutonium au sein d'une pastille MOX hétérogène. Matériaux Céramiques et Traitements de Surface, Thèse de l'Université de Limoges, 2007

[**POV06**] E. Povoden, A. N. Grundy, L. J. Gauckler. Thermodynamic reassessment of the Cr–O system in the framework of solid oxide fuel cell (SOFC) research. Journal of Phase Equilibria and Diffusion 27, n°. 4 (2006): 353-362.

[**POU84**] J.L Pouchou, F. Pichoir. La recherche Aérospatiale, Publ. ONERA, 3, 167, (1984)

[**RAV05**] B. Ravel, M. Newville. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. Journal of Synchrotron radiation, vol. 12, (2005): 537-541

[**REH98**] J. J. Rehr, A. Ankudinov, S. I. Zabinsky. New developments in NEXAFS/EXAFS Theory. Catalysis Today, vol. 39, no. 4, p. 263-269, 1998.

[**RIG06**] C. Riglet-Martial. Proposition d'un modèle thermodynamique de solubilité du chrome dans le dioxyde d'uranium. Note technique CEA/DEN/DEC/SESC/LLCC n°06-010, 2006

[**RIG10**] C. Riglet-Martial. Thermodynamique du chrome dans le combustible UO<sub>2</sub> : Optimisation d'un modèle de solubilité. Note technique CEA/DEN/DEC/SESC/LLCC n°09-020, 2010

[**RIG13**] C. Riglet-Martial, P. Martin et al. « Thermodynamics of chromium in UO<sub>2</sub> fuel: A solubility model. Journal of Nuclear Materials, en cours de diffusion, 2013

[**RIE69**] H. M. Rietveld. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. J. Appl. Crystallogr., vol. 2, no. 2, (1969) : 65–71.

[**RUE01**] P. Ruello « Etude du changement de comportement du dioxyde d'uranium au voisinage de 1300K : propriétés électriques, optiques et structurales ». Sciences des Matériaux, Ecole Centrale des Arts et Manufactures « Ecole Centrale paris », 2001.

[**RUS60**] L.E. Russell, J.D.L. Harrison, and N.H. Brett. Perovskite-type compounds based on plutonium. Journal of Nuclear Materials 2, n°. 4 (1960): 310-320.

[**SAR70**] C. Sari, U. Benedict and H. Blank. « A study of the ternary system UO<sub>2</sub>-PuO<sub>2</sub>-Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ». Journal of Nuclear Materials 35, n°. 3 (1970): 267-277.

[**SAR86**] C. Sari. Grain growth kinetics in uranium-plutonium mixed oxides. *Journal of Nuclear Materials* 137, n° 2 (1986): 100-106.

[**SAU98**] N. Saunders, A. P. Miodownik. CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams): A Comprehensive Guide. Pergamon Materials Series, 1998.

[**SAM82**] S. Sampath, A. Chadha, D. M. Chackraburty. Thermal behaviour of co-precipitated mixtures of chromium(III) and uranium(VI). *Thermochimica Acta* 55, n° 2 (1982): 249-251.

[**SCH75**] F. Schmitz. Potentiel d'oxygène et structure de défauts de l'oxyde mixte (U, Pu)O<sub>2-x</sub>. *Journal of Nuclear Materials* 58, n° 3 (1975): 357-360.

[**SHA69**] R. D. Shannon, C. T. Prewitt. Effective ionic radii in oxides and fluorides. *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry* 25, n° 5 (1969): 925-946.

[**SHI99**] I. Shimizu. A stochastic model of grain size distribution during dynamic recrystallization. *Philosophical Magazine A* 79, n° 5 (1999): 1217-1231.

[**SPI98**] J. Spino, D. Baron, M. Coquerelle, A.D. Stalios. High burn-up rim structure: evidences that xenon-depletion, pore formation and grain subdivision start at different local burn-ups. *Journal of Nuclear Materials* 256 (1998): 189-196.

[**STA02**] M. Stan, T. J. Armstrong, D. P. Butt, T. C. Wallace, Y. S. Park, C. L. Haertling, T. Hartmann, R. J. Hanrahan. Stability of the Perovskite Compounds in the Ce-Ga-O and Pu-Ga-O Systems. *Journal of the American Ceramic Society* 85, n° 11 (2002): 2811-2816.

[**STO12**] G. Stoltz, V. Rivoirard, *Statistique mathématique en action*, édition Vuibert (2012) p.375

[**TAY90**] J. Taylor, A. Dinsdale. A thermodynamic assessment of Ni-O, Cr-O and Cr-Ni-O systems using the ionic liquid and compound energy model. *Zeitung Metallkunde* 81, n° 5 (1990): 354-366.

[**TET85**] R. Tetot, and P. Gerdanian. Thermodynamic test of defect formation energies calculated by simulation techniques for nonstoichiometric oxides. application to CeO<sub>2-x</sub>, UO<sub>2±x</sub>, TiO<sub>2-x</sub>, Mn<sub>1-x</sub>O, Fe<sub>1-x</sub>O. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 46, no. 10 (1985): 1131-1139.

[**TOK91**] N. Y. Toker, L. S. Darken, A. Muan. Equilibrium phase relations and thermodynamics of the Cr-O system in the temperature range of 1500 °C to 1825 °C. *Metallurgical Transactions B* 22, n° 2 (1991): 225-232

[**TOB06**] B. H. Toby, *R Factors in Rietveld Analysis: How Good Is Good Enough?* Powder Diffraction, vol. 21, no. 01, (2006): 67-70

[**TOP05**] TOPAS V3: General profile and structure analysis software for powder diffraction data, User's manual., Bruker AXS, Karlsruhe, Germany, 2005.

[**TRU13**] T. Truphemus. Etude des équilibres de phases en fonction de la température dans le système UO<sub>2</sub>-PuO<sub>2</sub>-Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour les céramiques nucléaires aux fortes teneurs en plutonium. Thèse de l'Université de Provence Aix-Marseille, (2013)

[**TUR93**] B. A. Turlach. Bandwidth Selection in Kernel Density Estimation: A Review, in CORE and Institut de Statistique (1993): 23-493

[**UFF13**] P. V. Uffelen, P. Botazzoli, L. Luzzi, S. Bremier, A. Schubert, P. Raison, R. Eloirdi, M.A. Barker. An experimental study of grain growth in mixed oxide samples with various microstructures and plutonium concentrations. Journal of Nuclear Materials 434, n° 1-3 (2013): 287-290

[**UNE00**] K. Une, M. Hirai, K. Nogita, T. Hosokawa, Y. Suzawa, S. Shimizu, Y. Etoh. Rim structure formation and high burnup fuel behavior of large-grained UO<sub>2</sub> fuels. Journal of nuclear materials 278, (2000) 54-63

[**VES09**] Mikhail S. Veshchunov. Modelling of Grain Growth Kinetics in Porous Ceramic Materials under Normal and Irradiation Conditions. Materials 2, n° 3 (septembre 10, 2009): 1252-1287.

[**VIV98**] C. Vivant-Duguay. Contribution à l'étude du fluage du dioxyde d'uranium : rôle des activateurs de croissance cristalline. Génie des Matériaux, Thèse de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 1998.

[**WAL96**] C. T. Walker, W. Goll, T. Matsumura. Effect of inhomogeneity on the level of fission gas and caesium release from OCOM MOX fuel during irradiation. Journal of nuclear materials 228 (1996) 8-17.

[**WAN60**] K.C. Wang, L. H. Dreger, V. V. Dadape, John L. Margrave. Sublimation of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at High Temperatures. Journal of the American Ceramic Society 43, n°. 10 (1960): 509-510.

[**WHI01**] R.J White, S.B Fisher, P.M.A Cook, R Stratton, C.T Walker, I.D Palmer. Measurement and analysis of fission gas release from BNFL's SBR MOX fuel. Journal of Nuclear Materials 288, n° 1 (2001): 43-56.

[**WIL63**] B. T. M. Willis. Positions of the Oxygen Atoms in UO<sub>2.13</sub>. Nature 197, n°. 4869 (1963): 755-756.

[**YOU05**] D. J Young, B. A Pint, B. A Pint. Chromium volatilization rates from Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> scales into flowing gases containing water vapor. Oxidation of metals 66, n°. 3/4 (2006): 137-153.

