Étude des mécanismes de migration du césium dans le dioxyde d'uranium stoechiométrique et sur-stoechiométrique : influence du molybdène

Clémentine Panetier

▶ **To cite this version:**

Clémentine Panetier. Étude des mécanismes de migration du césium dans le dioxyde d'uranium stoechiométrique et sur-stoechiométrique : influence du molybdène. Matériaux. Université de Lyon, 2019. Français. NNT : 2019LYSE1248 . tel-02454477

HAL Id: tel-02454477
https://theses.hal.science/tel-02454477

Submitted on 24 Jan 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre NNT : 2019LYSE1248

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON
opérée au sein de
l'Université Claude Bernard Lyon 1

Ecole Doctorale N° 52 - PHAST
Ecole Doctorale de Physique et d'Astrophysique

Spécialité de doctorat : Physico-chimie des matériaux

Soutenue publiquement le 20/11/2019, par :

Clémentine Panetier

Etude des mécanismes de migration du césium dans le dioxyde d'uranium stœchiométrique et sur-stœchiométrique : influence du molybdène

---

Devant le jury composé de :

C. AUGIER	Professeur des Universités, Lyon 1	Présidente
F. GARRIDO	Professeur des Universités, Paris-Saclay	Rapporteur
M-A. PINAULT-THAURY	Chargée de Recherche CNRS, Versailles	Rapporteure
R. DUCHER	Ingénieur de Recherche IRSN, Cadarache	Examinateur
J. MORTHOMAS	Maitre de Conférence, INSA Lyon	Examinateur
T. WISS	Chercheur JRC, Karlsruhe	Examinateur
N. MONCOFFRE	Directrice de Recherche CNRS, Lyon	Directrice de thèse
Y. PIPON	Maitre de Conférence, Lyon 1	Co-directeur de thèse
R. DUBOURG	Ingénieur de Recherche IRSN, Cadarache	Invité

Remerciements

Le travail de thèse c'est avant tout un travail d'équipe, c'est aussi l'opportunité de belles rencontres. Je tiens donc à remercier l'ensemble des personnes qui ont contribué de loin ou de près à ma thèse et qui m'ont bien entouré tout au long de ce travail et je m'excuse d'avance pour ceux que j'aurais pu oublier...

Tout d'abord, merci au **groupe ACE** (Aval du Cycle Electronucléaire) de l'**IP2I** pour avoir cru en moi suite à mon stage et m'avoir donné la chance de poursuivre en thèse.

Je tiens à remercier en premier lieu, **Nathalie Moncoffre**, ma directrice de thèse. Merci pour ton soutien indéfectible au cours de chaque étape de ma thèse. Tu as toujours tout fait pour suivre mes diverses activités au plus près. Tu m'as aussi toujours encouragé à prendre confiance en moi, car tu avais tout de suite vu que cela me faisait défaut. Tu n'as jamais hésité à prendre le temps, qui pourtant venait à te manquer parfois en raison de tes nombreuses activités et responsabilités. Tu as même été jusqu'à m'accompagner, plus d'une fois, dans mes diverses manips. Cela vaut également pour mon co-directeur **Yves Pipon** et mon encadrante **Clotilde Gaillard**, toujours présents sur le front de guerre. Travailler avec vous a été un réel plaisir. Je pense sincèrement avoir eu beaucoup de chance d'avoir une équipe encadrante aussi dévouée. Vous m'avez tous beaucoup apporté scientifiquement et humainement. Clotilde, j'ai particulièrement apprécié ta bonne humeur constante, toujours partante pour te marrer, papoter ou faire une pause clope ! Yves, merci de m'avoir poussé pour les calculs malgré mes nombreux « quelqu'un d'autre peut pas l'faire ? » et de m'avoir servi de mémoire parfois quand j'étais « en mode tortue à mémoire de poisson rouge asthmatique ». d'oh !

Un grand merci aux autres permanents du groupe, **Nelly Toulhoat** et **Nicolas Bererd**. C'est grâce à vous que je me suis retrouvée au bon endroit et bon moment pour effectuer cette thèse ! De plus, j'ai apprécié vous avoir dans les parages au cours de ma thèse, Nelly pour tes bons conseils et ta gentillesse (dommage que tu sois partie en cours de route mais je te souhaite une belle retraite) et Nico pour ta bonne humeur (c'est toujours sympa de t'entendre de marrer au fond du couloir avec Yves !).

Je remercie bien évidemment aussi l'**IRSN**, qui a financé en grande partie ma thèse. Je remercie **Christian Mun**, **Jean Denis** et **Marc Barrachin** pour l'intérêt qu'ils ont manifesté à l'égard de mes travaux de thèse, malgré leurs emplois du temps chargés et la distance.

Je remercie particulièrement mes encadrants de l'IRSN : les RoRos, **Roland Ducher** et **Roland Dubourg**. Je vous remercie pour votre accueil lors de mes séjours à Cadarache (dans le « bureau hippo ») et de votre implication dans ma thèse, malgré, encore une fois, la distance. C'était vraiment un plaisir de travailler avec vous, avec votre bonne humeur et surtout, votre humour qui n'a jamais manqué à l'appel lors de nos diverses rencontres. Rdub (ou dubouro comme tu aimais bien le noter dans les corrections), je te remercie également pour ton travail de suivi auprès de Vladimir lorsque nous étions tous deux présents à JRC (pendant que Rduc se la coulait douce en mangeant des pêches melba dans le sud de la France).

Je remercie également chaleureusement l'ensemble des membres du jury : **Marie-Amandine Pinault-Thaury** et **Frederico Garrido**, d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ma thèse. Merci aussi à **Thierry Wiss** et **Julien Morthomas** d'avoir accepté d'être examinateurs. Merci à la présidente, **Corinne Augier**, pour avoir présidé ce jury avec brio (et d'être restée jusqu'au bout au pot!) et avant tout, merci pour ton amicale présence au long de ces 3 années et tes nombreux encouragements à persévérer en recherche. Tous (y compris mes encadrants bien sûr), je vous remercie pour vos remarques constructives qui m'ont permis de m'élever scientifiquement et d'améliorer mon manuscrit.

Merci également à **Dany Davesne** et **Sylvie Flores**, pour votre souci de notre condition de doctorant. J'ai aussi apprécié faire les petites pauses café et/ou cigarette avec toi Sylvie, en compagnie d'**Anella**.

Je remercie également **Bernadette Farizon**, ma marraine de thèse, toujours disponible pour un petit café et présente pour m'encourager. Merci aussi à **Michel Farizon**, toujours partant pour papoter au détour d'un couloir.

Merci à **Clément Chauvet** pour ton aide précieuse sur mon ordinateur dès que j'en avais besoin (qui est finalement mon outil de travail principal !). Merci aussi de ta bonne humeur constante, c'est toujours sympa de te croiser pour papoter un peu pendant les pauses café/clope.

Je remercie le **Programme InnoEnergy** pour son support financier pour effectuer ma mobilité de 4 mois en Allemagne, au JRC de Karlsruhe. Merci également de m'avoir offert la chance de rencontrer des personnes venant des quatre coins du monde lors des formations et d'avoir étendu mes horizons scientifiques au-delà de la recherche purement académique. Je tiens d'ailleurs à remercier **Isabelle Schuster**, pour tes encouragements à participer et ton aide apportée pour obtenir la bourse du programme. Je te remercie également de ton suivi au cours de ces trois années de thèse.

Au cours de cette thèse, majoritairement expérimentale, j'ai eu l'occasion de collaborer avec beaucoup de personnes et d'effectuer de nombreux voyages dans les labos voisins à Lyon, mais aussi à Orsay, à Nancy et à Karlsruhe.

Je remercie donc naturellement le **Service Financier** de m'avoir aidée pour mes diverses missions, vous avez été nombreux à le faire. Je remercie particulièrement **Sandra Goncalves** d'avoir toujours été disponible quand j'en avais besoin. Merci aussi à **Martine Verdenelli** pour les missions InnoEnergy. J'en profite pour remercier également **Florence Jacmart** pour son aide dans mes diverses démarches administratives.

Un grand merci aussi à **Jean-Pierre Lopez** pour ta disponibilité et ta gentillesse lorsque tu as organisé tous les transports des pastilles.

Merci à l'ensemble du **Service Faisceau d'Ions** et particulièrement **Anthony Duranti** pour avoir réalisé toutes les implantations au cours de ma thèse. Merci à **Clément Bernard** pour les sessions RBS sur l'accélérateur. Merci également à **Raphaël Fillol**, ton travail sur les fours a été très précieux !

Merci aussi au **SML du labo** pour leur aide ponctuelle, notamment pour transporter les bouteilles de gaz dans la salle des fours !

Merci à **Philippe Sainsot** pour nos nombreuses sessions d'interférométrie optique à l'INSA, qui ont demandé une maîtrise parfaite en repérage de cratères (et qui ont mené, parfois, à de belles découvertes comme les fameux chapeaux mexicains !).

Merci également à **Ruben Vera**, pour les sessions de DRX à l'ISA de Lyon dans la bonne humeur, et notamment pour les tests de DRX en mode rasant qui ont demandé beaucoup de temps.

Je remercie aussi toute l'équipe du Tandem de l'IPN d'Orsay et notamment **Abdelhakim Said**, pour votre accueil lors de nos campagnes d'irradiation.

Je remercie **Denis Mangin** de l'Institut Jean-Lamour de Nancy, pour toutes les analyses SIMS (dans ce que j'appelais la batcave) qui ont été cruciales pour ma thèse. C'était toujours un plaisir de venir travailler avec toi et j'ai apprécié ton implication et ton intérêt dans nos manips.

Merci également au Nancéen de GéoRessources, **Cédric Demeurie**, d'avoir été plus qu'arrangeant pour l'entreposage des pastilles pour ces expériences et pour ta gentillesse.

Je remercie chaleureusement le **JRC de Karlsruhe,** et notamment l'unité de **Rudy Konings,** pour leur accueil au sein du laboratoire (et merci à **Jérôme** de m'avoir fait une place dans son bureau et de m'avoir provisionnée en Kinder maxi).

Danke schön **Thierry Wiss** d'avoir supervisé mon stage là-bas pendant près de 4 mois et pour t'être rendu le plus disponible possible malgré ton emploi du temps de ministre ! J'ai énormément apprécié travailler avec toi et j'espère avoir l'occasion de repasser dans le coin (ça serait l'occasion pour moi de parfaire mes connaissances en MET, et de manger des bretzels frais !).

Special thanks to **Alessandro Benedetti** and **Oliver Dieste Bianco** for their kindness and their interest in my work. Most of all, thank you for your work on the pellets: Alessandro for the very nice FIB preparation, and Oliver for the TEM session which were very enriching. I learned a lot about this technique thanks to you and Thierry (plus, we were listening to Iron Maiden so it was perfect! ☺).

Merci à **Anna Hautecouture**, stagiaire en même temps que moi et toujours partante pour aller boire un verre à Karlsruhe quand j'en avais marre de rédiger !

J'ai également effectué des calculs à l'échelle atomique, auxquels je ne connaissais rien au tout début. Je remercie donc toutes les personnes qui m'ont initiée et aidée à effectuer ces calculs.

Je remercie d'abord **Martin Mommey** et **Yoan Giraud** pour votre gentillesse et votre réactivité pour installer les codes et packages dont j'avais besoin sur LAMMPS, GULP etc.. pour effectuer mes calculs !

Je remercie **Jonathan Amodeo** et **Julien Morthomas**, de l'équipe de **Michel Perez** du laboratoire Mateis de l'INSA de Lyon. Tout d'abord de nous avoir initiés à la DM avec Yves, et ensuite pour votre collaboration tout au long de ma thèse. C'était toujours un plaisir de venir à l'INSA pour travailler les calculs ensemble. Votre rigueur et votre sympathie nous ont permis d'avancer de manière efficace sur ce volet de ma thèse. Grâce à vous, nous avons pu progresser efficacement et mettre en valeur les résultats que nous avons obtenus. Mention spéciale à Jonathan pour la formation express sur OVITO cet été !

Un grand merci également à **Robert Tétot** du laboratoire ICMMO pour ta disponibilité pour répondre à nos questions et ton aide précieuse sur les calculs d'énergie d'incorporation qui ne sont pas si triviaux que ça !

Lorsque j'ai commencé ma thèse, j'ai eu le plaisir de côtoyer **Guillaume Victor**, **Joffrey Baillet**, **Nicolas Galy**, l'équipe de choc des doctorants ACE en dernière année, complétée de **Lola Sarrasin** qui était en 2ème année. Vous avez tous été supers accueillants mais je remercie surtout le fameux **Dr Sarrasin**, qui a une place toute particulière pour moi dans cette aventure de thèse. Tu as été en quelque sorte mon mentor (sur UO_2 mais tu m'as aussi initiée à l'art des mots-croisés !). Tu as été ma co-bureau pendant deux ans (merci à l'ATER de m'avoir fait gagné un an en ta compagnie !), mais plus qu'un bureau, on a partagé nos pauses clopes, nos manips (parfois de nuit au tandem ou à SOLEIL…), nos galères (dimanche, veille de conf' « mais en fait on a oublié de réserver un hôtel ?! » ahah et encore plus fou, on s'est même motivées à aller au sport ensemble pour aller cracher nos poumons ! Bref, merci.

Je n'oublie pas **Luis Escobar**, qui a été mon acolyte en M2 et en début de thèse. C'était toujours agréable de venir errer dans ton bureau quand j'avais besoin d'une pause, pour parler cinéma et autre. Dommage que tu ne sois pas resté jusqu'au bout mais je te souhaite le meilleur pour la suite !

Je remercie **Philippe Martinet**, qui a repris le flambeau tribo dans le groupe et avec qui j'ai toujours apprécié prendre un café le matin pour papoter. Je te souhaite bon courage pour ta dernière année de thèse !