[**YOU82**] R. A. Young, E. Prince, and R. A. Sparks. Suggested guidelines for the publication of Rietveld analyses and pattern decomposition studies, Journal of Applied Crystallography, vol. 15, no. 3, (1982):357-359

[**ZHE06**] Y. G. Zheng et al. Model-based simulation of normal grain growth in a two-phase nanostructured system. Science and Technology of Advanced Materials 7, n° 8 (2006): 812-818

[**ZUC12**] W. Zucchini. Applied smoothing techniques, Part 1: Kernel Density Estimation. chapter of economic course of Temple University (2012)

## LISTE DES TABLEAUX

□ Tableau 1 : Données cristallographiques des composés du diagramme Pu-O dans la région Pu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -PuO <sub>2</sub> [GUE08].....	27
□ Tableau 2 : Rayons ioniques des espèces U, Pu, Am et O selon Shannon [SHAN69].....	29
□ Tableau 3: Modèle classique (PDM) de l'évolution de la concentration en défauts élémentaires en fonction de l'écart à la stœchiométrie [MAT87] .....	33
□ Tableau 4 : Relations schématiques entre les concentrations de clusters et l'existence de domaines de Pu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en fonction de l'abondance relative d'atomes de Pu à la valence +III [MAR88].....	38
□ Tableau 5 : Structure cristallographique des composés du diagramme binaire Cr-O.....	45
□ Tableau 6 : Composés stables des systèmes U-Cr-O et Pu-Cr-O identifiés dans la littérature.....	48
□ Tableau 7 : Températures caractéristiques d'un compact composé de PuO <sub>2</sub> +Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en proportions stœchiométriques. Vitesse de montée en température de 150°C/h .....	50
□ Tableau 8 : Position des atomes dans le composé PuCrO <sub>3</sub> [LEC10].....	50
□ Tableau 9 : Paramètres de la loi de solubilité du chrome en fonction du domaine du diagramme Cr-O [RIG13].....	58
□ Tableau 10: Composition élémentaire des précipités de PuCrO <sub>3</sub> en fonction des caractéristiques chimiques de départ et des conditions thermodynamiques de frittage .....	69
□ Tableau 11: Résultats de dosage de la quantité de chrome résiduel au sein de la microstructure de pastilles MOX hétérogènes contenant initialement 2000 ppm en Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	74
□ Tableau 12 : Conditions d'attaque thermique des oxydes mixtes à 11 et 27,5% Pu/(U+Pu) .....	84
□ Tableau 13 : Positions des seuils d'absorption (en énergie) des atomes sondés au sein de nos échantillons et des références. ....	96
□ Tableau 14 : teneurs massiques en impuretés présentes dans la poudre brute d'UO <sub>2</sub> et indiquées sur le bon de mise à disposition du lot TU2E01.....	99
□ Tableau 15 : teneurs massiques en impuretés présentes dans la poudre brute de PuO <sub>2</sub> et indiquées sur le bon de mise à disposition du lot M401 .....	100
□ Tableau 16 : Configuration du broyeur appliquée aux différents mélanges de poudre .....	105
□ Tableau 17 : Paramètres du cycle de broyage au cours de l'étape de micronisation.....	105
□ Tableau 18 : spécifications du mélange Ar-H <sub>2</sub> utilisé au LEFCA.....	108
□ Tableau 19 : Résumé des différents lots élaborés .....	110
□ Tableau 20 : densité hydrostatique des microstructures à 11 et 27,5 % Pu/(U+Pu) sans additif et frittées sous les 3 conditions thermodynamiques de frittage différentes.....	111
□ Tableau 21 : densité hydrostatique des microstructures à 11 et 27,5 % Pu/(U+Pu) dopées à 3000 ppm Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et frittées sous les 3 conditions thermodynamiques de frittage différentes.....	112

□ Tableau 22 : Stœchiométries en oxygène mesurées par analyses thermogravimétriques. Microstructures à 11 et 27,5 %Pu/(U+Pu) sans additif et dopées à 3000 ppm Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	112
□ Tableau 23 : Energie du seuil K d'absorption du chrome dans les différents composés de référence	122
□ Tableau 24 : Méthodologie d'ajustement des spectres des échantillons dopés à 3000 ppm Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	124
□ Tableau 25 : Analyse quantitative d'un précipité métallique présent au sein de l'oxyde mixte (U <sub>0,89</sub> Pu <sub>0,11</sub> )O <sub>2-x</sub> dopé à 3000 ppm Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et issu du frittage le plus réducteur (F1) .....	130
□ Tableau 26 : Analyse quantitative d'un précipité présent au sein de l'oxyde mixte (U <sub>0,89</sub> Pu <sub>0,11</sub> )O <sub>2-x</sub> dopé à 3000 ppm Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et issu du frittage intermédiaire (F2).....	131
□ Tableau 27 : Analyse quantitative d'un précipité présent au sein de l'oxyde mixte (U <sub>0,89</sub> Pu <sub>0,11</sub> )O <sub>2-x</sub> dopé à 3000 ppm Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et issu du frittage le plus oxydant (F3).....	133
□ Tableau 28 : Fractions de chrome solubilisé et précipité du fragment d'oxyde mixte (U <sub>0,89</sub> Pu <sub>0,11</sub> )O <sub>2-x</sub> dopé à 3000 ppm Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et issu des trois différents frittages .....	138
□ Tableau 29 : Analyse quantitative d'un précipité présent au sein de l'oxyde mixte (U <sub>0,725</sub> Pu <sub>0,275</sub> )O <sub>2-x</sub> dopé à 3000 ppm Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> issu du frittage le plus réducteur (F1).....	141
□ Tableau 30 : Analyse quantitative d'un précipité présent au sein de l'oxyde mixte (U <sub>0,725</sub> Pu <sub>0,275</sub> )O <sub>2-x</sub> dopé à 3000 ppm Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> issu du frittage intermédiaire (F2).....	142
□ Tableau 31 : Analyse quantitative d'un précipité présent au sein de l'oxyde mixte (U <sub>0,725</sub> Pu <sub>0,275</sub> )O <sub>2-x</sub> dopé à 3000 ppm Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> issu du frittage le plus oxydant (F3).....	143
□ Tableau 32 : Fractions molaires du chrome solubilisé et précipité au sein de l'oxyde mixte (U <sub>0,725</sub> Pu <sub>0,275</sub> )O <sub>2-x</sub> dopé à 3000 ppm Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et issu des trois différents frittages .....	147
□ Tableau 33 : Analyses quantitatives de précipités au sein de la microstructure des échantillons de PuO <sub>2-x</sub> issu du frittage le plus réducteur F1 (5 points) et du plus oxydant F3 (2 points) .....	150
□ Tableau 34 : Bilan de la composition élémentaire des précipités au sein du système (U <sub>1-y</sub> Pu <sub>y</sub> )O <sub>2-x</sub> avec y=0,11 ; 0,275 et 1 en fonction des conditions thermodynamiques de frittage mises en œuvre.....	152
□ Tableau 35 : Position de la raie blanche et du point d'inflexion des spectres XANES présentés Figure 104	154
□ Tableau 36 : Teneurs moyennes des éléments de la matrice de l'oxyde mixte (U <sub>0,89</sub> Pu <sub>0,11</sub> )O <sub>2-x</sub> présenté Figure 105. Nombre de mesures ponctuelles : 94, 74 et 79 à l'issue des frittages F1, F2 et F3 respectivement .....	157
□ Tableau 37 : Teneurs moyennes des éléments de la matrice de l'oxyde mixte (U <sub>0,725</sub> Pu <sub>0,275</sub> )O <sub>2-x</sub> présenté Figure 106. Nombre de mesures ponctuelles : 64, 41 et 39 à l'issue des frittages F1, F2 et F3 respectivement .....	158
□ Tableau 38 : Teneurs moyennes en éléments de la matrice du dioxyde de plutonium PuO <sub>2-x</sub> présenté Figure 107. Nombre de mesures ponctuelles : 100 mesures à l'issue du frittage le plus réducteur (F1) et le plus oxydant (F3).....	159
□ Tableau 39 : Position des atomes dans la structure spinelle MgCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> [JUH08].....	166

□ Tableau 40 : Données numériques obtenues lors de l'affinement du spectre EXAFS du Cr solubilisé dans (U,Pu)O <sub>2</sub> .....	167
□ Tableau 41 : Données expérimentales de solubilité du chrome dans l'oxyde mixte (U <sub>1-y</sub> Pu <sub>y</sub> )O <sub>2-x</sub> .....	169
□ Tableau 42 : Valeurs limites à 1720 °C, des domaines de stabilité des phases Cr et PuCrO <sub>3</sub> en fonction de la teneur en plutonium .....	179
□ Tableau 43 : Valeurs limites à 1720 °C, des domaines de stabilité des phases PuCrO <sub>3</sub> et Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , en fonction de la teneur en plutonium .....	179
□ Tableau 44 : Paramètres des asymptotes de solubilité molaire du chrome en fonction de la pression partielle d'oxygène dans l'oxyde mixte (U <sub>0,89</sub> Pu <sub>0,11</sub> )O <sub>2</sub> pour T = 1720 ± 20°C .....	180
□ Tableau 45 : Paramètres des asymptotes de solubilité molaire du chrome en fonction de la pression partielle d'oxygène dans l'oxyde mixte (U <sub>0,725</sub> Pu <sub>0,275</sub> )O <sub>2</sub> pour T = 1720°C .....	181
□ Tableau 46 : Paramètres des asymptotes de solubilité molaire du chrome en fonction de la pression partielle d'oxygène dans le dioxyde de plutonium pour T = 1720 ± 20°C .....	182
□ Tableau 47 : Résultats de l'affinement par la méthode de Rietveld des échantillons à 11%Pu/(U+Pu) sans additif .....	194
□ Tableau 48 : Stœchiométrie en oxygène des échantillons de référence à 11 %Pu/(U+Pu) déduites des analyses de Diffraction des Rayons X et comparées à celles mesurées par analyses thermogravimétriques .....	195
□ Tableau 49 : Résultats de l'affinement par la méthode de Pawley de la microstructure à 11 % Pu/(U+Pu), dopée à 3000 ppm en Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , à l'issue des trois différents frittage .....	203
□ Tableau 50 : Position du point d'inflexion et de la raie blanche des spectres XANES présentés Figure 137	205
□ Tableau 51 : Facteur R et $\chi^2$ des combinaisons linéaires de la Figure 139 .....	206
□ Tableau 52 : Fractions molaires de U(+IV), U(+V), Pu(+III) et Pu(+IV) et stœchiométrie en oxygène déduite des valeurs obtenues pour l'oxyde mixte (U <sub>0,89</sub> Pu <sub>0,11</sub> )O <sub>2-x</sub> dopé à 3000 ppm en Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et issu des trois différents frittages .....	206
□ Tableau 53 : Stœchiométrie en oxygène de l'oxyde mixte (U <sub>0,89</sub> Pu <sub>0,11</sub> )O <sub>2-x</sub> dopé à 3000 ppm en Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mesurée par analyse thermogravimétrique, par SAX et déduite de la mesure du paramètre cristallin	207
□ Tableau 54 : Caractéristiques des distributions de niveaux de gris et de teneur en Pu de l'oxyde mixte à 11% Pu/(U+Pu) sans additif issu du frittage le plus réducteur (F1) et du frittage le plus oxydant (F3)	214
□ Tableau 55 : Caractéristiques des distributions de niveaux et de teneur Pu de l'oxyde mixte (U <sub>0,89</sub> Pu <sub>0,11</sub> )O <sub>2-x</sub> dopé à 3000 ppm Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , issu du frittage le plus réducteur (F1) et du frittage le plus oxydant (F3).....	217
□ Tableau 56 : Caractéristiques cristallographiques déterminées par l'ajustement des spectres EXAFS collectés aux seuils UL <sub>III</sub> et PuL <sub>III</sub> de l'oxyde mixte (U <sub>0,89</sub> Pu <sub>0,11</sub> )O <sub>2-x</sub> dopé à 3000 ppm en Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et issu du frittage le plus réducteur ( $\sigma^2$ : facteur de Debye-Waller) .....	223

□ Tableau 57 : Taille moyenne de grain des microstructures de référence issues du frittage le plus oxydant (F3).....	226
□ Tableau 58 : Taille moyenne de grains (DCE) de l'oxyde mixte $(U_{0,89}Pu_{0,11})O_{2-x}$ dopé à 3000 ppm en $Cr_2O_3$ et issu de 3 conditions thermodynamiques différentes de frittage .....	229
□ Tableau 59 : Tailles moyennes de grains de l'oxyde mixte $(U_{0,725}Pu_{0,275})O_{2-x}$ dopé à 3000 ppm en $Cr_2O_3$ pour les 3 conditions thermodynamiques différentes de frittage .....	231
□ Tableau 60 : Sous-populations de taille de grain permettant de décrire les distributions de taille de grains de l'oxyde mixte à 11% Pu/(U+Pu) dans les conditions favorisant l'interdiffusion U-Pu. $\mu$ et $\sigma$ sont calculés à partir de la moyenne et de l'écart type de la distribution des tailles de grains (§5.1)....	234
□ Tableau 61 : Taille moyenne des grains en fonction de la composition élémentaire des précipités et de leur fraction molaire relative .....	238
□ Tableau 62 : Composition élémentaire des précipités au sein du système $(U_{1-y}Pu_y)O_{2-x}$ avec $y = 0,11 ; 0,275$ en fonction des conditions thermodynamiques de frittage mises en œuvre .....	240
□ Tableau 63 : Récapitulatif de la solubilité du Cr dans $(U,Pu)O_2$ pour les conditions de formation du précipité $PuCrO_3$ .....	243
□ Tableau 64 : Valeurs limites à 1720°C du domaine de stabilité de la phase $PuCrO_3$ pour une teneur molaire en Pu de 11% .....	244

## Liste des figures

- Figure 1 : Diagramme synoptique du procédé de fabrication COCA ..... 18
- Figure 2 : Diagramme synoptique du procédé de fabrication MELOX PROCESS, appelé également MIMAS (MIcronization of MASTer blend) ..... 19
- Figure 3 : Etapes finales du procédé de fabrication des pastilles de combustible MOX [LARI2] ..... 20
- Figure 4 : Cartographies semi-quantitatives de l'élément plutonium au sein de la microstructure de pastilles MOX issues (a) du procédé MIMAS (b) du procédé SBR. La teneur en plutonium est de 9 % pour le procédé MIMAS et de 3,7 % pour le procédé SBR [UFF13] ..... 20
- Figure 5 : Image optique de la structure HBS au sein d'amas plutonifères, à gauche : apparition d'une porosité importante. Image MEB d'une fracture à droite : les grains initiaux ont été remplacés par des grains submicroniques et des bulles de gaz de fission se sont formées [BAR12] ..... 22
- Figure 6 : Représentation schématique du comportement des gaz de fission lors de l'irradiation du combustible [FRA10] ..... 23
- Figure 7 : Cartographies de l'élément Pu dans un MOX hétérogène à 7,7% Pu/(U+Pu) (a) sans ajout de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b) avec 1450 ppm Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [AUF06.a] ..... 25
- Figure 8 : Diagramme de phases du système U-O dans la région UO<sub>2</sub>-U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> [GUE12] ..... 26
- Figure 9 : Diagramme de phases du système Pu-O dans la région Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PuO<sub>2</sub> [GOT11] ..... 27
- Figure 10 : Diagramme ternaire U-Pu-O à 25°C et pression atmosphérique [SAR70] et extrait de [GUE12] ..... 28
- Figure 11 : La structure de l'oxyde mixte (U<sub>1-y</sub>Pu<sub>y</sub>)O<sub>2±x</sub>. (a) Structure cfc du sous-réseau cationique à la composition nominale. (b) Sous-réseau anionique montrant les sites cationiques de coordinance cubique, les sites anioniques de coordinance tétraédrique et les sites interstitiels de coordinance cubique ..... 28
- Figure 12 : Potentiel d'oxygène du système (U<sub>1-y</sub>Pu<sub>y</sub>)O<sub>2±x</sub> à différentes teneurs Pu en fonction du ratio O/M. Valeurs obtenues à partir du programme de calcul d'équilibre thermochimique SAGE en utilisant une base de données établie à partir du modèle des solutions solides sub-régulières de Lindemer et Besmann ..... 31
- Figure 13 : Evolution de la concentration en défauts ponctuels dans le système (U,Pu)O<sub>2±x</sub> en fonction de l'écart à la stœchiométrie pour une température de 1700°C [DUB03b]. Les courbes sont obtenues à partir du modèle (PDM) de Matzke [MAT87] ..... 34
- Figure 14 : Représentation (a) du cluster de défauts oxygène de Willis (2 :2 :2) et (b) de sa relaxation énergétiquement plus stable V-3O'' [GEN08a] ..... 36
- Figure 15 : Représentation du cuboctaèdre (COT-v) U<sub>6</sub>O<sub>12</sub> [GEN08b] En noir les atomes d'uranium, en rouge les atomes d'oxygène. Le cube rouge indique les positions théoriques des ions oxydes ..... 37
- Figure 16 : Cartographies WDS de l'élément Pu à l'interface d'un couple UO<sub>2</sub>-PuO<sub>2</sub> issu de frittages sous différentes atmosphères [MEN95] ..... 39