Outre les doctorants, de nombreux stagiaires ont pris part à la vie du groupe ACE. Je tiens à remercier ceux qui ont contribué à mes travaux de thèse : **Sylvain Robert** et **Teddy Bontron**, merci pour tous les recuits -les cuissons de mes pastilles pour ceux qui se poseraient la question- qui m'ont épargné de nombreuses heures dans la salle des fours. Je remercie aussi **Alexandre Thyvollet**, tu ne travaillais pas sur ma thèse mais tu n'as jamais hésité à donner un coup de main pour mes manips (allant même jusqu'à Orsay pour les manips d'irradiation au tandem !).

Une pensée pour les voisins du **groupe Cosmo**, avec qui c'était un plaisir de cohabiter au 4ème. Notamment, **Mehdi Outini** (t'inquiètes ton heure n'est pas encore venue), **Romain Graziani et Alexandra Dupuy**, anciens voisins de bureau qui m'ont laissé à plusieurs reprises profiter de leur super machine à café et avec qui c'était sympa de faire des pauses. Merci aussi à **Yannick Copin**, d'avoir laissé ton thésard s'installer dans mon bureau et merci pour le Kouign-Amann, arrivé à point nommé pour nous remonter le moral en fin de rédaction !

Merci aussi à **l'équipe du midi** (ou le fameux cercle intérieur) : **Gaël, Gaétan, Hugues, Justine, Luis, Mathilde** et **Mehdi** (t'inquiètes ton heure n'est toujours pas venue). J'en profite d'ailleurs pour m'excuser de ne pas avoir pu adhérer à mission Cléopâtre (shame), je sais que beaucoup m'ont renié à ce moment-là mais pour ceux qui ont l'œil je me rattrape plus loin. Je vous remercie pour tous ces midis passés ensemble, à débattre (enfin, pas sûre qu'il faille vous remercier, le duo H-G était parfois infernal !), à se soutenir mutuellement et pour toutes ces pauses cafés ensembles. Vivement la prochaine mafieuserie du dimanche !

Et maintenant place aux copains de la vie, ceux que j'ai rencontré bien avant la thèse, au lycée ou en licence et qui malgré mon manque de temps à leur accorder ces 3 dernières années, ont toujours été là ! Je citerai d'abord ce bon vieux singe de **KB** (les calculs sont pas bons Kevine) et 5ème enfant de la famille Panetier. Toujours là quand il le faut, avec **Mathildus**, pour nous accueillir dans la maison du bonheur (et regarder Malcolm, Kaamelot ou Harry Potter), pour faire soirée ou manger des raclettes, croziflettes ou gnocchiflettes avec **Célito**, **Lolo** et **Zuzu** (toujours présents pour faire semblant de téléphoner avec une pince à linge ou tout autre objet à votre portée) ! Mme Mantaut, merci de m'avoir motivée à aller au sport en 2ème année pour compenser ces excès ! Delabatus je suis contente que tu sois revenu dans le coin, c'est quand même mieux que quand tu étais à l'autre bout du monde (c'est une maman !). Morue, tu t'es engagé dans cette aventure et je te souhaite bon courage, j'ai hâte de voir le grand final dans 2 ans (d'ici là on attend avec impatience le calendrier des dieux du labo !). Fastoche. Tequeniquement et taquetiquement, vous avoir comme copaings c'est trop biengs (avé l'accent du Sud de Hyeresse).

Merci aussi aux copines de toujours, **Marie** (mais ris pas quand j'ris pas) et **Eug**, toujours prêtes à faire la meilleure à Annecy quand la piste est pas longue. Ceci dit…voilà. Je n'oublie pas Mme bond, **Amelipo**, toujours là pour me remonter le moral et me faire rire ! Merci aussi à **Julie** (notre Mme Constanzo pour toujours) qui m'a toujours encouragée de loin, j'espère qu'on pourra se recroiser et je suis fière d'avoir pu marcher dans tes pas.

Dans la catégorie des copains, je finis en remerciant **Mehdi**, aka aoudimedi, la tortue, Joey et j'en passe ! A la base mon voisin de bureau, puis mon co-bureau pour le *final countdown* (la rédaction quoi) avec Crabyyy et maintenant mon super poto. Merci d'avoir supporté l'harmonica de Bob pendant la rédaction. Man, heureusement que tu as été là, j'aurais vraiment été en PLS sans toi, sans nos pauses pizza/Friends (allé 20 minutes de pause yallaaa), sans tes expressions à la con (babene ça, yess papiii) et nos références débiles (où sont les poulardes et les cygnes bien poivrés ?!). C'est compliqué de résumer tout ça, mais si je devais résumer ma vie aujourd'hui avec toi, je dirais que c'est d'abord des rencontres, des gens qui m'ont tendu la main, peut-être à un moment où je ne pouvais pas, où j'étais seule chez moi. Et c'est assez curieux de se dire que les hasards, les rencontres forgent une destinée... Bref, pour tout ça, merci. Un big up à **Am'** pour l'approvisionnement en cookies ! Vivement les NS… ^^ ← quelle infamie !

Pour finir, je n'oublie pas **ma famille** et **ma belle-famille** (ce serait trop long de tous vous citer), que je remercie de n'avoir jamais rien compris (mais je reconnais ne pas avoir fait l'effort de vous expliquer vraiment ce que je trafiquais dans mon labo) mais d'avoir toujours été là quand même, bienveillants. Merci à ceux qui ont eu le courage d'écouter ma soutenance en intégralité bien que la physique ne soit pas trop votre tasse de thé. **Tonton mayo,** j'ai été très touchée que tu viennes le jour de ma soutenance.

J'ai bien sur gardé le meilleur pour la fin (alleeeeez), Benoit, mon ami, mon confident, mon amour, depuis 8 ans déjà. Tu m'as encouragée depuis le début. Depuis toujours en fait, tu as toujours cru en moi quand moi je n'y croyais pas ou plus. La confiance et l'amour que tu me porte m'ont amené là où je suis et je te dédie donc ce manuscrit.

Résumé

Dans le combustible nucléaire UO_2, utilisé dans les réacteurs à eau pressurisée (REP), le Cs, élément volatil compte parmi les produits de fission (PF) les plus abondamment produits. De plus, l'isotope ^{137}Cs est connu pour être particulièrement radiotoxique. En cas d'accident, le relâchement de cet isotope est donc problématique et son étude est cruciale pour la sûreté nucléaire. En France, l'IRSN (Institut de Radioprotection et de sureté nucléaire) développe des codes de prédictions du relâchement des PF depuis le combustible, tels que MFPR (*Module for Fission Product Release*). Ces codes nécessitent d'être alimentés par des données fondamentales sur le comportement des PF. Ainsi, la connaissance des coefficients de diffusion de ces éléments dans la matrice combustible en fonction de la température et de l'atmosphère (pouvant oxyder le combustible en UO_{2+x}) est primordiale.

Dans ce contexte, l'objectif de cette thèse, menée en collaboration avec l'IRSN, est d'étudier la migration du Cs dans le dioxyde d'uranium stœchiométrique et sur-stœchiométrique, en conditions représentatives d'un fonctionnement normal et accidentel d'un REP, avec et sans la présence de Mo. Ce dernier est un PF abondamment produit qui agit comme tampon d'oxydation du combustible et est capable d'avoir des interactions chimiques avec le césium. De telles interactions pourraient affecter le comportement du Cs, et donc son relâchement depuis le combustible. Il a donc été nécessaire d'envisager les éventuelles interactions entre le Cs et le Mo dans le cadre de notre étude.

La démarche expérimentale a consisté à simuler la présence de Cs et/ou Mo dans des pastilles d'UO_2 ou d'UO_{2+x}. par implantations ioniques des isotopes stables ^{133}Cs et/ou ^{95}Mo. Des recuits à haute température (950-1600 °C) sous atmosphère contrôlée ou des irradiations en régime électronique couplées en température ont ensuite été réalisés, permettant d'induire la migration du Cs et du Mo. La spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS) a été utilisée pour suivre l'évolution des profils de concentration des éléments implantés, permettant d'extraire les coefficients de diffusion apparents du Cs dans UO_2 et UO_{2+x} en fonction des différents traitements. Une étude complémentaire de la microstructure a été réalisée par spectroscopie Raman et microscopie électronique en transmission (MET).

Le Cs est très mobile dans UO_2 sous atmosphère réductrice même si une partie et piégée sous forme de bulles à faible profondeur. Nous avons mis en évidence que la présence de Mo diminuait fortement cette mobilité. La même tendance est observée dans UO_{2+x} sous atmosphère oxydante. Néanmoins les mécanismes d'immobilisation du Cs par le Mo diffèrent selon les conditions redox de recuit. En atmosphère réductrice, les expériences MET ont montré la formation de paires bulles de Cs-précipités métalliques de Mo dans les échantillons co-implantés. En atmosphère oxydante, l'absence de mobilité du Cs pourrait être liée à l'oxydation du Mo rendant possible des interactions chimiques Cs-Mo.

Pour la première fois, des potentiels semi-empiriques ont été utilisés pour réaliser des calculs de dynamique moléculaire sur la diffusion du Cs et du Mo dans UO_2 et UO_{2+x}. Ces calculs nous ont aussi permis de caractériser les mécanismes de diffusion de l'oxygène dans ces matériaux en présence de ces deux PF.

Abstract

In the nuclear fuel UO_2, which is widely used in Pressurized Water Reactor (PWR), Cs is a volatile element and is one of the most abundant fission product (FP). Furthermore, ^{137}Cs is known to be highly radiotoxic. During a hypothetical accident, release of Cs would be particularly problematic for the environment. Hence, study of this element is of major concern for nuclear safety. To assess this issue, the French nuclear safety institute (IRSN) develops codes to predict FP release from nuclear fuel in normal and accidental conditions. This code requires fundamental data on FP behavior such as diffusion coefficient of these elements in UO_2 as a function of temperature and atmosphere conditions (leading to UO_{2+x} formation in oxidative conditions).

The aim of this PhD, supported by the IRSN, is to study Cs migration in stoichiometric and hyper-stoichiometric uranium dioxide with and without the presence of Mo, in normal and accidental conditions of a PWR. This latter element is also an abundant FP, which is important to consider because it acts as an oxygen buffer in the fuel and may interact chemically with Cs. Such interactions may affect Cs behavior, hence its release from the fuel. Therefore, Cs-Mo interactions are considered in our study.

The experimental procedure consists in simulating the Cs and/or Mo presence in UO_2 and UO_{2+x} pellets by ion implantation of stable isotopes ^{133}Cs and/or ^{95}Mo. Then, high temperature annealing (950 °C - 1600 °C) under controlled atmosphere or electronic excitations induced by irradiation coupled with temperature are performed to induce Cs and Mo migration. Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS) is used to follow the concentration profile evolution of these elements, allowing extracting effective diffusion coefficients of Cs in UO_2 and UO_{2+x} as a function of irradiation or thermal treatment. Microstructure characterizations were made by Raman spectroscopy and transmission electron microscopy (TEM).

We show that Cs is mobile in UO_2 under reducing atmosphere, even though some of the Cs is trapped in Cs-bubbles located near the surface. We evidence that Mo presence prevents Cs to be mobile. The same tendency is observed in UO_{2+x} under oxidizing atmosphere. Nevertheless, Cs immobilization mechanisms in presence of Mo vary upon redox conditions used during annealing. In reducing conditions, TEM experiments showed formation of Cs bubbles associated with Mo metallic precipitates in co-implanted samples. In oxidative conditions, absence of Cs mobility could be explained by Mo oxidation leading to possible Cs-Mo chemical interactions.

For the first time, semi-empirical potentials were used to perform molecular dynamic (MD) calculations on Cs and Mo diffusion in UO_2 and UO_{2+x}. These simulations also allowed characterizing oxygen diffusion mechanisms in these matrixes in presence of Cs and Mo.

Liste des abréviations

AIC	Argent-Indium-Cadmium
APRP	Accident de Perte de Réfrigérant Primaire
BF	Bright Field
CCD	Charge Coupled Device
CEA	Commissariat à l'Energie Atomique
CEMTHI	Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation
COMB	Charged Optimized Many Body
Co-TQI	co-implanté tel qu'implanté
CRG	Potentiel de Cooper, Rushton et Grimes
CVD	Chemical Vapor Deposition
DF	Dark Field
DFT	Density Functional Theory
DM	Dynamique Moléculaire
D.O.	Degré d'oxydation
DRX	Diffraction de Rayons-X
DTPE	Double Porte de Transfert Etanche
EAM	Embedded Atom Method
EDF	Electricité de France
EELS	Electron Energy Loss Spectroscopy
EM	Electron Multiplier
EPMA	Electron Probe MicroAnalyzer
EPR	European Pressurized water Reactor
EXAFS	X-ray Absorption Fine Structure
FC	Faraday Cup
FIB	Focused Ion Beam
GC	Gradient Conjugué
GULP	General Utility Lattice Program
HAADF	High-Angle Annular Dark Field
HBS	High Burnup Structure
HR	Haute Résolution
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

INES	International Nuclear Event Scale
INSA	Institut National des Sciences Appliquées
IPNO	Institut de Physique Nucléaire d'Orsay
IRSN	Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire
JAEA	Japan Atomic Energy Agency
JRC	Joint Research Center
LAMA	Laboratoire d'Analyses de Matériaux Actifs
LAMMPS	Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator
LOCA	Loss Of Coolant Accident
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
MET	Microscopie Electronique en Transmission
MOX	Mixed Oxide
MSD	Mean Square Displacement
NEB	Nudged Elastic Band
PF	Produit de Fission
PKA	Primary Knocked Atom
RBS	Rutherford Backscattering Spectrometry
REB	Réacteur à Eau Bouillante
RNR	Réacteur à Neutrons Rapides
REP	Réacteur à Eau Pressurisée
RSF	Relative Sensitivity Factor
RT	Température ambiante
SIMS	Secondary Ion Mass Spectrometry
SMTB-Q	Second-Moment-Tight-Binding Variable-Charge Model
SRIM	The Stopping and Range of Ions in Matter
STEM	Scanning Transmission Electron Microscopy
TAD	Temperature Accelerated Dynamics
TQI	tel qu'implanté
TdC	Taux de Combustion
VERCORS	Vérification Expérimentale du Relâchement d'un Cœur de Réacteur lors d'un accident Sévère
VEGA	Verification Experiment of Gas/Aerosol release
XANES	X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy
ZLP	Zero Loss Peak