- Figure 17 : (a) Coefficient d'interdiffusion global ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) pour le système  $\text{UO}_{2\pm x}\text{-PuO}_{2-x}$  polycristallin à  $1600^\circ\text{C}$  en fonction du potentiel d'oxygène [MAT86] comparé aux valeurs obtenues sur couples de monocristaux (b). Coefficient d'interdiffusion global ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) pour le système  $\text{UO}_{2\pm}(\text{U}_{1-y}\text{Pu}_y)\text{O}_{2-x}$  polycristallin à  $1500^\circ\text{C}$  en fonction du potentiel d'oxygène [GLA82]..... 41
- Figure 18 : Coefficients d'interdiffusion volumique calculés par la méthode d'Oishi et Ichimura pour les matrices  $\text{UO}_2$  présentant de faibles concentrations en Pu,  $(\text{U}_{0,8}\text{Pu}_{0,2})\text{O}_{2-x}$  et  $\text{PuO}_{2-x}$  présentant de faibles concentrations en U à différentes températures et en fonction du potentiel d'oxygène [MAT87]42
- Figure 19 : Coefficient d'interdiffusion intergranulaire ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) calculé par la méthode d'Oishi et Ichimura, à partir de couples de pastilles pré-densifiées, à différentes températures et en fonction du potentiel d'oxygène [MAT87] ..... 43
- Figure 20 : Diagramme de phases et d'Ellingham du système Cr-O ..... 46
- Figure 21 : Suivi (a) du retrait relatif linéaire et (b) de la vitesse linéaire de retrait d'une pastille de  $\text{PuO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3$  sous différentes atmosphères [PIE07] ..... 49
- Figure 22 : Représentation cristallographique de la structure pérovskite du composé  $\text{PuCrO}_3$  [PIE07]51
- Figure 23 : Taille moyenne de grains  $\text{UO}_2$  sous différentes conditions de frittage [BOU92] ..... 53
- Figure 24 : Spectres XANES acquis sur des échantillons frittés dans des conditions de température et pression correspondant à différents domaines de stabilité dans le diagramme Cr-O [FRA10] ..... 55
- Figure 25 : Transformée de Fourier du spectre EXAFS pour  $3 \leq k \leq 12 \text{ \AA}^{-1}$  et affinement du spectre [FRA10]..... 56
- Figure 26 : Variations en fonction de la température et de la pression partielle d'oxygène, de la solubilité du chrome dans  $\text{UO}_2$  dans les domaines où les phases  $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ ,  $\text{CrO}(\text{l})$ , et  $\text{Cr}(\text{s})$  sont stables [RIG10], [RIG13] ..... 58
- Figure 27 : Evolution de la taille de grains en fonction de la teneur en sesquioxyde de chrome et de la température du palier de frittage pour des pastilles de type homogène à 11%  $\text{PuO}_2$  ..... 62
- Figure 28 : Evolution de la taille moyenne de grains en fonction de la teneur en  $\text{PuO}_2$  pour un ajout de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  à hauteur de 2000 ppm [DUB03a]..... 63
- Figure 29 : Observations de coupes de pastilles frittées à  $1700^\circ\text{C}$  sous  $\text{Ar-5\%H}_2$  humidifié à 850 vpm et contenant 2000 ppm de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (a) pastille de type homogène à 11%  $\text{PuO}_2$  présentant des précipités de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et des précipités issus d'une éventuelle phase liquide (b) pastille de  $\text{PuO}_2$  présentant des précipités de  $\text{PuCrO}_3$  [DUB03a] ..... 64
- Figure 30 : Evolution de la fraction surfacique occupée par classe de teneur Pu dans une pastille MOX de type hétérogène, fabriquée en laboratoire, à 11%  $\text{Pu}/(\text{U}+\text{Pu})$  et contenant 2000 ppm de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (frittées à  $1700^\circ\text{C}$ , 4h sous  $\text{Ar-H}_2(5\%)$  humidifié à 850 vpm) [DUB03b]..... 65
- Figure 31 : Mécanismes d'interdiffusion U-Pu en présence de chrome dans une pastille MOX de rapport  $\text{Pu}/(\text{U}+\text{Pu}) = 27,5 \%$  frittée sous atmosphère  $\text{Ar} + 5\% \text{H}_2$  humidifiée à 850 vpm  $\text{H}_2\text{O}$  [PIE07]66
- Figure 32 : Observations optiques après attaque spécifique des grains  $\text{UO}_2$  des amas de phase uranifère au sein de la microstructure de pastilles MOX hétérogènes frittées 4h à  $1700^\circ\text{C}$  sous  $\text{Ar} + 5\% \text{H}_2$

humidifié à 850 vpm (a) sans ajout de Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (b) avec 2000 ppm de Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> introduits au cours de l'étape de dilution [PIE07] .....	67
□ Figure 33 : Distribution log-normale de la taille des grains de la phase de composition (U,Pu)O <sub>2</sub> en fonction de la durée et de la température de maintien isotherme. Echantillons à 11% Pu/(U+Pu) avec/sans 2000 ppm de Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> introduit dans UO <sub>2</sub> de dilution et frittés sous Ar + 5% H <sub>2</sub> humidifié à 850 vpm [PIE07] .....	68
□ Figure 34 : Cliché optique et cartographies X de l'élément Pu montrant la taille et la localisation des précipités PuCrO <sub>3</sub> après frittage sous Ar+ 5% H <sub>2</sub> humidifié à 850 vpm (a) après maintien isotherme 4 heures à 1700°C (b) après maintien isotherme 50 h à 1700°C [PIE07]. .....	68
□ Figure 35 : Homogénéisation de la répartition du plutonium en présence de chrome [PIE07] .....	71
□ Figure 36 : Evolution de la concentration en Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> résiduelle mesurée par ICP-MS en fonction de la teneur initiale [CEC05] .....	75
□ Figure 37 : Exemple de boîtes-à-gants à l'INB 123, assurant la première barrière de confinement de la matière .....	79
□ Figure 38 : Photos (a) du mélangeur à turbine et (b) du broyeur à boulets .....	81
□ Figure 39: synoptique de pressage pour un mélange de poudre UO <sub>2</sub> -PuO <sub>2</sub> .....	81
□ Figure 40 : Positionnement des pastilles crues au sein du four de frittage INSTRON® .....	82
□ Figure 41 : Obtention du réseau de joints de grains à partir d'une image obtenue par microscopie optique sur une pastille de (U <sub>0,89</sub> Pu <sub>0,11</sub> )O <sub>2</sub> ayant subi une attaque thermique : (a) image initiale de la microstructure, (b) réseau de joints de grains après décalquage manuel .....	85
□ Figure 42 : Schéma de principe du spectromètre à dispersion en longueur d'onde .....	87
□ Figure 43 : (a) Diffractomètre Siemens D5000 situé hors boîte-à-gants, (b) Diffractomètre BRUKER D8 Advance implanté en boîte-à-gants .....	89
□ Figure 44 : Mise en évidence du phénomène d'oxydation de la poudre de « PuO <sub>2-x</sub> », à température ambiante et conservée en boîte-à-gants .....	90
□ Figure 45 : exemple de spectre d'absorption des rayons X obtenu au seuil L <sub>III</sub> du Pu .....	92
□ Figure 46 : Description du porte-échantillon conçu pour accueillir un fragment de pastille contenant du plutonium et dédié à l'analyse au seuil K du chrome : (a) première barrière de confinement, (b) double barrière de confinement .....	94
□ Figure 47 : Macrographie optique d'un fragment de pastille dédié à l'analyse en fluorescence du seuil K du Cr. Ce fragment est un quart de disque de pastille d'épaisseur ~ 1 mm préalablement poli .....	95
□ Figure 48 : Positionnement du porte échantillon à 45° du faisceau incident pour une détection en mode fluorescence .....	96
□ Figure 49 : Porte-échantillon recouvert de feuilles de plomb en raison de la perturbation du signal SAX au seuil K du chrome, due à la présence de traces de chrome au sein du porte échantillon en acier AISI 304L .....	97

- Figure 50 : Spectre XANES (non moyenné et donc bruité) au seuil K du Cr sur un échantillon de  $\text{PuO}_{2-x}$  dopé à 3000 ppm en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Mise en évidence de la contribution du Cr(s) présent dans le porte échantillon en acier inoxydable AISI 304L ..... 97
- Figure 51 : Observation en microscopie électronique à balayage (MEB) des agglomérats d' $\text{UO}_2$  et distribution granulométrique en volume de la poudre ..... 99
- Figure 52 : Observation MEB des agglomérats de  $\text{PuO}_2$  issu de la filière graphite-gaz et distribution granulométrique en volume de la poudre ..... 100
- Figure 53 : Observations MEB des particules de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et distribution granulométrique en volume de la poudre 102
- Figure 54 : Synthèse du procédé de fabrication mise en œuvre pour les oxydes mixtes  $(\text{U}_{1-y}\text{Pu}_y)\text{O}_{2-x}$  dopés à hauteur de 3000 ppm en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Les références, fabriquées sans additif subissent également l'étape de mélange énergétique ..... 104
- Figure 55 : Cycle thermique de frittage mis en œuvre pour les oxydes mixtes  $(\text{U}_{1-y}\text{Pu}_y)\text{O}_{2-x}$  de référence et dopés à hauteur de 3000 ppm en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ..... 106
- Figure 56 : Positionnement des conditions thermodynamiques de maintien isotherme sur le diagramme Cr-O en fonction de la température et du potentiel d'oxygène. Diagramme d'Ellingham Cr-O extrait de [RIG10] ..... 107
- Figure 57 : schéma du système d'humidification du gaz de frittage sur le four PROMETEE ..... 108
- Figure 58 : évolution du potentiel d'oxygène en fonction de la température lors de l'utilisation du mélange Ar/ $\text{H}_2$  humidifié à la hauteur de 850 ppm. Les impuretés (5 vpm  $\text{O}_2$  + 5 vpm  $\text{H}_2\text{O}$ ) ont été prises en compte mais peuvent être négligées. Les valeurs expérimentales de potentiel d'oxygène se situent entre les deux droites en pointillé ..... 109
- Figure 59 : Macrographies optiques des pastilles à 11 et 27,5 % Pu/(U+Pu) sans additif issues des frittages F1 (1720°C, - 445 kJ.mol<sup>-1</sup>), F2 (1710°C, - 401 kJ.mol<sup>-1</sup>) et F3 (1720°C, - 370 kJ.mol<sup>-1</sup>).... 113
- Figure 60 : Macrographies optiques des pastilles à 11 et 27,5 % Pu/(U+Pu) dopées à 3000 ppm en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  issues des frittages F1 (1720°C, - 442 kJ.mol<sup>-1</sup>), F2 (1710°C, - 411 kJ.mol<sup>-1</sup>) et F3 (1720°C, - 366 kJ.mol<sup>-1</sup>) ..... 114
- Figure 61 : Micrographie après attaque thermique, en périphérie d'une pastille dopée  $(\text{U}_{0,89}\text{Pu}_{0,11})\text{O}_2$  à 3000 ppm en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  : présence d'une « couronne », représentée par la flèche rouge, au sein de laquelle les grains sont de taille moyenne inférieure à celle du cœur de la pastille ..... 115
- Figure 62 : Micrographie MEB d'un précipité observé en périphérie d'une porosité au sein de la microstructure d'un oxyde mixte à 27,5 % Pu..... 118
- Figure 63 : Macrographie optique d'un fragment de pastille dédié à l'analyse en fluorescence au seuil K du Cr..... 119
- Figure 64 : Spectres XANES au seuil K du chrome (a) et leurs dérivées (b) collectés sur des composés de référence dont le chrome est au degré d'oxydation 0, +II et +III ..... 120
- Figure 65 : Spectres XANES au seuil K du chrome (a) et leurs dérivées (b) collectés sur des références dont le chrome est au degré +III dans différents environnements octaédriques ..... 122