Table des matières

Introduction 1
Chapitre 1 : Contexte et état de l'art 2
1. Fonctionnement normal et accidentel d'un REP 3
1.1 Présentation d'un réacteur à eau pressurisée 3
1.2 Le combustible nucléaire en REP 4
1.2.1 Les types de combustible utilisés dans les REP 4
1.2.2 Caractéristiques du combustible UO_2 4
1.2.3 Assemblage combustible 5
1.2.4 Evolution de la microstructure du combustible en réacteur 6
1.2.5 Gestion du combustible en réacteur 7
1.3 Les produits de fission 7
1.3.1 Création des produits de fission 7
1.3.2 Chimie des produits de fission 8
1.3.3 Classification des produits de fission selon leur volatilité 9
1.4 Conditions accidentelles en REP 10
1.4.1 Classification des évènements nucléaires 10
1.4.2 Accident grave de réacteur 11
1.4.3 Le cas de l'APRP 11
1.4.4 Etude du combustible en conditions accidentelles : les principaux programmes de recherche 12
2. Mécanismes d'endommagement de la structure UO_2 sous irradiation 13
2.1 Structure cristallographique d'UO_2 13
2.2 Les défauts ponctuels 14
2.3 Les défauts étendus 16
2.4 Mécanismes de création des défauts sous irradiation 18
2.5 Autodiffusion de l'uranium et de l'oxygène 21
2.5.1 Migration de l'uranium et de l'oxygène dans UO_2 et dans UO_{2+x} 22
2.5.2 Coefficients d'autodiffusion de l'uranium dans UO_2 et UO_{2+x} 23
2.5.3 Coefficients d'autodiffusion de l'oxygène dans UO_2 et UO_{2+x} 24
3. Oxydation du dioxyde d'uranium 27
3.1 Propriétés de la phase UO_{2+x} 28
3.1.1 Evolution du paramètre de maille dans UO_{2+x} 30
3.2 Oxydation du combustible en réacteur 31
3.2.1 Oxydation d'UO_2 en fonction de la pression partielle oxygène 32
3.2.2 Oxydation d'UO_2 en fonction de la température 34
4. Etat de l'art sur le comportement des produits de fission Cs et Mo dans le combustible 35
4.1 Etat de l'art sur le comportement du Mo dans le combustible 35
4.1.1 Comportement du Mo en conditions normales 35

4.1.2 Comportement du Mo en conditions accidentelles 36
4.1.3 Diffusion du Mo dans UO_2 36
4.1.4 Diffusion du Mo dans UO_{2+x} 37
4.2 Etat de l'art sur le comportement du Cs dans le combustible en conditions normales 37
4.2.1 Chimie du Cs 37
4.2.2 Localisation du Cs dans les pastilles 41
4.3 Etat de l'art sur le comportement du Cs en conditions accidentelles 41
4.3.1 Principaux résultats des programmes de recherches sur les accidents graves 41
4.3.2 Principaux résultats des paramètres importants au relâchement du Cs 43
4.4 Diffusion du Cs dans UO_2 et dans UO_{2+x} 44
Positionnement de notre étude 48
Chapitre 2 : protocole expérimental 49
1. Préparation des échantillons 50
1.1 Caractéristiques des échantillons 50
1.2 Recuits de préparation des échantillons 50
1.2.1 Recuit de dégazage 50
1.2.2 Recuit des défauts de polissage et contrôle de la stœchiométrie 50
1.3 Recuit d'oxydation 51
1.3.1 Protocole pour déterminer la sur-stœchiométrie des pastilles après oxydation 52
1.4 Simulation de la présence des produits de fission dans les pastilles par implantation ionique 53
1.4.1 Contrôle de la fluence d'implantation 55
2. Traitements thermiques et irradiations 57
2.1 Recuits thermiques 57
2.2 Irradiations aux ions lourds 58
3. Suivi de l'évolution des profils de concentration par SIMS 60
3.1 Principe du SIMS 60
3.2 Problématique de l'abrasion préférentielle des grains d'UO_2 61
3.3 Choix des conditions d'analyse 61
3.4 Traitement des données 63
4. Caractérisations physico-chimiques et structurales des échantillons 67
4.1 Caractérisation par microscopie électronique en transmission (MET) 67
4.1.1 Principe d'un MET 67
4.1.2 Choix des conditions d'analyses au JRC 68
4.2 Caractérisation par spectroscopie Raman 72
4.2.1 Principe de la spectroscopie Raman 72
4.2.2 Conditions des analyses 73
4.2.3 Modes Raman caractéristiques du dioxyde d'uranium 74
Chapitre 3 : Etude paramétrique de la migration du césium dans UOx 75
1. Migration thermique du Cs dans UO_2 76

1.1 Evolution des profils de concentration du Cs 76
1.1.1 Comparaison du profil de référence avec SRIM 76
1.1.2 Effet de la température sur la migration du Cs 76
1.1.3 Effet de la concentration initiale en Cs initialement implantée sur sa migration 79
1.2 Caractérisations microstructurales 81
1.2.1 Caractérisations par MET des UO_2 implantés à différentes fluences de Cs 81
1.2.2 Caractérisations par MET de la microstructure des UO_2 après recuits 85
1.2.3 Caractérisations des échantillons recuits par spectroscopie Raman 89
1.3 Extraction des coefficients de diffusion apparents du Cs dans UO_2 90
1.3.1 Généralités sur la diffusion 90
1.3.2 Ajustement des profils par des gaussiennes 90
1.3.3 Extraction du coefficient de diffusion limite à 1000 °C 91
1.3.4 Extraction des coefficients de diffusion à 1200 °C 92
1.3.5 Extraction des coefficients de diffusion pour la gamme [1300-1600] °C 93
1.3.6 Discussion sur les résultats 97
2. Migration du Cs assistée par irradiation dans UO_2 98
2.1 Evolution des profils de concentration du Cs après irradiation aux ions lourds 98
2.2 Evolution microstructurale des échantillons d'UO_2 irradiés 98
3. Migration thermique du Cs dans UO_{2+x} 101
3.1 Evolution des profils de concentration du Cs dans UO_{2+x} 101
3.2 Caractérisations microstructurales des UO_{2+x} par spectroscopie Raman 103
3.2.1 Evolution des spectres Raman lors des recuits d'oxydation 103
3.2.2 Evolution de la microstructure d'UO_2 et d'UO_{2+x} sous recuit oxydant 103
3.3 Extraction des coefficients de diffusion apparents du Cs dans UO_{2+x} 108
3.3.1 UO_2 après recuit oxydant à 950 °C 108
3.3.2 UO_2 et UO_{2+x} après recuit oxydant à 1400 et 1600 °C 109
4. Conclusion 111
Chapitre 4 113
Migration du Cs dans UOx en présence de Mo 113
1. Migration thermique du Cs dans UO_2 en présence de Mo 114
1.1 Evolution des profils de concentration 114
1.1.1 Profils de référence du Cs et du Mo co-implantés 114
1.1.2 Migration thermique du Mo dans UO_2 sous atmosphère réductrice 115
1.1.3 Effet de la température sur la migration du Cs en présence de Mo 116
1.1.4 Effet de la concentration initiale des co-implantés sur la migration du Cs et du Mo .. 116
1.2 Caractérisations microstructurales des échantillons co-implantés à 10^{16} ions/cm² par MET 118
2. Migration du Cs assistée par irradiation dans UO_2 en présence de Mo 125
3. Migration thermique du Cs et du Mo dans UO_{2+x} 126
3.1 Evolution des profils de concentration du Mo seul dans UO_{2+x} 126

3.2 Effet de la stœchiométrie initiale de UO_2 sur l'évolution des profils de concentration du Cs et du Mo sous atmosphère oxydante 127
4. Conclusion 130
Chapitre 5 Diffusion de l'oxygène, du Cs et du Mo dans UO_2 : simulations atomistiques 131
1. Introduction aux simulations atomistiques 132
1.1 La statique moléculaire 132
1.2 La dynamique moléculaire 132
1.3 Les potentiels semi-empiriques 133
1.3.1 Potentiels existants pour la description des interactions dans UO_2 133
1.3.2 Comparaison des modèles *core-shell* et *rigid ion* 134
1.3.3 Traitement des charges - Potentiel à charges variables 135
1.4 Choix des potentiels pour l'étude de la migration du Cs et du Mo 136
1.4.1 Paramètres du potentiel de Grimes utilisé pour simuler la présence de Cs dans UO_2 . 136
1.4.2 Paramètres du potentiel de Nicoll utilisé pour simuler la présence de Mo dans UO_2 . 137
2. Méthodologie 139
2.1 Calculs statiques : énergies de formation des défauts ponctuels et énergie d'incorporation du Cs et du Mo dans UO_2 139
2.2 Calculs de diffusion : mobilité des espèces O, Mo et Cs dans UO_2 142
3. Résultats des simulations numériques sur les systèmes Cs dans UO_2 et Mo dans UO_2 145
3.1 Energies de formation des défauts et d'incorporation du Cs et Mo dans UO_2 par calculs de statique moléculaire 145
3.1.1 Energies de formation des défauts neutres dans UO_2 145
3.1.2 Energies de formation et d'incorporation du molybdène dans UO_2 146
3.1.3 Energies de formation et d'incorporation du césium dans UO_2 147
3.2 Etude de la diffusion de l'oxygène dans UO_2 en DM 148
3.2.1 Diffusion de l'oxygène dans différents défauts neutres créés dans UO_2 148
3.2.2 Diffusion de l'oxygène dans UO_2 non stœchiométrique 153
3.3 Mobilité des éléments Cs et Mo dans UO_2 157
3.3.1 Mobilité du Cs dans UO_2 157
3.3.2 Mobilité du Mo dans UO_2 161
4. Conclusion 164
Chapitre 6 : Discussion 165
1. Mécanismes de diffusion du Cs dans UO_2 et UO_{2+x} 166
1.1 Quantification de la diffusion du Cs dans UO_2 et UO_{2+x} 166
1.2 Interactions du Cs avec les défauts d'implantation en fonction de la température 169
2. Mécanismes de migration du Cs dans UO_2 et UO_{2+x} en présence de Mo 171
2.1 Interactions Cs-Mo dans UO_2 sous atmosphère réductrice 171
2.2 Comportement du Cs et du Mo dans UO_{2+x} sous atmosphère oxydante 174
Conclusion et perspectives 176
ANNEXE 178

1. Calculs des énergies de formation et d'incorporation en statique moléculaire 178
1.1 Energie de formation des défauts dans UO_2 non stœchiométrique 178
1.2 Energie d'incorporation du Mo dans UO_2 179
1.3 Energie d'incorporation du Cs dans UO_2 181
Bibliographie 184
Table des figures 195
Liste des tableaux 201

INTRODUCTION

En 2018, l'énergie nucléaire a permis la production de 11 % de l'électricité dans le monde. Malgré la décision de certains pays (Allemagne, Japon ou Suisse par exemple) de progressivement arrêter cette filière de production énergétique, le parc nucléaire mondial est conséquent puisque constitué de 449 unités ainsi que de 53 réacteurs en construction. La majorité de ces réacteurs sont des Réacteurs à Eau Pressurisée (REP), constituant environ deux tiers du parc nucléaire mondial. Dans cette technologie, le combustible peut être soit de l'UO_2 soit un oxyde mixte (U, Pu)O_2. La production d'énergie provient de la réaction de fission qui prend place au sein du combustible lorsqu'un noyau fissile (^{235}U ou ^{239}Pu), par impact avec un neutron, se scinde en deux noyaux plus légers appelés produits de fission (PF). Au cours de cette réaction, une grande quantité d'énergie (200 MeV) est libérée. Les PF emportent la majorité de l'énergie sous forme cinétique, environ 160 MeV. Ils créent alors de nombreux défauts dans le combustible par cascades de déplacement et interactions électroniques. Les PF peuvent également se rassembler pour former des précipités, des bulles de gaz ou se dissoudre dans la matrice combustible. Ainsi, la microstructure du combustible évolue au cours de sa vie en réacteur que ce soit en fonctionnement normal ou en conditions accidentelles.

Une meilleure connaissance du comportement des PF en réacteur permettrait de mieux évaluer les conséquences sanitaires lors d'un hypothétique accident. A titre d'exemple, lors d'un accident par perte de réfrigérant primaire (APRP), le combustible peut être soumis à de hautes températures (environ 1200 °C) et à des conditions oxydantes menant à la formation d'un combustible sur-stœchiométrique UO_{2+x}. En cas d'accident grave, la température peut s'élever jusqu'à 2400 °C. Ces changements de température et de phase dans le combustible peuvent alors affecter le comportement cinétique et thermochimique des produits de fission. Leur diffusion peut notamment être accélérée jusqu'à induire leur relâchement hors du combustible. En cas de rupture des barrières de confinement, dont la première est la gaine du combustible, ces radioéléments peuvent alors être disséminés hors de l'enceinte et entrainer des effets néfastes sur l'environnement et sur l'Homme.

Dans ce contexte, le césium est un PF d'un intérêt majeur car c'est un élément volatil, dont le comportement est souvent assimilé à celui des gaz rares tels que le xénon (Prussin *et al.*, 1988; Walker, Bagger et Mogensen, 1996; Desgranges *et al.*, 2013, 2015), pour lequel le relâchement est total à haute température (au-delà de 2000 °C). Il est donc potentiellement relâché très facilement hors du combustible mais il peut interagir avec d'autres PF pour former des composés volatils comme l'iodure de césium CsI (Kleykamp, 1985) responsables de la corrosion des gaines ou bien former des phases condensées non volatiles affectant ainsi sa capacité à être relâché. De plus, l'isotope ^{137}Cs est très toxique pour l'environnement et pour l'Homme. C'est pourquoi, une meilleure compréhension du comportement de ce PF est nécessaire afin d'anticiper les questions de sûreté en terme de conséquences radiologiques lors d'un hypothétique accident nucléaire. Le Mo est également un PF d'intérêt car il joue le rôle de tampon d'oxydation dans le combustible. De plus, il impacte la chimie du combustible et le comportement des autres PF (Ba, Sr...). Il pourrait notamment interagir avec le Cs pour former des molybdates de césium et ainsi affecter son relâchement. L'étude du comportement (diffusion, relâchement) du Cs et du Mo en conditions normales et accidentelles est donc un enjeu majeur pour la sureté des réacteurs.

Depuis les accidents de Three Miles Island 2 (1979), Tchernobyl (1986) et plus récemment, Fukushima Daichii (2011), de nombreux programmes de recherches de sûreté ont été lancés, tels que les essais PHEBUS, VERCORS, VERDON en France ou encore VEGA au Japon. Ces essais visent à reproduire des scénarios accidentels sur du combustible irradié afin d'estimer les relâchements des PF pour différentes conditions d'atmosphère et de température, en considérant différents types et géométries de combustible. Ces tests intégraux ou semi-intégraux ont permis de collecter un certain nombre d'informations sur les relâchements des PF. Cependant, il n'y a pas de découplage possible des effets liés aux paramètres cités précédemment car tout l'inventaire des PF est présent dans le combustible irradié. Il est donc difficile à partir des essais intégraux de dissocier la contribution de chacun et de

découpler les mécanismes intervenant dans le relâchement des PF. Pourtant, ces données, sur les mécanismes élémentaires, sont nécessaires pour pouvoir les retranscrire sous forme de modèle afin d'améliorer les codes de prédiction du comportement du combustible soumis à différents scénarios incidentels et accidentels tel que le propose le code MFPR-F (*Module For Fission Product Release*) développé à l'IRSN. Cependant, malgré de nombreuses données collectées sur le Cs, les mécanismes responsables de son relâchement (diffusion, spéciation, etc..) sont encore mal compris. La plupart des coefficients de diffusion du Cs sont des coefficients de diffusion apparents déterminés à partir des relâchements mesurés après recuit sur du combustible irradié. Des données plus fondamentales sur la migration du Cs au niveau atomique sont donc nécessaires, notamment en présence de Mo.

C'est pourquoi, l'IP2I, en collaboration avec le laboratoire LETR de l'IRSN, a développé une démarche qui vise à découpler les paramètres expérimentaux afin de mieux comprendre l'impact des paramètres importants sur le relâchement des PF, tels que la température, les conditions redox, l'irradiation et la stœchiométrie du combustible. Les résultats visent surtout à étudier la migration des PF en obtenant des informations sur leur relâchement, mais aussi sur leur diffusion.

Dans ce cadre, l'objectif de ma thèse est l'étude du comportement migratoire du Cs dans UO_2 et UO_{2+x} (UOx). Les interactions entre le Cs et le Mo sont également étudiées, notamment grâce à l'appui des résultats obtenus dans le cadre de la thèse de Lola Sarrasin, soutenue en 2017, sur le comportement du Mo seul dans UO_2 et UO_{2+x}. L'étude de ces deux éléments permettra de comprendre l'impact que peut avoir le Mo sur le Cs et de souligner l'importance de la spéciation chimique des PF dans leurs comportements migratoires.

La démarche adoptée dans cette thèse consiste à coupler deux volets : un volet expérimental et un volet de simulations atomistiques (statique et dynamique moléculaire). Le couplage de ces deux volets permettra de mieux identifier les mécanismes de migration du Cs dans UOx, avec et sans Mo. Les coefficients de diffusion sont obtenus à partir de l'évolution des profils de concentration de Cs et de Mo implantés dans les pastilles d'UO_2 en fonction des différents traitements thermiques et d'irradiation. Les profils de concentration sont obtenus par SIMS (Spectrométrie de Masse à Ionisation Secondaire) en utilisant un porte-échantillons rotatif qui permet de s'affranchir du problème d'abrasion préférentielle des grains d'UO_2. L'originalité de cette étude réside dans le couplage du SIMS avec la microscopie électronique en transmission (MET) pour interpréter l'évolution des profils de concentration en fonction de l'évolution de la microstructure d'UO_2.

Ce manuscrit s'articule en six chapitres. Le premier chapitre est dédié au contexte de la thèse et à l'état de l'art du comportement du Cs et du Mo dans le combustible en conditions normales et accidentelles. Le second chapitre décrira la procédure expérimentale utilisée. Le troisième chapitre présentera les résultats sur la migration du Cs dans UO_2 et UO_{2+x}. Le quatrième chapitre présentera les résultats sur la migration du Cs en présence de Mo dans UOx. Le cinquième chapitre sera consacré aux calculs atomistiques sur la diffusion de l'oxygène, du Cs et du Mo dans UO_2. Enfin, une discussion générale sur l'ensemble des résultats obtenus et les mécanismes de migration du Cs fera l'objet du chapitre 6. Nous finirons avec la conclusion et les perspectives associée

CHAPITRE 1 : CONTEXTE ET ETAT DE L'ART

La part d'électricité mondiale produite par le nucléaire a été estimée à 10,3 % au 1er janvier 2019 (AIEA, 2019). Plusieurs filières de réacteurs nucléaires existent se distinguant notamment par la nature des principaux éléments qui le compose, à savoir, le combustible, le modérateur neutronique et le fluide caloporteur. La filière des Réacteurs à Eau Pressurisée (REP) est la plus répandue à travers le monde (elle représente deux tiers des réacteurs dans le monde) et se caractérise par l'utilisation d'eau pressurisée qui joue le rôle de fluide caloporteur, ainsi que celui de modérateur neutronique.

La France possède un parc nucléaire conséquent, le deuxième après les Etats-Unis. Elle est en effet dotée de 58 REP en activité. Les réacteurs français peuvent être classés selon différents paliers technologiques en fonction de la puissance électrique qu'ils génèrent. Il y a 34 réacteurs de 900 MWe, 20 de 1300 MWe et 4 de 1450 MWe. Un réacteur de type EPR (European Pressurized water Reactor), dérivé de cette filière mais dont la technologie permettra d'atteindre 1600 MWe, est actuellement en construction sur le site de Flamanville. En 2018, l'ensemble du parc assurait ainsi 72 % de la production électrique française.

Dans ce chapitre, nous allons dans un premier temps rappeler brièvement le fonctionnement d'un REP. Les principales propriétés du combustible en réacteur seront également présentées ainsi que la réaction de fission. Les conditions accidentelles, avec la description d'un accident par perte de réfrigérant seront également abordées. Par la suite, les propriétés utiles du dioxyde d'uranium UO_2 seront également présentées. Cette thèse ayant pour objectif la caractérisation du comportement migratoire du Cs avec et sans Mo dans UO_2 et UO_{2+x}, nous aborderons les mécanismes d'oxydation du combustible. Enfin, nous ferons quelques rappels sur le comportement du Mo et présenterons l'état de l'art sur le comportement du Cs en conditions normales et accidentelles, dans UO_2 et dans UO_{2+x}.

1. Fonctionnement normal et accidentel d'un REP

1.1 Présentation d'un réacteur à eau pressurisée

Un REP est constitué par trois parties principales : le circuit primaire, le circuit secondaire et le circuit tertiaire dit de refroidissement. Le schéma de fonctionnement d'un REP est présenté en Figure 1. Seul le circuit primaire y est représenté.

Dans le circuit primaire se situe le cœur du réacteur, c'est-à-dire la cuve qui contient les assemblages combustibles dans lesquels la réaction de fission s'opère. Les assemblages combustibles des REP sont constitués de crayons contenant le combustible, comme présenté sur la Figure 1. Les spécificités du combustible et des assemblages dans les REP sont présentés plus en détail dans la partie suivante. Au contact de ces assemblages, le fluide caloporteur (l'eau) est chauffé à environ 300 °C grâce à l'énergie libérée par la fission. L'eau est pressurisée à une pression d'environ 155 Mpa afin de la maintenir à l'état liquide. La chaleur du caloporteur est ensuite transférée, dans le générateur de vapeur, à l'eau du circuit secondaire par convection à travers un faisceau tubulaire. La pression du circuit secondaire, inférieure à celle du circuit primaire, permet alors l'ébullition de l'eau. La vapeur créée va permettre d'actionner les turbines, couplées à un alternateur pour générer l'électricité. Le dernier circuit sert ensuite à re-condenser la vapeur d'eau du circuit secondaire. Pour cela, un réservoir d'eau froide est nécessaire pour faire circuler l'eau froide dans le condenseur qui permettra alors de transformer la vapeur en eau liquide à la sortie de la turbine.

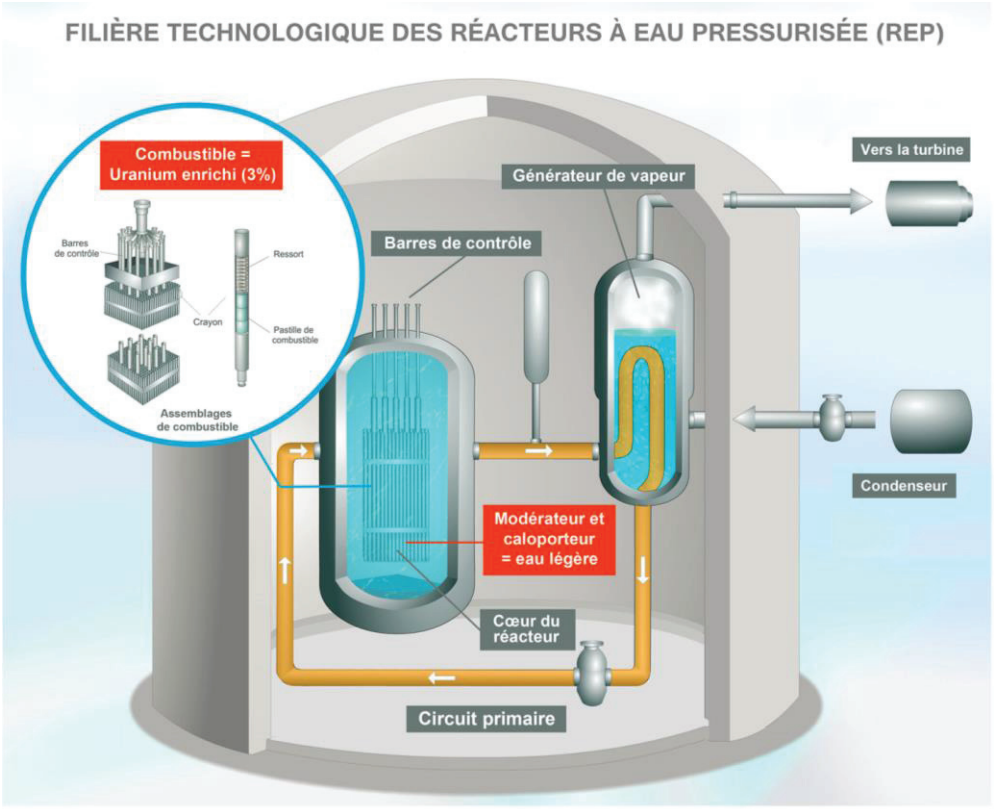

Figure 1 Circuit primaire d'un REP.

L'eau fait à la fois office de modérateur neutronique et de réfrigérant du cœur. Le rôle du modérateur est de contrôler le rendement de fission. Pour cela, les neutrons émis lors des fissions sont ralentis par chocs successifs avec les noyaux légers présents dans l'eau. Ils passent d'une énergie d'environ 2 MeV à 0,025 eV et sont alors appelés neutrons thermiques. La thermalisation des neutrons permet d'augmenter les sections efficaces de fission. Enfin, son rôle de réfrigérant permet de refroidir les assemblages combustibles.

1.2 Le combustible nucléaire en REP

La production d'énergie dans un REP provient du processus de fission nucléaire. Ce processus prend place lorsqu'un noyau fissile (uranium 235 ou plutonium 239) se scinde en deux noyaux plus légers après la capture d'un neutron. Cette réaction libère une quantité d'énergie d'environ 200 MeV et deux à trois neutrons en moyenne, entretenant ainsi la réaction de fission.

1.2.1 Les types de combustible utilisés dans les REP

Deux types de combustibles sont utilisés dans les REP : le dioxyde d'uranium UO_2 et le MOX (pour *Mixed OXide* en anglais), qui est un oxyde mixte uranium/plutonium $(U, Pu)O_2$. L'utilisation du MOX permet de recycler une partie du Pu issu du retraitement de combustibles UO_2 usés. La teneur en plutonium dans ces combustibles est d'environ 5 à 10 %. Le combustible le plus utilisé dans les REP est le dioxyde d'uranium. Cet oxyde possède une teneur naturelle en noyaux fissiles ^{235}U de 0,72 %at., ce qui n'est pas suffisant en REP pour entretenir la réaction en chaîne. En effet, les noyaux d'hydrogène présent dans le modérateur (l'eau) absorbent les neutrons et forment ainsi du deutérium. Le rendement neutronique est alors dégradé. C'est pourquoi, pour compenser cet effet, l'uranium naturel est enrichi en noyaux fissiles ^{235}U à hauteur de 3 à 5 %at.

1.2.2 Caractéristiques du combustible UO_2

Le combustible se présente sous forme de pastilles cylindriques de 8 mm de diamètre et de 14 mm de hauteur (Figure 2). Celles-ci sont élaborées par frittage de poudre d'UO_2 à haute température (1700 °C). A l'issue du frittage, les pastilles possèdent environ 5 % de porosités et une densité théorique de 10,96 g/cm^3. Le dioxyde d'uranium fritté ainsi est polycristallin et possède une taille de grain moyenne de 10 µm.