- Figure 66 : Oscillations EXAFS (haut) et leurs transformées de Fourier (bas) des composés de référence Cr métal, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PuCrO<sub>3</sub> et Cr<sup>+III</sup> solubilisé dans UO<sub>2</sub>. Bornes de la transformée de Fourier 3,5 Å<sup>-1</sup> ≤ k ≤ 11 Å<sup>-1</sup> ..... 123
- Figure 67 : Micrographie optique montrant la répartition non homogène des précipités ..... 124
- Figure 68 : Profils de concentration des éléments Cr, Pu, O, U et Am selon la direction représentée sur la cartographie X des éléments Pu et Cr. Microstructure de PuO<sub>2-x</sub> ..... 125
- Figure 69 : (—) Profil de solubilité du chrome dans un échantillon de « PuO<sub>2-x</sub> ». Le trait plein (—) représente la valeur moyenne de solubilité et les lignes en traits discontinus (····) représentent l'écart-type de la valeur de solubilité ..... 126
- Figure 70 : conditions thermodynamiques de palier isotherme positionnées sur le diagramme Cr-O et mises en œuvre pour les oxydes mixtes (U<sub>1-y</sub>Pu<sub>y</sub>)O<sub>2-x</sub> avec y = 0,11 ; 0,275 et 1 dopés à 3000 ppm Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 127
- Figure 71 : Mise en évidence de la présence de précipités au sein de l'oxyde mixte (U<sub>0,89</sub>Pu<sub>0,11</sub>)O<sub>2-x</sub> résultant du frittage le plus réducteur F1. Micrographies de surfaces polies (a) optique (b) MEB en mode électrons secondaires ..... 129
- Figure 72 : Mise en évidence de la présence de précipités au sein de l'oxyde mixte (U<sub>0,89</sub>Pu<sub>0,11</sub>)O<sub>2-x</sub> résultant du frittage intermédiaire F2. Micrographies de surfaces polies (a) optique (b) MEB en mode électrons secondaires ..... 129
- Figure 73 : Mise en évidence de la présence de précipités fins au sein de l'oxyde mixte (U<sub>0,89</sub>Pu<sub>0,11</sub>)O<sub>2-x</sub> résultant du frittage le plus oxydant F3. Micrographies de surfaces polies (a) optique (b) MEB en mode électrons secondaires ..... 129
- Figure 74 : Cartographies X de 256 x 256 μm<sup>2</sup>, des éléments Cr, O, Pu et U, acquises au cœur de l'échantillon de (U<sub>0,89</sub>Pu<sub>0,11</sub>)O<sub>2-x</sub> issu du frittage le plus réducteur (F1). Composition élémentaire des précipités ○ : Pu + Cr + O, ● : Cr ..... 130
- Figure 75 : Cartographies X de surface 256 x 256 μm<sup>2</sup>, des éléments Cr, O, Pu et U, acquises au cœur de l'échantillon de (U<sub>0,89</sub>Pu<sub>0,11</sub>)O<sub>2-x</sub> résultant du frittage intermédiaire F2. Composition élémentaire des précipités ○ : Pu + Cr + O, ● : Cr + O ..... 131
- Figure 76 : Diagramme de stabilité des phases du système Fe-Cr-O obtenu pour Fe/(Fe+Cr) = 0,05 avec le logiciel FactSage (version 6.2) en utilisant les bases de données SGPS-SGTE et ELEM Factsage elements, tout en intégrant la phase CrO(l). Les solutions solides ne sont cependant pas intégrées dans les bases de données utilisées mais uniquement les composés définis ..... 132
- Figure 77 : Cartographies X de surface 256 x 256 μm<sup>2</sup>, des éléments Cr, O, Pu et U, acquises au cœur de l'échantillon de (U<sub>0,89</sub>Pu<sub>0,11</sub>)O<sub>2-x</sub> résultant du frittage le plus oxydant (F3). Composition élémentaire des précipités ○ : Cr + O ..... 133
- Figure 78 : Comparaison des Spectres XANES (a) et de leurs dérivées (b) collectés sur l'oxyde mixte (U<sub>0,89</sub>Pu<sub>0,11</sub>)O<sub>2-x</sub> dopé à 3000 ppm Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> issu du frittage le plus réducteur (F1) et le Cr métallique ... 134
- Figure 79 : Oscillations EXAFS (a) et leurs transformées de Fourier pour 3,5 ≤ k ≤ 11 Å<sup>-1</sup> (b) collectées sur l'oxyde mixte (U<sub>0,89</sub>Pu<sub>0,11</sub>)O<sub>2-x</sub> dopé à 3000 ppm Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> issu du frittage le plus réducteur (F1) et de la référence de Cr métallique ..... 134

- Figure 80 : Comparaison des spectres XANES (a) et de leurs dérivées (b) collectés sur l'oxyde mixte  $(U_{0,89}Pu_{0,11})O_{2-x}$  dopé à 3000 ppm  $Cr_2O_3$  issu du frittage intermédiaire (F2) et les composés  $Cr_2O_3$  et  $FeCr_2O_4$  ..... 135
- Figure 81 : Oscillations EXAFS (a) et leurs transformées de Fourier pour  $3,5 \leq k \leq 8,5 \text{ \AA}^{-1}$  (b) collectées sur l'oxyde mixte  $(U_{0,89}Pu_{0,11})O_{2-x}$  dopé à 3000 ppm  $Cr_2O_3$  issu du frittage intermédiaire (F2) et du Cr solubilisé dans  $(U,Pu)O_2$  présenté § 4.2.2..... 136
- Figure 82 : Comparaison des spectre XANES (a) et de leurs dérivées (b) collectés sur l'oxyde mixte  $(U_{0,89}Pu_{0,11})O_{2-x}$  dopé à 3000 ppm  $Cr_2O_3$  issu du frittage le plus oxydant (F3) et le composé  $Cr_2O_3$ ... 136
- Figure 83 : Oscillations EXAFS (a) et leurs transformées de Fourier pour  $3,5 \leq k \leq 11 \text{ \AA}^{-1}$  (b) collectées sur l'oxyde mixte  $(U_{0,89}Pu_{0,11})O_{2-x}$  dopé à 3000 ppm  $Cr_2O_3$  issu du frittage le plus oxydant (F3) et de la référence de  $Cr_2O_3$ ..... 137
- Figure 84 : Combinaisons linéaires des spectres de référence et du chrome solubilisé dans  $(U,Pu)O_2$ , permettant d'ajuster les spectres des échantillons saturés en chrome ..... 138
- Figure 85 : Micrographie optique de surface polie de l'oxyde mixte  $(U_{0,725}Pu_{0,275})O_{2-x}$  résultant du frittage F1 ( $1720^\circ C$ ,  $- 442 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) : mise en évidence de la présence de précipités d'aspect clair (cercles rouges) et brillant (cercles pointillés verts) ..... 140
- Figure 86 : Micrographie optique de surface polie de l'oxyde mixte  $(U_{0,725}Pu_{0,275})O_{2-x}$  résultant du frittage F2 ( $1710^\circ C$ ,  $- 411 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) : mise en évidence de la présence de précipités d'aspect clair (cercles rouges) ..... 140
- Figure 87 : Micrographie optique de surface polie de l'oxyde mixte  $(U_{0,725}Pu_{0,275})O_{2-x}$  résultant du frittage F3 ( $1720^\circ C$ ,  $- 366 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) : mise en évidence de la présence de précipités d'aspect clair (cercles bleus) ..... 140
- Figure 88 : Cartographies X de surface  $256 \times 256 \text{ \mu m}^2$ , des éléments Cr, O, Pu et U, acquises au cœur de la microstructure de l'échantillon de  $(U_{0,725}Pu_{0,275})O_{2-x}$  résultant du frittage le plus réducteur F1. Composition élémentaire des précipités  $\bigcirc$  : Pu + Cr + O ..... 141
- Figure 89 : Cartographies X de surface  $256 \times 256 \text{ \mu m}^2$ , des éléments Cr, O, Pu et U, acquises au cœur de l'échantillon de  $(U_{0,725}Pu_{0,275})O_{2-x}$  résultant du frittage intermédiaire F2. Composition élémentaire des précipités  $\bigcirc$  : Pu + Cr + O. Les cercles blancs sur la cartographie de l'oxygène indiquent la présence de pollution de surface due à l'étape de décontamination surfacique de l'échantillon ..... 142
- Figure 90 : Cartographies X de surface  $256 \times 256 \text{ \mu m}^2$ , des éléments Cr, O, Pu et U, acquises au cœur de l'échantillon de  $(U_{0,725}Pu_{0,275})O_{2-x}$  résultant du frittage le plus oxydant F3. Composition élémentaire des précipités  $\bigcirc$  : Cr + O ..... 143
- Figure 91 : Comparaison des Spectres XANES (a) et de leurs dérivées (b) collectés sur l'oxyde mixte  $(U_{0,725}Pu_{0,275})O_{2-x}$  dopé à 3000 ppm  $Cr_2O_3$  issu du frittage le plus réducteur (F1) et les composés Cr et  $PuCrO_3$  ..... 144
- Figure 92 : Oscillations EXAFS (a) et leurs transformées de Fourier pour  $3,5 \leq k \leq 11 \text{ \AA}^{-1}$  (b) collectées sur l'oxyde mixte  $(U_{0,725}Pu_{0,275})O_{2-x}$  dopé à 3000 ppm  $Cr_2O_3$  issu du frittage le plus réducteur (F1) et des références Cr(s) et  $PuCrO_3$  ..... 144

- Figure 93 : Comparaison des spectres XANES (a) et de leurs dérivées (b) collectés sur l'oxyde mixte  $(U_{0,725}Pu_{0,275})O_{2-x}$  dopé à 3000 ppm  $Cr_2O_3$  issu du frittage intermédiaire (F2) et le composé  $PuCrO_3$  145
- Figure 94 : Oscillations EXAFS (a) et leurs transformées de Fourier pour  $3,5 \leq k \leq 11 \text{ \AA}^{-1}$  (b) collectées sur l'oxyde mixte  $(U_{0,725}Pu_{0,275})O_{2-x}$  dopé à 3000 ppm  $Cr_2O_3$  issu du frittage intermédiaire (F2) et de la référence de  $PuCrO_3$ ..... 145
- Figure 95 : Comparaison des spectres XANES (a) et de leurs dérivées (b) collectés sur l'oxyde mixte  $(U_{0,725}Pu_{0,275})O_{2-x}$  dopé à 3000 ppm  $Cr_2O_3$  issu du frittage le plus oxydant (F3) et le composé  $Cr_2O_3$  146
- Figure 96 : Oscillations EXAFS (a) et leurs transformées de Fourier pour  $3,5 \leq k \leq 11 \text{ \AA}^{-1}$  (b) collectées sur l'oxyde mixte  $(U_{0,89}Pu_{0,11})O_{2-x}$  dopé à 3000 ppm  $Cr_2O_3$  issu du frittage le plus oxydant (F3) et de la référence de  $Cr_2O_3$ ..... 146
- Figure 97 : Combinaisons linéaires des spectres de référence et du chrome solubilisé dans  $(U,Pu)O_2$ , permettant d'ajuster les spectres des échantillons saturés en chrome ..... 147
- Figure 98 : Mise en évidence de la présence de précipités au sein de la microstructure du dioxyde de plutonium issue du frittage le plus réducteur (F1). Micrographie de surfaces polies (a) optique (b) MEB en mode électrons secondaires ..... 148
- Figure 99 : Cartographies X de surface  $256 \times 256 \mu m^2$ , des éléments Cr, Pu et O, acquises au sein de l'échantillon de «  $PuO_{2-x}$  » résultant du frittage la plus réducteur F1. Composition élémentaire des précipités  $\bullet$  : Pu + Cr + O,  $\circ$  : Cr..... 149
- Figure 100 : Cartographies X de surface  $256 \times 256 \mu m^2$ , des éléments Cr, Pu et O, acquises au sein de l'échantillon de «  $PuO_{2-x}$  » résultant du frittage la plus oxydant (F3). Composition élémentaire des précipités  $\bullet$  : Pu + Cr + O..... 149
- Figure 101 : Comparaison des spectres XANES (a) et de leurs dérivées (b) collectés sur le  $PuO_{2-x}$  dopé à 3000 ppm  $Cr_2O_3$  issu du frittage le plus oxydant (F3) et le composé de référence  $PuCrO_3$  ..... 151
- Figure 102 : Oscillations EXAFS (a) et leurs transformées de Fourier pour  $3,5 \leq k \leq 11 \text{ \AA}^{-1}$  (b) collectées sur le  $PuO_{2-x}$  issu du frittage le plus oxydant (F3) et de la référence de  $PuCrO_3$ ..... 151
- Figure 103 : conditions thermodynamiques de frittage positionnées sur le diagramme Cr-O et mises en œuvre pour les oxydes mixtes  $(U_{1-y}Pu_y)O_{2-x}$  dopés à 3000 ppm  $Cr_2O_3$ ..... 152
- Figure 104 : Spectres XANES au seuil Am des échantillons de «  $PuO_{2-x}$  » dopés à 3000 ppm  $Cr_2O_3$  et issus des frittages F3 et F2 ainsi que de la référence en Am(+III) ..... 154
- Figure 105 : Profils de concentration des éléments Cr et U de la matrice  $(U_{0,89}Pu_{0,11})O_{2-x}$  issue des frittages (—) F1 :  $1720^\circ C$ , - 442  $kJ.mol^{-1}$ ; (—) F2 :  $1710^\circ C$ , - 411  $kJ.mol^{-1}$  et (—) F3 :  $1720^\circ C$ , - 366  $kJ.mol^{-1}$ . (- - -) Valeur moyenne de solubilité du Cr pour les microstructures issues des frittages F1 et F2 (.....) Valeur moyenne de solubilité du Cr pour la microstructure issue du frittage F3 ..... 156
- Figure 106 : Profils de concentration des éléments Cr et U au sein de la matrice  $(U_{0,725}Pu_{0,275})O_{2-x}$  issue des frittages (—) F1 :  $1720^\circ C$ , - 442  $kJ.mol^{-1}$ ; (—) F2 :  $1710^\circ C$ , - 411  $kJ.mol^{-1}$  et (—) F3 :  $1720^\circ C$ , - 366  $kJ.mol^{-1}$ . (.....) Valeur moyenne de solubilité du Cr et qui ne dépend pas des conditions thermodynamiques de frittage ..... 157

- Figure 107 : Profils de concentration des éléments Cr et Pu au sein de la matrice  $\text{PuO}_{2-x}$  issue des frittages (—) F1 : 1720°C, - 442 kJ.mol<sup>-1</sup> et (—) F3 : 1720°C, - 366 kJ.mol<sup>-1</sup>. Le trait en pointillé représente la valeur moyenne de solubilité du Cr qui ne dépend des conditions thermodynamiques de frittage ..... 158
- Figure 108 : Evolution en fonction du potentiel d'oxygène des spectre XANES des oxydes mixtes à 11 % et 27,5 % Pu/(U+Pu) dopé à 500 ppm Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Comparaison des spectres expérimentaux avec ceux collectés sur les composés de référence Cr(s) et Cr<sup>3+</sup> solubilisé dans la matrice UO<sub>2</sub> ..... 160
- Figure 109 : Evolution, en fonction du potentiel d'oxygène, des dérivées des spectre XANES des oxydes mixtes à 11 et 27,5 % Pu/(U+Pu) dopés à 500 ppm Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Comparaison des spectres expérimentaux avec ceux collectés sur les composés de référence Cr(s) et Cr<sup>3+</sup> solubilisé dans la matrice UO<sub>2</sub> ..... 161
- Figure 110 : Spectres XANES des oxydes mixtes à 11 et 27,5 % Pu/(U+Pu) dopés à 500 ppm Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et issus du frittage (a) intermédiaire F2' (b) le plus oxydant F3'. Les spectres sont comparés au spectre du Cr<sup>3+</sup> solubilisé dans UO<sub>2</sub>..... 161
- Figure 111 : (a) Spectres XANES des oxydes mixtes à 11 et 27,5 % Pu/(U+Pu) dopés à 500 ppm Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et issus du frittage le plus réducteur (F1'). (b) Ajustement du spectre expérimental de l'oxyde mixte à 11 % Pu/(U+Pu) par combinaison linéaire de 64 % de Cr métal et de 36% de Cr<sup>3+</sup> solubilisé dans UO<sub>2</sub> ; paramètres de l'ajustement :  $R = 1.10^{-3}$  ;  $\chi^2 = 9.10^{-4}$ ) ..... 162
- Figure 112 : Cartographies X de surface 1024\*1024 μm<sup>2</sup> des éléments Pu, Cr et O acquises en cœur de pastille de l'oxyde mixte à 11% Pu/(U+Pu) dopé à 500 ppm Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> issu du frittage le plus réducteur F1'. Le trait rouge représente le positionnement du profil de solubilité ..... 163
- Figure 113 : Profils de concentration des éléments chrome et plutonium enregistrés en cœur de pastille de l'oxyde mixte à 11% Pu/(U+Pu) dopé à 500 ppm Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> issu du frittage le plus réducteur F1'. La solubilité du chrome de 135 ± 30 ppm est représentée par la ligne en pointillés ..... 164
- Figure 114 : Comparaison des oscillations EXAFS au seuil K du Cr collectées sur l'échantillon de Cr solubilisé dans (U,Pu)O<sub>2</sub> et sur les références FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et Cr<sup>3+</sup> solubilisé dans UO<sub>2</sub>..... 165
- Figure 115 : Comparaison de la transformée de Fourier des oscillations EXAFS au seuil K du Cr de l'échantillon de Cr solubilisé dans (U,Pu)O<sub>2</sub> et de la référence FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Les bornes de la transformée de Fourier ont été prises entre 3,5 et 8,5 Å<sup>-1</sup>..... 166
- Figure 116 : Résultats de l'affinement EXAFS réalisé sur l'échantillon de chrome solubilisé dans (U,Pu)O<sub>2-x</sub> ..... 167
- Figure 117 : Description cristallographique du défaut induit par Cr solubilisé. Les atomes de Cr sont représentés en vert et les atomes d'oxygènes en bleu. .... 168
- Figure 118 : Variation, en fonction de la pression partielle d'oxygène, de la solubilité molaire du chrome dans (U<sub>0,89</sub>Pu<sub>0,11</sub>)O<sub>2</sub> pour T = 1720 ± 20°C. Trait bleu : courbe modélisée. Le double trait rouge matérialise la limite d'équimolarité des espèces PuO<sub>2</sub> et PuO<sub>3/2</sub>. Les traits en pointillés matérialisent les asymptotes de la courbe de solubilité. .... 180
- Figure 119 : Variation, en fonction de la pression partielle d'oxygène, de la solubilité molaire du chrome dans (U<sub>0,725</sub>Pu<sub>0,275</sub>)O<sub>2</sub> pour T = 1720 ± 20°C. Trait bleu : courbe modélisée. Le double trait