Figure 2 Photo de pastilles de combustible.

Le dioxyde d'uranium est une céramique qui possède une mauvaise conductivité thermique. A 800 °C, elle est de 0,035 W/cm/°C (Lemaignan, 2004). Ce matériau reste malgré cela bien adapté aux conditions réacteurs car c'est une céramique réfractaire qui a une température de fusion élevée de 2850 °C, et surtout, elle est stable sous irradiation. Les pastilles de combustible sont assemblées sous forme de crayons qui forment les assemblages combustibles. Ils sont présentés dans la partie suivante.

1.2.3 **Assemblage combustible**

Un assemblage de combustible est présenté en Figure 3(a). Il est constitué de crayons combustible ainsi que de crayons absorbants, aussi appelés barres de contrôle. Les barres de contrôle, constituées de matériaux absorbant les neutrons tels que l'alliage Argent-Indium-Cadmium (AIC) ou le carbure de bore B_4C, permettent de contrôler la réaction dans le cœur. Les crayons sont maintenus à l'aide d'une grille et de tubes guides.

Sur la Figure 3(b), un crayon de combustible est présenté. Les crayons de combustible sont des tubes de 4 mètres de hauteur constitués d'un alliage de zirconium, le Zircaloy-4, que l'on appelle gaine. Les pastilles de combustible sont empilées dans cette gaine et sont maintenues à l'aide d'un ressort en acier inoxydable situé en haut du crayon. Les crayons sont pressurisés avec de l'hélium à 35 bars permettant de compenser la pression externe appliquée par l'eau. En haut du tube, un volume libre appelé « plenum » est formé par le ressort (H. Bailly, D. Ménessier, C. Prunier, 1996). Il permet d'accommoder les gaz de fission relâchés depuis les pastilles au cours du fonctionnement en réacteur.

La gaine de Zircaloy constitue donc la première barrière de confinement du combustible et des PF, la seconde étant la cuve et la dernière, l'enceinte de confinement autour du cœur du réacteur. C'est pourquoi il est important de s'assurer de l'intégrité de cette gaine. De nouveaux alliages plus résistants sont ainsi considérés, comme le M5. Il s'agit aussi d'un composé de zirconium auquel est ajouté du niobium afin d'augmenter sa résistance à la corrosion.

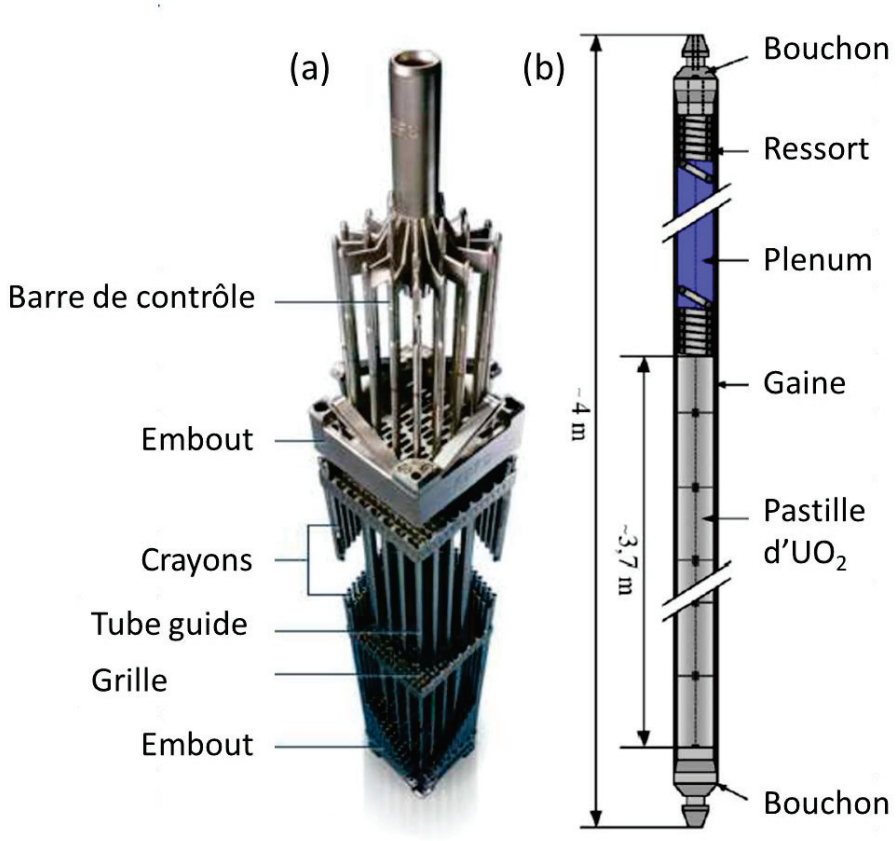

Figure 3 Illustrations en (a) d'un assemblage de combustible et en (b) d'un crayon de combustible.

1.2.4 Evolution de la microstructure du combustible en réacteur

En début de vie, sous l'effet de l'irradiation, les pastilles combustibles se densifient, les porosités s'éliminent et entrainent la réduction du volume des pastilles. Dans la partie précédente, nous avons vu que le dioxyde d'uranium présente une faible conductivité thermique. Cette faible capacité à évacuer la chaleur induit un gradient de température important entre le bord et le centre des pastilles. Ce gradient résulte de la différence de température entre la gaine de Zircaloy refroidie par le modérateur et le cœur de la pastille. Il est illustré sur la Figure 4 avec le profil en température présent dans une pastille UO_2 pour différentes puissances linéiques (en W/cm). En fonctionnement normal de réacteur, pour une puissance linéique de 186 W/cm, la température à la surface de la pastille est de 510 °C alors qu'au centre la température atteinte est de 920 °C. Plus la puissance linéique est élevée, plus le gradient de température l'est aussi. Ainsi, lors d'un transitoire de puissance, où la puissance linéique est de 420 W/cm, le gradient thermique est extrêmement marqué avec une température en surface de 610 °C pour une température au centre de 1850 °C. On parle alors de conditions anormales de fonctionnement.

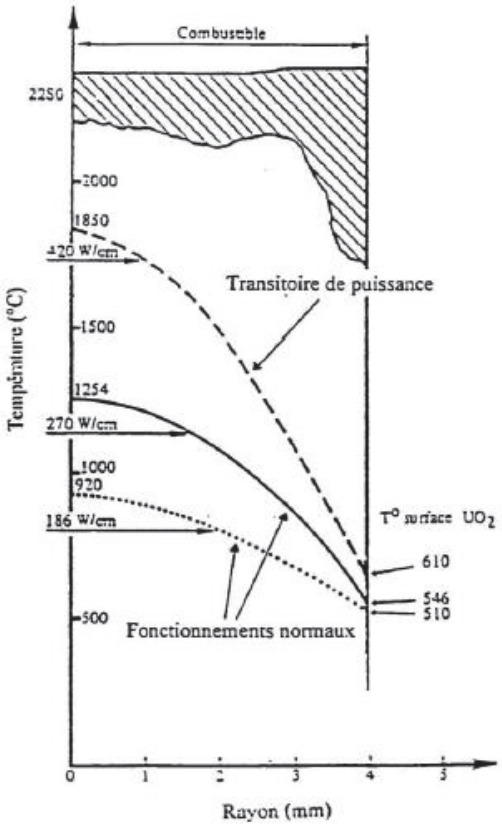

Figure 4 Profils de température dans une pastille combustible pour différentes puissances linéiques (Zacharie, 1997)**.**

Ce gradient thermique induit une forte dilatation au centre des pastilles et plus faible en périphérie. Ces dilatations génèrent de fortes contraintes qui peuvent être à l'origine de phénomènes de transport et de diffusion des PF et des défauts présents dans la matrice UO_2 et de fissures de la pastille. La dilatation des pastilles est également due à la présence des gaz de fission Xe et Kr. Elle a pour effet la déformation des pastilles et peut alors mener à leurs fracturations lors de l'irradiation. Sur la Figure 5, on observe que la dilatation induite par le gradient thermique mène à la formation de fissures. Elle contribue également à la suppression du volume libre entre la pastille et la gaine au cours de l'irradiation. Des interactions pastille-gaine (IPG) peuvent alors prendre place et conduire à une interaction entre les produits de fission et la gaine. Ce phénomène est parfois appelé mise en diabolo de la pastille du fait de la forme particulière que prend la pastille en se dilatant dans la gaine.

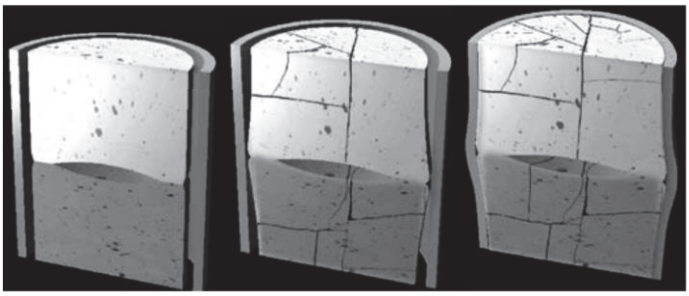

Figure 5 Illustration de l'évolution d'une pastille combustible sous irradiation. La pastille se fissure puis la mise en diabolo prend place, fermant les espaces libres entre la pastille et la gaine (CEA, 2008)**.**

Lors du fonctionnement en réacteur, une restructuration partielle du combustible est observée en périphérie, où une zone présentant une densité importante de défauts d'irradiation est créée. Dans cette zone, Spino *et al.* ont observé une diminution de la taille des grains de 10 µm à l'origine à 0,1 - 0,3 µm ainsi qu'une augmentation de la porosité estimée entre 5 et 20 % (Spino *et al.*, 1998). Cette zone est parfois appelée zone de rim ou encore structure à haut taux de combustion (HBS en anglais pour *High Burnup Structure*). L'apparition de cette structure particulière devient remarquable en périphérie des pastilles d'UO_2 lorsque le taux de combustion (cf. définition dans la partie 1.2.5) local excède 60 GWj/tU selon Hiernaut *et al.* (Hiernaut, Wiss, Papaioannou, R. J.M. Konings, *et al.*, 2008).

1.2.5 Gestion du combustible en réacteur

Au cours de sa vie en réacteur, le combustible s'épuise en noyaux fissiles sous l'effet des irradiations par des neutrons thermiques. Il est également soumis aux rayonnements issus des désintégrations β et γ des PF et α des actinides. Les noyaux fissiles laissent donc peu à peu place aux PF et les pastilles sont endommagées suites aux diverses irradiations. Le combustible s'enrichit par ailleurs en actinides majeurs et mineurs suite aux captures neutroniques. C'est pourquoi, en moyenne, il est renouvelé en partie (par tiers ou par quart) tous les 12 à 18 mois. La durée de vie totale du combustible varie entre 3 et 5 ans selon la puissance du réacteur. La durée d'un cycle d'irradiation est estimée par la quantité d'énergie produite (en joule) par jour et par tonne d'uranium soit en MWj/tU ou GWj/tU, il s'agit du taux de combustion dont la limite en France est fixée à 52 GWj/tU en moyenne pour un assemblage.

1.3 Les produits de fission

1.3.1 Création des produits de fission

La production d'énergie provient du processus de fission induit après la capture de neutrons thermiques par les noyaux d'uranium 235. Le processus est décrit dans l'équation (1).

$$^{235}_{92}U + {}^{1}_{0}n \rightarrow PF_1^* + PF_2^* + \bar{\nu}\,{}^{1}_{0}n \quad (1)$$

Lorsque le noyau ^{235}U fissionne, il se scinde en deux noyaux plus légers qui sont les produits de fission dans un état excité, PF_1* et PF_2*. Les fragments de fission sont instables et radioactifs, ils vont donc subir des désintégrations successives β^- (quatre en moyenne) jusqu'à la formation de noyaux stables. La réaction de fission est exothermique et dégage environ 200 MeV par fission ainsi que des neutrons rapides dont le nombre moyen par fission $\bar{\nu}$ se situe entre 2 et 3 pour le noyau ^{235}U. Ces neutrons émis sont ralentis grâce au modérateur et peuvent ainsi être capturés par des noyaux fissiles, entretenant alors la réaction de fission.

Lors de la fission, la plus grande partie de l'énergie excédentaire du noyau père est cédée aux produits de fission sous forme d'énergie cinétique, soit environ 160 MeV. Cependant, cette énergie n'est pas répartie de manière équitable entre les deux noyaux fils issus de la fission (environ 65 et 95 MeV). Cette répartition d'énergie entre les deux fragments s'explique par leur différence de masse. En effet, lors de la fission, il se forme un noyau relativement lourd et un noyau plus léger. Cette distribution bimodale dépend de l'énergie des neutrons incidents, de la nature du noyau fissile et du taux de combustion. La probabilité de formation des produits de fission est appelée rendement de fission. Sur la Figure 6, le rendement de fission des PF en fonction de leur masse atomique est présenté pour le noyau fissile ^{235}U[1].