- rouge matérialise la limite d'équimolarité des espèces  $\text{PuO}_2$  et  $\text{PuO}_{3/2}$ . Les traits en pointillés matérialisent les asymptotes de la courbe de solubilité. .... 181
- Figure 120 : Variation, en fonction de la pression partielle d'oxygène, de la solubilité molaire du chrome dans le dioxyde de plutonium pour  $T = 1720 \pm 20^\circ\text{C}$ . Trait bleu : courbe modélisée. Le double trait rouge matérialise la limite d'équimolarité des espèces  $\text{PuO}_2$  et  $\text{PuO}_{3/2}$ . Les traits en pointillés matérialisent les asymptotes de la courbe de solubilité. .... 182
  - Figure 121 : Loi de variation à l'échelle logarithmique de la constante  $K_{S_3}$  en fonction de la teneur en Pu du combustible dans le domaine de stabilité du Cr métallique ..... 183
  - Figure 122 : Loi de variation à l'échelle logarithmique de la constante  $K_{S_5}$  en fonction de la teneur en Pu du combustible. .... 184
  - Figure 123 : Loi de variation à l'échelle logarithmique de la constante  $K_{S_4}$  en fonction de la teneur en Pu du combustible. .... 185
  - Figure 124 : Abaques de solubilité du Cr dans  $(\text{U}_{1-y}\text{Pu}_y)\text{O}_{2-x}$  en fonction de la teneur en plutonium, pour une température de  $1720^\circ\text{C}$ ..... 186
  - Figure 125 : Diagramme de stabilité des phases du système Pu-Cr-O, déterminé à partir du logiciel Fact-Sage. L'enthalpie standard de formation du composé  $\text{PuCrO}_3$  a été estimée à  $-1451 \pm 2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Le rond noir correspond à la limite entre les domaines de stabilité des phases  $\text{PuCrO}_3$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  déterminée à  $1720^\circ\text{C}$  pour une teneur Pu de 100%. Les triangles correspondent aux conditions thermodynamiques de mesures de solubilité du chrome..... 188
  - Figure 126 : Comparaison des domaines de stabilité (a) des composés  $\text{PuGaO}_3$  et  $\text{CeGaO}_3$  [STA02], [KOL99], (b) des composés  $\text{CeCrO}_3$  et  $\text{PuCrO}_3$  [cette étude]..... 189
  - Figure 127: Synthèse des courbes de solubilité en fonction de la teneur Pu et de la pression d'oxygène des phases  $\text{PuCrO}_3$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  pour  $T=1720 \pm 20^\circ\text{C}$  ..... 190
  - Figure 128 : Evolution de la température et du potentiel d'oxygène au cours du frittage de l'oxyde mixte à 11% Pu/(U+Pu) sans additif (traits pointillés rouges). Les lignes d'équilibre iso O/M sont reportées (traits pointillés verts) et ont été calculées à partir du logiciel Thermocalc utilisant la Fuel-Base 192
  - Figure 129 : Diffractogrammes à température ambiante des échantillons à 11%Pu/(U+Pu), sans additif, issus des frittages F1 ( $1710^\circ\text{C}$ ,  $-445 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), F2 ( $1710^\circ\text{C}$ ,  $-401 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) et F3 ( $1710^\circ\text{C}$ ,  $-370 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) ..... 193
  - Figure 130 : Micrographies optiques après polissage des pastilles à 11%Pu/(U+Pu) de référence, frittées dans les conditions thermodynamiques les plus réductrices (F1 :  $1710^\circ\text{C}$ ,  $-445 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) et les plus oxydantes (F3 :  $1710^\circ\text{C}$ ,  $-370 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) ..... 196
  - Figure 131 : Micrographies après attaque  $\text{UO}_2$  et à différents grossissements, des pastilles à 11% Pu/(U+Pu) de référence, frittées dans les conditions thermodynamiques les plus réductrices (F1 :  $1710^\circ\text{C}$ ,  $-442 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) et les plus oxydantes (F3 :  $1710^\circ\text{C}$ ,  $-366 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )..... 197
  - Figure 132 : Micrographies après attaque chimique  $(\text{U,Pu})\text{O}_2$  et à différents grossissements, des pastilles à 11 % Pu/(U+Pu) frittées dans les conditions thermodynamiques les plus réductrices (F1 :  $1710^\circ\text{C}$ ,  $-445 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) et les plus oxydantes (F3 :  $1710^\circ\text{C}$ ,  $-370 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )..... 198

- Figure 133 : Cartographies WDS ( $256 \times 256 \mu\text{m}^2$ ) des éléments plutonium et uranium, et enregistrement d'un profil quantitatif de  $300 \mu\text{m}$  avec la concentration des éléments Pu, U et O. Mesures effectuées au sein de l'oxyde mixte à 11 % Pu/(U+Pu) de référence, issu du frittage le plus réducteur F1 ( $1710^\circ\text{C}$ ,  $-445 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) ..... 199
- Figure 134 : Schéma de migration des pores aux joints de grains et grossissement simultané des pores et des grains dans le processus de croissance granulaire normal [VES09]..... 200
- Figure 135 : Evolution de la température et du potentiel d'oxygène au cours du frittage de l'oxyde mixte  $(\text{U}_{0,89}\text{Pu}_{0,11})\text{O}_{2-x}$  dopé à 3000 ppm en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (traits pointillés rouges). Le diagramme Cr-O (traits pleins noirs) ainsi que les lignes d'équilibre iso O/M (traits pointillés verts), calculées à partir du logiciel Thermocalc utilisant la Fuel-Base, sont reportés ..... 202
- Figure 136 : Diffactogrammes à température ambiante de l'oxyde mixte  $(\text{U}_{0,89}\text{Pu}_{0,11})\text{O}_{2-x}$  dopé à 3000 ppm en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  en fonction de l'atmosphère de frittage..... 203
- Figure 137 : Spectres XANES au seuil (a) U  $L_{\text{III}}$  et (b) Pu  $L_{\text{III}}$  de l'oxyde mixte  $(\text{U}_{0,89}\text{Pu}_{0,11})\text{O}_{2-x}$  dopé à 3000 ppm en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  issu des trois différents frittages et des référence  $\text{UO}_2$ ,  $\text{U}_4\text{O}_9$ ,  $\text{U}_3\text{O}_8$ ,  $\text{PuO}_2$  et  $\text{PuCrO}_3$  ..... 205
- Figure 138 : Position de la raie blanche des composés de référence et de l'oxyde mixte  $(\text{U}_{0,89}\text{Pu}_{0,11})\text{O}_{2-x}$  dopé à 3000 ppm en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  aux seuils (a) U  $L_{\text{III}}$  et (b) Pu  $L_{\text{III}}$  ..... 205
- Figure 139 : Combinaisons linéaires des composés de référence permettant d'ajuster le spectre expérimental de l'oxyde mixte  $(\text{U}_{0,89}\text{Pu}_{0,11})\text{O}_{2-x}$  dopé à 3000 ppm en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  : (a) échantillon issu du frittage le plus réducteur(F1) au seuil Pu  $L_{\text{III}}$ , (b) échantillon issu du frittage le plus oxydant (F3) au seuil U  $L_{\text{III}}$  ..... 206
- Figure 140 : Comparaison des micrographies obtenues après attaque chimique  $(\text{U,Pu})\text{O}_2$  et après attaque thermique, pour les conditions thermodynamiques les plus oxydantes (F3). Les points noirs correspondent à la porosité et les sillons sont les joints de grains. Grossissement x50..... 208
- Figure 141 : Micrographie optique après attaque chimique illustrant la localisation des précipités métalliques (entourés en vert) en position intergranulaire. Microstructure à 11% Pu/(U+Pu) dopée à 3000 ppm en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  issue du frittage le plus réducteur (F1) ..... 209
- Figure 142 : Micrographie optique après attaque thermique illustrant la localisation des précipités de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (entourés en bleu) en position intergranulaire. Cas de la microstructure à 11% Pu/(U+Pu) dopée à 3000 ppm en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  issue du frittage le plus oxydant (F3) ..... 209
- Figure 143 : Evolution des paramètres de maille des microstructures à 11% Pu/(U+Pu) dopées ou non à 3000 ppm en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , en fonction du potentiel d'oxygène mis en œuvre lors du frittage ..... 210
- Figure 144 : Oxyde mixte à 11%Pu/(U+Pu) sans additif, fritté dans des conditions les plus réductrices (F1, en haut) ou les plus oxydantes (F3, en bas). Cartographie WDS ( $1024 \times 1024 \mu\text{m}^2$ ) de l'élément plutonium avec le positionnement d'un profil quantitatif (trait rouge sur la cartographie) et concentrations des éléments O, U et Pu après suppression des points correspondant aux porosités ... 212
- Figure 145 : Distributions de niveaux de gris des cartographies X de l'élément Pu. Oxyde mixte à 11% Pu/(U+Pu) sans additif, fritté dans des conditions les plus réductrices (F1) ou les plus oxydantes (F3) 213

- Figure 146 : Distributions de teneur en Plutonium de l'oxyde mixte à 11% Pu/(U+Pu) sans additif, fritté dans des conditions les plus réductrices (F1) ou les plus oxydantes (F3). (a) Densité de fraction surfacique par teneur en plutonium. (b) Fraction surfacique cumulée ..... 213
- Figure 147 : Oxyde mixte  $(U_{0,89}Pu_{0,11})O_{2-x}$  dopé à 3000 ppm en  $Cr_2O_3$  issu du frittage le plus réducteur F1 (haut) et du frittage le plus oxydant F3 (bas). Cartographie WDS ( $1024 \times 1024 \mu m^2$ ) de l'élément plutonium avec le positionnement d'un profil quantitatif (trait rouge sur la cartographie) et concentrations des éléments O, U et Pu après suppression des points correspondant aux porosités... 215
- Figure 148 : Distributions de niveaux de gris des cartographies X de l'élément Pu. Oxyde mixte  $(U_{0,89}Pu_{0,11})O_{2-x}$  dopé à 3000 ppm en  $Cr_2O_3$ , fritté dans les conditions les plus réductrices (F1) ou les plus oxydantes (F3) ..... 216
- Figure 149 : Distributions de teneur en Plutonium de l'oxyde mixte à 11% Pu/(U+Pu) dopé à 3000 ppm en  $Cr_2O_3$ , fritté dans des conditions les plus réductrices (F1) ou les plus oxydantes (F3). (a) Densité de fraction surfacique par teneur en plutonium. (b) Fraction surfacique cumulée ..... 216
- Figure 150 : Distribution des teneurs Pu de l'oxyde mixte à 11 % Pu/(U+Pu) fabriqué sans additif de frittage et dopé à hauteur de 3000 ppm en  $Cr_2O_3$ , en fonction de l'atmosphère de frittage..... 218
- Figure 151 : Coefficient d'interdiffusion global ( $cm^2 \cdot s^{-1}$ ) pour le système  $UO_{2+x}-(U_{1-y}Pu_y)O_{2-x}$  polycristallin à  $1500^\circ C$  en fonction du potentiel d'oxygène [GLA82]. L'oxyde mixte à 11%Pu/(U+Pu), fabriqué dans le cadre de cette étude est positionné et montre que les conditions de frittage les plus oxydantes permettent d'augmenter d'un ordre de grandeur le coefficient d'interdiffusion U-Pu global ..... 220
- Figure 152 : Spectres EXAFS au seuil (a)  $UL_{III}$  et (b)  $PuL_{III}$  de l'oxyde mixte  $(U_{0,89}Pu_{0,11})O_{2-x}$  dopé à 3000 ppm en  $Cr_2O_3$  et issu du frittage le plus réducteur ( $\circ$  : données expérimentales ;  $-$  données ajustées) ..... 223
- Figure 153 : Transformées de Fourier des spectres EXAFS au seuil (a)  $UL_{III}$  et (b)  $PuL_{III}$  de l'oxyde mixte  $(U_{0,89}Pu_{0,11})O_{2-x}$  dopé à 3000 ppm en  $Cr_2O_3$  et issu du frittage le plus réducteur ( $\circ$  : données expérimentales ;  $-$  données ajustées) ..... 223
- Figure 154 : Exemples de micrographies utilisées pour la détermination de la taille moyenne des grains des échantillons de référence issus du frittage le plus oxydant (F3). La phase uranifère résiduelle, entourée en blanc, n'a pas été prise en compte. (a) oxyde mixte à 11% Pu/(U+Pu) (b) oxyde mixte à 27,5 % Pu/(U+Pu) ..... 226
- Figure 155 : Distributions en nombre des populations de tailles de grains, obtenues par la méthode des noyaux, des oxydes mixtes de référence à 11 et 27,5 % Pu/(U+Pu), à l'issue du frittage le plus oxydant (F3) 227
- Figure 156 : Micrographies, après attaque thermique, de l'oxyde mixte  $(U_{0,89}Pu_{0,11})O_{2-x}$  dopé à 3000 ppm en  $Cr_2O_3$  et issu des trois conditions différentes de frittage ..... 228
- Figure 157 : Distributions en nombre des populations de tailles de grains, obtenues par la méthode des noyaux, pour les pastilles d'oxyde mixte  $(U_{0,89}Pu_{0,11})O_{2-x}$  dopé à 3000 ppm en  $Cr_2O_3$  et issues des 3 conditions thermodynamiques différentes de frittage ..... 229

- Figure 158 : Micrographies, après attaque thermique, de l'oxyde mixte  $(U_{0,725}Pu_{0,275})O_{2-x}$  dopé à 3000 ppm en  $Cr_2O_3$  et issu des trois conditions différentes de frittage ..... 231
- Figure 159 : Distributions en nombre des population de tailles de grains, obtenues par la méthode des noyaux, pour les pastilles d'oxyde mixte  $(U_{0,725}Pu_{0,275})O_{2-x}$  dopé à 3000 ppm en  $Cr_2O_3$  et issues des 3 différents frittages ..... 232
- Figure 160 : Distribution de taille de grains de l'oxyde mixte de référence à 11% Pu/(U+Pu). La courbe rouge correspond à une loi log-normale de moyenne et de variance identique à celle de la distribution ..... 233
- Figure 161 : Distribution de taille de grains de l'oxyde mixte à 11% Pu/(U+Pu) dopé à 3000 ppm en  $Cr_2O_3$  et issu du frittage F1. (a) test de log-normalité (b) paramétrage le plus favorable avec deux sous-populations de tailles de grains..... 234
- Figure 162 : Comparaison des distributions de taille de grains des oxydes mixtes  $(U_{0,89}Pu_{0,11})O_{2-x}$  et  $(U_{0,725}Pu_{0,275})O_{2-x}$  sans additif et dopés à hauteur de 3000 ppm en  $Cr_2O_3$ , à l'issue du frittage le plus oxydant (F3) : la distribution est indépendante de la teneur en Pu ..... 235
- Figure 163 : Comparaison des distributions en nombre des tailles de grains des oxydes mixtes  $(U_{0,89}Pu_{0,11})O_{2-x}$  et  $(U_{0,725}Pu_{0,275})O_{2-x}$  dopés à 3000 ppm en  $Cr_2O_3$  (a) frittage le plus réducteur F1, (b) frittage intermédiaire F2 : la distribution est dépendante de la teneur en plutonium ..... 236
- Figure 164 : Distributions des tailles de grains des oxydes mixtes  $(U_{0,725}Pu_{0,275})O_{2-x}$  sans additif et dopés à 3000 ppm en  $Cr_2O_3$ , dans les conditions thermodynamiques favorisant l'homogénéité de répartition du plutonium : conditions les plus oxydantes (F3) pour les références et conditions réductrices (F1) pour les dopés..... 237
- Figure 165 : Conditions de frittage mises en œuvre dans cette étude et positionnées sur le diagramme de stabilité des phases du système chrome-oxygène ..... 239
- Figure 166 : Résumé des résultats obtenus pour l'oxyde mixte  $(U_{0,89}Pu_{0,11})O_{2-x}$  fabriqué sans la présence d'additif ou dopé à hauteur de 3000 ppm en  $Cr_2O_3$ . L'atmosphère de frittage préconisée est encadrée en rouge..... 243
- Figure 167 : Evolution de la solubilité du chrome en fonction de la forme chimique du chrome précipité. La gamme de pression partielle d'oxygène préconisée pour le frittage du combustible MOX dopé Cr est délimitée par des traits rouges pointillés..... 244