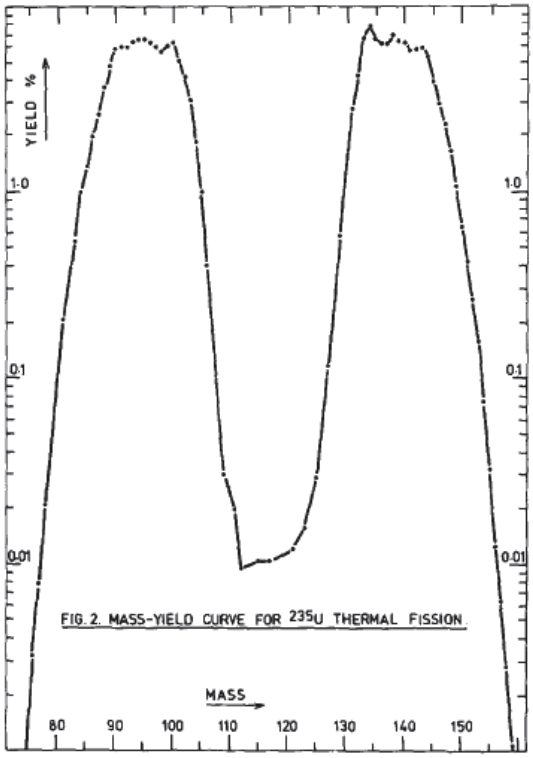

Figure 6 Rendement de fission (%) en fonction de la masse atomique des produits de fission issus d'un noyau ^{235}U (Crouch, 1977)**.**

Sur cette figure, on constate que les rendements les plus élevés sont centrés autour des masses 90 et 140 pour le noyau ^{235}U. Au total, plus de 40 éléments sont ainsi créés, parmi lesquels les plus abondants sont le Zr, Mo, Ba, Cs ou encore le Xe.

1.3.2 Chimie des produits de fission

Ces fissions engendrent donc une grande variété d'éléments chimiques dans le combustible, en quantité variable. Dans le Tableau 1, les principaux produits de fission créés sont classés selon leur famille chimique et les différentes proportions des éléments dans le combustible sont indiquées. Elles sont issues d'un combustible irradié pendant un an à un taux de combustion de 40 GWj/tU (Lemaignan, 2004).

Les produits de fission Cs et Mo sont surlignés en gras dans le tableau. Leurs proportions respectives sont de 7,5 % et 12,9 %. Ces éléments représentent donc une grande fraction de la totalité des produits de fission créés dans le combustible. Dans ce tableau, on remarque également que le Mo fait partie à la

[1] Il est intéressant de noter que le noyau ^{239}Pu contribue également aux fissions dans le combustible, à hauteur de 20 à 30 %. La courbe de rendement de fission des PF en fonction de leur masse atomique pour ce noyau est légèrement différente de celle correspondant au noyau ^{235}U mais reste semblable.

fois des métaux et des oxydes insolubles, sous forme d'inclusion dans les deux cas. En effet, dans le combustible, les produits de fission peuvent être sous forme d'atomes dissous, de bulles de gaz ou de précipités sous forme d'oxyde ou métallique. Deux types dominants de précipités se forment dans le combustible : les inclusions métalliques appelées « *white inclusions* » constituées de Mo, Tc, Ru, Rh et Pd ; et les « *grey phases* » (Ba, Sr, Cs)(Zr, U, Pu, Mo, RE)O_3 qui sont, pour la plupart, composées de $BaZrO_3$ et de terres rares (RE pour *Rare Earth*). La composition de ces phases varie selon l'historique d'irradiation du combustible (le rapport O/U initial, le gradient de température dans le crayon et le taux de combustion) (Kleykamp, 1985).

Tableau 1 Classement des principaux produits de fission par familles chimiques et proportions dans le combustible après un an d'irradiation à un taux de combustion de 40 GWj/tU (Lemaignan, 2004).

Type de produit de fission	Elément chimique	Proportion (%)
Gaz	Kr	2,1
	Xe	13,7
Volatils	**Cs**	7,5
	I	0,4
	Te	1,1
Métaux (inclusions)	Ru	6,1
	Pd	0,8
	Tc	3,2
	Rh	1,4
Mixte ↕	**Mo**	12,9
Oxydes insolubles (inclusions)	Ba	3,4
	Sr	1,9
Mixte ↕	Zr	16,5
Oxydes solubles	Ce	6,7
	Y	2,5
	Nd	10,5
	Pr	3,0
	La	3,6
Autres éléments mineurs		3,2

1.3.3 Classification des produits de fission selon leur volatilité

Le comportement des produits de fission dans le combustible est en grande partie gouverné par leur forme chimique qui peut affecter leur volatilité (c'est-à-dire leur capacité à être relâchés hors du combustible) de manière significative. Un classement des produits de fission en fonction de leur degré de volatilité a été établi comme suit (Pontillon et Ducros, 2010b) :

- Les volatils : Kr, Xe, I, Cs, Te et Sb
- Les semi-volatils : Mo, Ba, Rh, Pd et Tc
- Les peu-volatils : Ru, Ce, Nb, La, Y, Sr et Eu
- Les non-volatils : Zr, Nd et Pr

Ce classement permet d'estimer le relâchement potentiel des produits de fission hors du combustible. Il est la conséquence de la chimie des PF dans le combustible. Les gaz rares (Xe, Kr), présents dans le premier groupe, sont insolubles dans le combustible et vont être quasiment totalement relâchés à haute température. Leurs cinétiques de relâchement peuvent être assez rapides selon les conditions oxydo-réductrices. Dans un premier temps, ils se volatilisent depuis les porosités ouvertes de manière très rapide, puis, les quantités restantes dans les grains atteignent les porosités ouvertes par un mécanisme

de diffusion et peuvent ainsi être relâchées dans un second temps. Quant aux autres PF volatils (Cs, I et Te), leur relâchement serait majoritairement gouverné par la diffusion atomique dans les grains du combustible.

En ce qui concerne le second et le troisième groupe, leurs fractions de relâchement vont principalement dépendre des conditions oxydo-réductrice qui affectent la spéciation des différents PF. En effet, sous forme oxydée par exemple, un élément tel que le molybdène sous certaines conditions de température et de pression d'oxygène formera des oxydes volatils de type MoO_2 et MoO_3 qui pourront être relâchés contrairement au cas du Mo, qui sous conditions réductrices, se présente sous forme de précipités métalliques solides non volatils. Les produits de fission du dernier groupe ont tendance à former avec l'uranium une solution solide. Ils sont donc faiblement relâchés, même à de hautes températures, quelles que soient les conditions oxydo-réductrices auxquelles ils sont soumis (Brillant, Gupta et Pasturel, 2011). La chimie des PF dans le combustible constitue donc un aspect important pour comprendre les phénomènes à l'origine du relâchement des PF depuis le combustible.

1.4 Conditions accidentelles en REP

Nous rappelons dans un premier temps la classification des différents incidents et accidents nucléaires. Nous nous focalisons ensuite sur la description d'un Accident par Perte de Réfrigérant Primaire (APRP, ou LOCA en anglais pour *Loss Of Coolant Accident*). Ce type d'accident nous intéresse particulièrement car dans ce scénario, le combustible se retrouve dans une atmosphère de vapeur d'eau suite à une rupture de la gaine, menant à l'oxydation du combustible en UO_{2+x}.

1.4.1 Classification des évènements nucléaires

Les différents évènements nucléaires susceptibles d'intervenir dans les installations nucléaires sont classés selon l'échelle INES (*International Nuclear Event Scale*) qui est l'échelle internationale des événements nucléaires et radiologiques. Elle est schématisée sur la Figure 7.

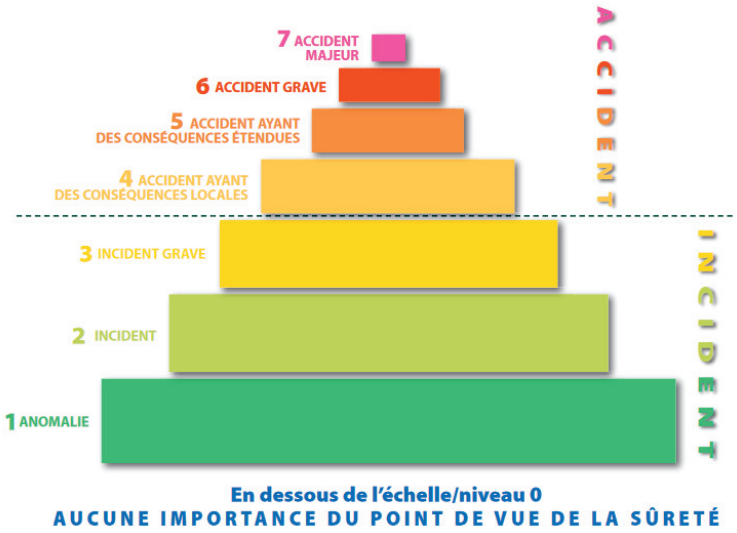

Figure 7 Représentation graphique de l'échelle INES (AIEA, 2008).

Selon cette échelle, les différents types d'évènements sont classés en catégories allant de 0 à 7. Il y a une distinction entre incident et accident. Les incidents sont compris dans les paliers 1 à 3. A noter qu'en dessous du premier palier, au niveau 0, il s'agit d'écarts sans importance d'un point de vue de la sûreté. Les accidents, eux, sont classés en quatre catégories entre les paliers 4 à 7. Les incidents vont avoir un impact limité pour l'environnement ou l'homme. En revanche, les accidents impliquent la dissémination

de PF dans l'environnement. Les différents types d'accidents se distinguent selon l'étendue des conséquences. L'impact des accidents de Fukushima et Tchernobyl était majeur, c'est pourquoi ils sont classifiés au rang 7 tandis que l'accident Three Miles Island est classé au rang 5.

1.4.2 Accident grave de réacteur

Il existe plusieurs types d'accidents pouvant survenir dans les réacteurs. Les accidents liés au déséquilibre entre la puissance produite par le combustible et la puissance évacuée par le caloporteur ont fait l'objet de nombreuses recherches. Deux catégories regroupent ce type d'accident : l'accident de refroidissement ou de perte de réfrigérant et l'accident de réactivité. Dans le premier cas, c'est le refroidissement qui fait défaut tandis que dans le second cas c'est le combustible qui produit trop de chaleur car la réaction de fission s'emballe (on parle de sur-criticité). Il s'agit d'accident de fonctionnement de classe 4.

Il est à noter que ce n'est qu'en cas de défaillance des systèmes de protection et de sauvegarde que l'on parle d'accident grave. L'accident grave implique la fusion du cœur et une importante émission de radioactivité.

Le scénario accidentel qui nous intéresse est celui de l'APRP, qui concerne la première catégorie. Le déroulement de ce scénario est présenté ci-dessous (CEA, 2012).

1.4.3 Le cas de l'APRP

La première étape d'un APRP est une brèche dans le circuit primaire impliquant une baisse du niveau d'eau dans la cuve. Le niveau de l'eau est alors insuffisant et ne recouvre plus les crayons de combustibles. L'eau qui a pour rôle de refroidir le combustible, se vaporise et ne peut plus refroidir correctement le combustible. Bien qu'à ce stade, la réaction de fission soit stoppée par l'absence de modérateur et la chute des barres de contrôle, le combustible continue de s'échauffer à cause de la chaleur produite par désintégrations des PF. C'est ce qu'on appelle la puissance résiduelle. Le combustible atteint alors de hautes températures (environ 800 °C). À ce stade, il est encore possible de limiter l'échauffement du combustible grâce à un système d'injection d'eau de secours qui va aider à évacuer la puissance résiduelle. Des injections d'acide borique sont également prévues pour absorber les neutrons et aider à stopper la fission dans le cœur. C'est ce qu'on appelle le renoyage du cœur. Cependant, les crayons combustibles, et notamment la gaine, ont pu être fragilisés au cours de l'accident, résultant en un relâchement des PF hors du circuit primaire.

Les évènements principaux pouvant survenir entre la perte de réfrigérant et le refroidissement du cœur peuvent être décrits en trois phases (IRSN, 2013) :

Première phase : la décompression

Au cours de cette phase, la gaine est soumise à une montée rapide en température et une pression interne, appliquée par l'hélium et les gaz de fission présents dans la gaine, qui s'exerce à cause de la dépressurisation du circuit primaire. Les gaines peuvent être ballonnées par endroit, limitant le passage de l'eau dans l'assemblage. Elle peut alors rompre sous l'effet des contraintes mécaniques et thermiques et une partie de l'inventaire des PF est relâché (notamment les gaz rares).

Deuxième phase : l'oxydation de la gaine

À ce stade, les crayons combustibles sont soumis à une atmosphère constituée de vapeur d'eau et un palier de température compris entre 900 et 1200 °C (selon les crayons) s'établit. Ces conditions ont pour effet d'accélérer l'oxydation de la gaine, qui s'oxyde en zircone selon la réaction (2).

$$Zr + 2\ H_2O \rightarrow ZrO_2 + 2\ H_2 \quad (2)$$

Il s'agit d'une réaction exothermique avec production d'hydrogène. La chaleur produite contribue à la puissance résiduelle et la production d'hydrogène dans l'enceinte peut devenir dangereuse car au-delà d'un certain seuil, il y a un risque d'explosion et donc de perte d'étanchéité de la cuve (on parle de « risque hydrogène »).

Dernière phase : le renoyage du cœur

Lors de cette phase, les crayons sont brusquement refroidis lorsque le cœur est renoyé par les systèmes de refroidissement de secours. La gaine, auparavant fragilisée par l'oxydation, peut alors se rompre sous l'effet du choc thermique. Dans ce cas, un relâchement additionnel de PF volatils (tel que le Cs) dans le circuit primaire devient possible. De plus, sous atmosphère oxydante (mélange H_2 + vapeur d'eau), le potentiel oxygène du combustible va augmenter (Iglesias *et al.*, 1999), menant alors à la formation d'UO_{2+x}.

A noter que dans le cas où les systèmes de secours n'ont pas permis le refroidissement du combustible, celui-ci peut rentrer en fusion avec les matériaux environnants (gaine et matériaux de structure) et former ce qu'on appelle un corium pouvant atteindre 3000 °C. Il s'agit alors d'un accident grave (IRSN et CEA, 2006).

Dans les deux cas, que le combustible soit renoyé ou non, les PF peuvent être relâchés et provoquer une contamination radioactive de l'environnement : c'est le « terme source ». De nombreux programmes de recherches sont dédiés à l'étude du combustible en conditions accidentelles et à l'évaluation du terme source.

Deux grandes catégories d'expériences permettent de caractériser le terme source d'un accident grave : les expériences analytiques et les essais intégraux. Les expériences analytiques consistent à effectuer des recuits sur du combustible et à mesurer les PF relâchés pendant ou après le recuit. L'intérêt de ce type d'expérience est la capacité à découpler les différents paramètres mis en jeu. Les essais intégraux sont conduits en réacteur expérimental sur du combustible irradié et le relâchement des PF est mesuré au cours des essais. Ces essais se rapprochent des conditions réelles mais il n'y a pas de découplage des paramètres. Les principaux programmes de recherches sur les accidents sont présentés dans la partie suivante (IRSN, 2013).

1.4.4 Etude du combustible en conditions accidentelles : les principaux programmes de recherche

Des programmes de recherches ont été mis en place au niveau international pour étudier le combustible en conditions accidentelles et notamment le relâchement des PF dans de telles conditions. Dans ce cadre, en 1989, l'IRSN a lancé un programme en collaboration avec EDF (Electricité de France) et le CEA (Commissariat à l'Energie Atomique) : le programme VERCORS (Vérification Expérimentale du Relâchement d'un Cœur de Réacteur lors d'un accident Sévère), dédié à l'étude du relâchement des produits de fission lors d'un accident grave en réacteur via des essais analytiques complémentaires aux essais intégraux du programme PHEBUS. De nombreux autres programmes ont été mis en œuvre au niveau international, dont le programme VEGA (*Verification Experiment of Gas/Aerosol release*) au Japon, mené par la JAEA (*Japan Atomic Energy Agency*) entre 1999 et 2004, dont le but est également l'étude du relâchement des produits de fission dans les réacteurs à eau légère. Les résultats issus de ces programmes ont permis de mieux comprendre le comportement des produits de fission et du combustible en conditions accidentelles. Divers paramètres tels que l'atmosphère, la température, le taux de combustion ou encore le type et la géométrie du combustible ont été testés.

Le programme PHEBUS a été mis en œuvre pour étudier les différentes étapes survenant lors d'un accident de fusion du cœur. Il s'agit d'essais intégraux qui ont été effectués par le CEA dans le réacteur de recherche de 40 MW conçu par le CEA dans les années 1970 et nommé PHEBUS. Au total, 6 essais ont été effectués entre 1993 et 2007 (Clément *et al.*, 2003).

Les essais sont divisés en plusieurs séries :

- Un premier groupe de quatre essais nommés FPT-0, FPT-1 FPT-2 et FPT-5. Ces essais ont permis d'étudier l'effet du taux d'irradiation et de l'atmosphère (oxydante ou réductrice) sur la dégradation du combustible, le relâchement et le transport des PF, ainsi que leur comportement dans l'enceinte de confinement. La particularité de ces essais est l'introduction d'une barre de contrôle de type AIC pour mieux comprendre son influence sur le comportement des PF.

- L'essai suivant, FPT-4, a visé à étudier la dernière phase du scénario accidentel avec l'étude du relâchement des PF peu volatils et des transuraniens, à partir d'un lit de débris et d'un corium.

- L'essai FPT-3 a permis de déterminer l'influence d'une barre de contrôle en carbure de bore sur la dégradation du combustible et le comportement des PF.

Le programme VERCORS est dédié à l'étude du relâchement des produits de fission lors d'un accident grave. Plusieurs tests ont été effectués au LAMA (Laboratoire d'Analyses de Matériaux Actifs) du CEA-Grenoble. Leur objectif est la quantification des relâchements des PF hors du combustible pour différentes températures, atmosphères et types de combustibles, dans des conditions représentatives d'un accident grave de REP (Ducros *et al.*, 2001; Pontillon *et al.*, 2005). En tout, le programme VERCORS, comporte 17 essais divisés en trois séries expérimentales. Une première série nommée VERCORS 1-6 entre 1989 et 1994. Elle a permis d'obtenir des données sur les produits de fission peu volatils grâce à des essais à haute température sur le combustible UO_2. Deux séries d'essais nommées VERCORS HT et VERCORS RT entre 1996 et 2002. La série VERCORS-HT comprend 3 essais à haute température. La série VERCORS-RT comprend 8 essais plus spécifiquement portés sur le relâchement des transuraniens.

Afin de compléter les résultats des programmes VERCORS, cinq essais **VERDON** ont été faits pour quantifier le terme source. L'objectif de ces essais était d'étendre la base de données VERCORS sur le relâchement des PF. Le même dispositif expérimental a été utilisé et les essais ont débuté en 2011 (Gallais-During *et al.*, 2017).

Le relâchement des PF depuis le combustible nucléaire en conditions accidentelles a aussi été étudié lors du **programme VEGA** mené au JAEA au Japon entre 1999 et 2004. Ce programme comprend 10 essais, semblables aux essais VERCORS mais menés sur des combustibles irradiés dans des REP et dans des REB (Réacteur à Eau Bouillante). Ces essais sont complémentaires des essais VERCORS car les températures étudiées sont plus élevées, elles vont jusqu'à 2855 °C.

2. Mécanismes d'endommagement de la structure UO_2 sous irradiation

L'irradiation du combustible donne naissance à de nombreux défauts. Ces défauts correspondent aux régions d'un cristal dans lesquelles un atome est entouré de proches voisins situés en des positions différentes de celles observées dans un cristal parfait. Ces défauts contrôlent le comportement et les propriétés du combustible. Il est donc important de comprendre leur nature, et quels sont les mécanismes impliqués dans leur création, migration et leur guérison.

2.1 Structure cristallographique d'UO_2

Le dioxyde d'uranium possède une structure cristalline de type fluorite CaF_2 du groupe d'espace $Fm\bar{3}m$. A température ambiante, le paramètre de maille est de 5,47 Å (Allen et Holmes, 1995). La structure fluorite est présentée sur la Figure 8 où l'on peut voir que les atomes d'uranium forment une maille cubique à faces centrées (CFC). Dans ce réseau uranium, les atomes d'oxygène sont incorporés dans les

sites tétraédriques de la structure CFC et forment ainsi un sous réseau de type cubique avec une distance inter-oxygène égale à la moitié du paramètre de maille.

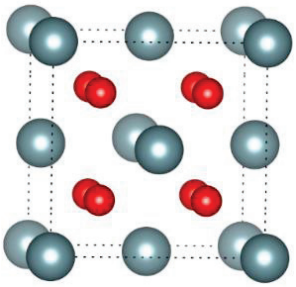

Figure 8 Structure du dioxyde d'uranium. En bleu les atomes d'uranium et en rouge le sous-réseau oxygène.

Il est également possible de visualiser la structure cristallographique de UO_2 comme un réseau cubique formé par les oxygènes et dont le centre d'un cube sur deux est occupé par un atome d'uranium. Les centres des cubes d'oxygène inoccupés sont les sites octaédriques vacants que les interstitiels peuvent occuper.

2.2 Les défauts ponctuels

Il existe plusieurs types de défauts ponctuels dans le réseau UO_2, les défauts intrinsèques qui sont les défauts de la maille pour lesquels aucun atome n'a été incorporé ou enlevé tandis que les défauts extrinsèques représentent les défauts nécessitant le départ ou l'incorporation d'atomes. Ces défauts sont représentés sur la Figure 9 ci-dessous.

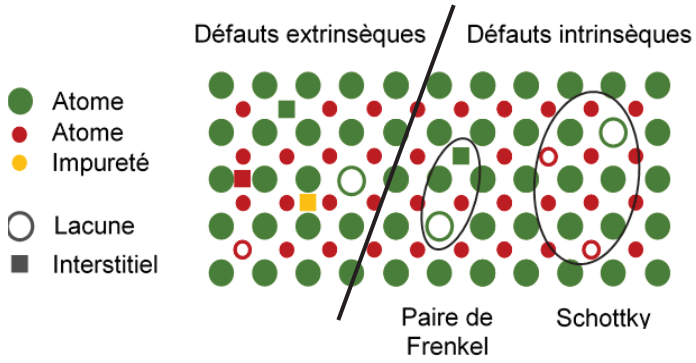

Figure 9 Défauts ponctuels existants dans la structure fluorite. Les défauts ponctuels sont des défauts extrinsèques, représentés à gauche. Le Schottky et la paire de Frenkel constituent les défauts intrinsèques dans UO_2.

Les lacunes désignent des atomes manquants dans le réseau. Lorsqu'un atome d'oxygène ou un atome d'uranium est absent de son site il s'agit respectivement d'une lacune oxygène et d'une lacune uranium. A l'inverse, lorsqu'un atome excédant est incorporé sur un site disponible, il s'agit d'un interstitiel. Cet interstitiel peut être un atome d'oxygène, d'uranium ou alors un hétéroatome, souvent qualifié d'impureté. Ces atomes sont majoritairement incorporés dans les sites octaédriques du réseau, les sites tétraédriques étant occupés par les atomes d'oxygènes. Lorsqu'une impureté est incorporée dans une lacune, on parlera plutôt de substitution dans ce cas. L'ensemble de ces défauts ponctuels sont chargés (sauf dans le cas d'un atome substitué par un autre atome de charge identique). Dans tous les cas, ils induisent une variation de la stœchiométrie par défaut ou excès d'oxygène. Ils peuvent également s'associer et former des défauts plus complexes, tels que des paires de Frenkel (association d'une lacune et d'un interstitiel de même nature) ou des défauts de Schottky, association d'une lacune uranium et de deux lacunes oxygènes. Ces défauts ont la particularité d'être neutres et n'induisent aucune variation de stœchiométrie.

La notation choisie pour désigner ces défauts est la suivante :

- V_U et V_O pour la lacune d'uranium et la lacune d'oxygène.

- PF_U et PF_O pour la paire de Frenkel uranium et la paire de Frenkel oxygène.

- I_X pour désigner que l'espèce X se trouve en position interstitielle. Par exemple, un interstitiel oxygène sera noté I_O.

- et S pour le défaut de Schottky.

Le Tableau 2 présente quelques valeurs d'énergies de formation des défauts ponctuels trouvées dans la littérature. Ces énergies sont généralement déterminées par calculs atomistiques, essentiellement par calculs *ab initio* avec la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) mais aussi en statique moléculaire à l'aide de potentiels semi-empiriques. On remarque le nombre restreint de données expérimentales, qui s'explique par la difficulté à mettre en œuvre des expériences permettant de sonder les défauts ponctuels à l'échelle atomique.

Tableau 2 Energies de formation des défauts ponctuels dans UO_2 calculées en DM et en DFT. Les valeurs expérimentales de Matzke (Matzke, 1987) **sont également ajoutées.**

		Energie de formation des défauts (eV)							
		V_O	**V_U**	**I_O**	**I_U**	**PF_O**	**PF_U**	**S**	**Référence**
DM	***CRG***	-	-	-	-	5,7	15,5	11,6	(M. W.D. Cooper, Rushton et Grimes, 2014)
	SMTBQ	-	-	-	-	4,4	6,1	9,4	(Sattonnay et Tétot, 2013)
	COMB	6,3	7	-2,4	10,3	5,3	17,3	8,1	(Li, 2019)
DFT	***LSDA+U 96 atomes***	7,5	9,1	-2,2	8,2	5,4	17,2	10,6	(Geng, Chen, Kaneta, Iwasawa, *et al.*, 2008)
	GGA 24 atomes	6,1	4,8	-2,5	7,0	3,6	11,8	5,6	(Freyss, 2005)
	LDA 24 atomes	6,7	3,3	-2,9	7,3	3,8	10,6	5,8	(Crocombette, 2002)
EXP.		-	-	-	-	3 - 4	9,5	6 - 7	(Matzke, 1987)

On remarque que les valeurs des énergies de formation des défauts simples (lacunes et interstitiels) ne sont pas disponibles avec les potentiels SMTB-Q et CRG. C'est la conséquence du formalisme utilisé par ces potentiels, qui sont incapables de calculer des énergies de défauts chargés. De manière plus générale, excepté pour certains potentiels (COMB), seules les énergies des défauts neutres (PF_O, PF_U et S) sont calculées avec les potentiels semi-empiriques. Cela est dû à la méthode de calcul de l'énergie de formation qui requiert l'utilisation de l'énergie de référence d'un atome seul ; ce qui ne peut pas être fait dans le formalisme des potentiels empiriques en statique moléculaire.

D'autre part, les valeurs d'énergies présentées dans le Tableau 2 sont disparates selon la méthode de calcul utilisée. Sur l'ensemble des valeurs présentées ici, celles de Crocombette (Crocombette, 2002) se rapprochent le plus des valeurs expérimentales. On observe néanmoins les mêmes tendances. Les PF_O sont plus facilement formées que les PF_U dans tous les cas. La formation des lacunes uranium semble préférentielle par rapport à celle des lacunes oxygène. Pour finir, l'interstitiel oxygène est le défaut le

plus facilement formé dans UO_2. Il possède une énergie de formation négative, ce qui indique que ce défaut est stable dans la structure. On peut donc en déduire qu'il est énergétiquement favorable d'incorporer des atomes d'oxygène dans la structure fluorine de l'UO_2.

2.3 Les défauts étendus

Les défauts étendus concernent plusieurs dimensions de défauts. Il peut s'agir d'amas de défauts ponctuels, de défauts linéaires, dislocations et joints de grains, ou encore de défauts volumiques tels que des porosités ou des précipités. Ces défauts sont très importants car ce sont eux qui confèrent ses propriétés au combustible, les dislocations par exemple, gouvernent ses propriétés élastiques. Les dislocations sont des défauts linéaires, témoins d'une discontinuité dans l'organisation cristalline. Ces défauts sont également importants vis-à-vis de la migration des PF. Les dislocations, les joints de grains et les porosités peuvent servir de chemins pour la diffusion des PF, ou à l'inverse, de piège pour les défauts ponctuels. Les agrégats de lacunes peuvent piéger les PF et ainsi inhiber leurs migrations dans les pastilles.

Les techniques bien adaptées à l'observation de ces défauts sont la microscopie électronique à transmission (MET) et à balayage (MEB). Les calculs atomistiques réalisés à l'aide de potentiels empiriques, tels que la DM, sont aussi de plus en plus sollicités pour étudier ces défauts. Avec l'augmentation des ressources de calculs il devient de plus en plus facile de modéliser des défauts étendus (qui nécessitent de grandes boîtes de simulation contenant beaucoup d'atomes) comme par exemple des dislocations ou des joints de grains.

Sur la Figure 10, sont présentés des clichés MET de combustibles UO_2 irradiés en REB, clichés (a) et (b), et en REP (c) à des taux de combustion respectifs de 23, 44 et 83 GWj/tU.

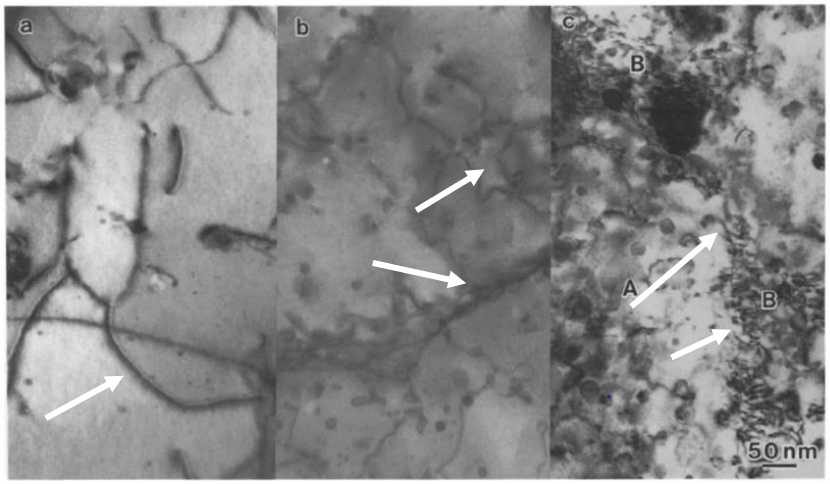

Figure 10 Clichés MET de combustibles irradiés à 23, 44 et 83 GWj/tU. Des dislocations sont indiquées par des flèches sur les trois clichés (Nogita et Une, 1994)**.**

Sur la Figure 10, à mesure que le taux de combustion augmente, la densité de dislocation augmente. Les boucles de dislocations apparaissent à 44 GWj/tU (de type interstitiels dans les plans <110>). A 44 GWj/tU, un réseau enchevêtré de dislocation est formé. A 83 GWj/tU, une densité très importante de dislocations enchevêtrées est observée (région B). Les auteurs ont également observé des bulles de quelques nanomètres vers les dislocations, ainsi que des précipités métalliques d'environ 15-30 nm.

De tels précipités métalliques avait déjà été observés auparavant par Thomas *et al.* comme présenté sur la Figure 11 (zones (B)). Sur cette figure, on observe également la présence de paires « bulle-particule » qui correspondent à l'association d'un précipité métallique avec une bulle (zone (C)).

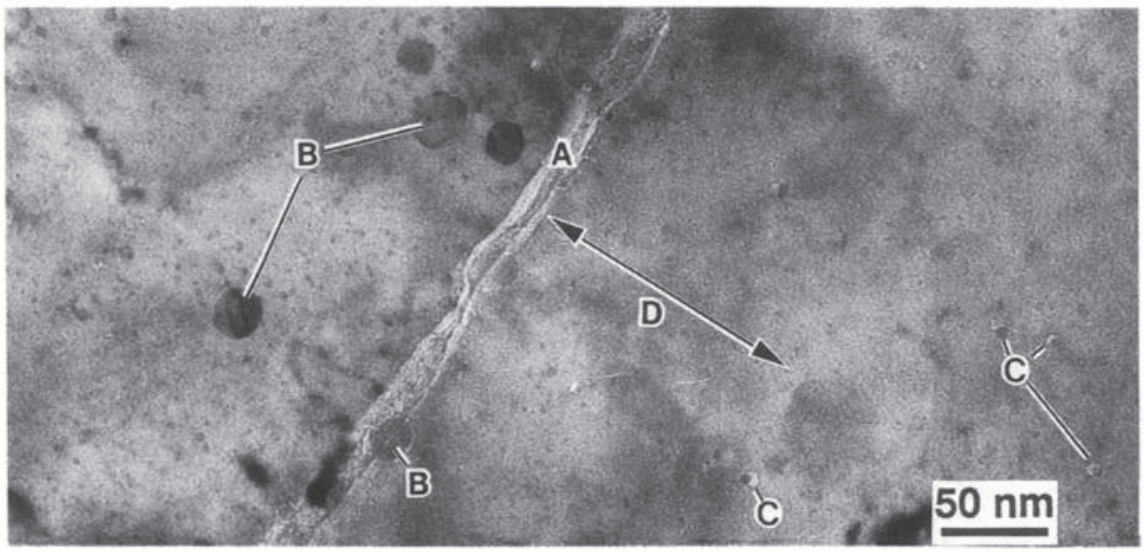

Figure 11 Cliché MET de la microstructure en bord de pastille irradiée à 44 GWj/tU, avec en (A) un joint de grain contenant des bulles nanométriques ; en (B) des précipités métalliques (Mo-Ru-Pd-Tc-Rh) ; en (C) des paires bulle-particule et en (D) des zones ne contenant aucune bulle (Thomas, Beyer et Chariot, 1992)**.**

La Figure 12 montre un cliché MET haute résolution d'un combustible irradié à 49 GWj/tU. On observe des précipités métalliques, les « *five-metal* » composés de Mo, Tc, Ru, Rh et Pd. Ils se distinguent à l'aide des franges de Moiré qui apparaissent lorsque deux cristaux aux orientations différentes sont superposés. Ces franges témoignent donc de la présence de précipités possédant une orientation cristalline ou un paramètre de maille différent de la matrice UO_2.

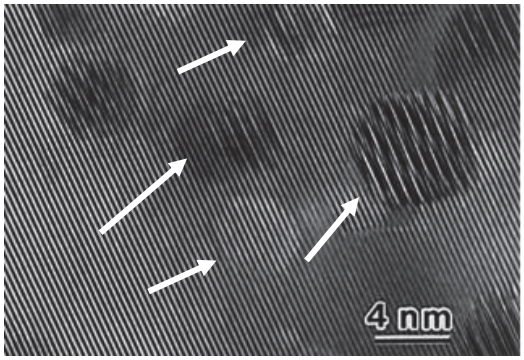

Figure 12 Cliché MET haute résolution d'un combustible irradié à 49 GWJ/tU. Des flèches montrent la présence de franges de Moiré, témoignant de la présence de précipités métalliques dans l'échantillon (Nogita et Une, 1998)**.**

Par ailleurs, plusieurs calculs ont été faits en dynamique moléculaire pour étudier les dislocations dans UO_2. Fossati *et al.* ont par exemple calculé les énergies de défaut d'empilement des dislocations dans les trois principaux plans d'UO_2. Ils se sont également intéressés à la corrélation entre l'augmentation de la température et le désordre structurel induit au cœur des dislocations. Une observation intéressante est que le nombre de défauts oxygène au cœur des dislocations augmente significativement au-delà de 1225 °C (Fossati, Van Brutzel et Devincre, 2013). Le nombre de défauts uranium reste stable sur la même gamme de température (entre 25 et 1725 °C). Cette observation peut être corrélée avec les observations expérimentales montrant un désordre dans le sous-réseau oxygène à partir de 1725 °C, qui augmente lorsque la température augmente (Clausen *et al.*, 1984). D'après Fossati *et al.*, ce serait donc les défauts oxygène qui auraient le plus d'impact sur la mobilité des dislocations.

2.4 Mécanismes de création des défauts sous irradiation

Lors de sa vie en réacteur le combustible subit de nombreuses irradiations. Comme nous l'avons vu précédemment, les PF lorsqu'ils sont créés, emportent la majorité de l'énergie cinétique libérée (qui est d'environ 200 MeV). Ils sont ensuite ralentis dans le matériau et transfèrent leur énergie aux atomes du réseau par interactions électroniques ou nucléaires jusqu'à leur arrêt. La grandeur importante pour qualifier le parcours des ions dans un matériau donné est le pouvoir d'arrêt S(E) (équation (3)).

$$S(E) = -\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}x} = Se + Sn \quad (3)$$

Cette grandeur est exprimée en unité d'énergie par unité de distance, souvent en keV/nm.

Le pouvoir d'arrêt dépend de la nature de l'ion incident, de son énergie et du matériau dans lequel il pénètre. Le pouvoir d'arrêt est la somme de deux termes : le pouvoir d'arrêt électronique (noté Se) et le pouvoir d'arrêt nucléaire (Sn). Ils rendent compte de l'énergie déposée le long du parcours de l'ion et de la nature de l'endommagement lors des interactions avec les atomes du réseau. Si le pouvoir d'arrêt prédominant est électronique, l'endommagement induit le long du parcours de l'ion créera essentiellement des ionisations et des excitations électroniques. Au contraire, si c'est le pouvoir d'arrêt nucléaire qui prédomine, l'endommagement sera balistique car les interactions en jeu seront principalement des cascades de collisions entre les différents atomes rencontrés le long du parcours de l'ion. Le pouvoir d'arrêt électronique d'UO_2 pour un PF lors de sa création est d'environ 18 keV/nm pour les fragments lourds et 22 keV/nm pour les plus légers.

Le combustible subit aussi des irradiations via les désintégrations β et γ des PF. Ces modes de désintégrations ne contribuent pas à la création de défauts dans la structure, ils induisent seulement des ionisations. En revanche, les désintégrations α des actinides mineurs produits lors de l'irradiation sont une source d'endommagement. En effet, le noyau issu de cette désintégration possède une énergie de recul d'environ 100 keV et le pouvoir d'arrêt prédominant est de type nucléaire. L'atome de recul va alors créer des cascades de collisions importantes (nombreux atomes déplacés, loin de leur site initial). La particule α a en moyenne une énergie de 5,5 MeV menant aussi à la formation de cascades, mais moins importantes.

2.4.1.1 Endommagement balistique

Lors d'une cascade de déplacement, le premier atome déplacé est appelé PKA (pour *Primary Knocked Atom*). Il va à son tour mettre en mouvement d'autres atomes. Pour qu'un atome soit déplacé de son site, une énergie minimale est requise, appelée énergie de seuil. Les énergies de seuil de l'uranium et de l'oxygène dans UO_2 ont été déterminées expérimentalement pour la première fois par Soullard (Soullard, 1978). D'autres valeurs ont été proposées (Meis et Chartier, 2005; Dacus, Beeler et Schwen, 2019), mais les valeurs de Soullard restent la référence, elles sont de 40 eV pour l'uranium et 20 eV pour l'oxygène (Soullard, 1978).

Selon l'énergie du PKA, le nombre d'atomes déplacés par la suite est plus ou moins important. D'une manière générale, la cascade induit la création de nombreux défauts, en majorité des paires de Frenkel mais également la création d'agrégats de lacunes qui peut conduire à la formation de nano-cavités. Cet aspect est important car ces nano-cavités peuvent servir de pièges pour les atomes, notamment ceux qui sont insolubles.

Des cascades de déplacement dans UO_2 ont été simulées par DM. Martin *et al.* ont étudié l'impact de l'énergie des PKA sur le nombre de lacunes créées, ainsi que la formation d'amas de défauts (Martin *et al.*, 2010). Les cascades de déplacements ont été simulées à deux températures : 25 et 425 °C, et l'énergie des PKA d'uranium a été variée entre 1 keV et 80 keV. Ils ont observé que le nombre de défauts d'uranium ou d'oxygène augmente proportionnellement avec l'énergie initiale du PKA. Le nombre de défauts oxygène est plus élevé que le nombre de défauts uranium, en accord avec les énergies de seuil déterminées par Soullard qui montraient que le déplacement des atomes d'uranium nécessite un apport

d'énergie deux fois supérieur à celui nécessaire au déplacement des atomes d'oxygène. Les lacunes forment des amas, qui sont également de plus en plus nombreux à mesure que l'énergie initiale du PKA augmente, et ce, quelle que soit la température.

D'autre part, Martin *et al.* ont simulé des cascades de collisions avec un PKA possédant une énergie de 10 keV dans UO_2 (Martin *et al.*, 2010). Ils ont mis en évidence la création d'un plus grand nombre d'agrégats de lacunes et de plus grande taille lorsque le nombre de cascades augmente. Sur la Figure 13, le nombre d'agrégats formés en fonction du nombre de lacunes par agrégat est présenté pour 1 et 36 cascades de collisions de 10 keV.

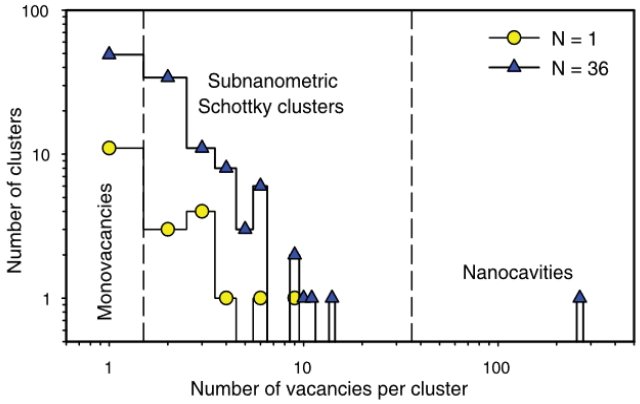

Figure 13 Distribution des lacunes après N = 1 et N = 36 cascades de déplacements successives de 10 keV (Martin *et al.*, 2010)**.**

D'après la figure 13, on observe que plus il y a de cascades, plus le nombre de clusters augmente ainsi que le nombre de lacunes dans chaque cluster. Pour 36 cascades, il est même possible d'observer une nanocavité (cluster d'environ 300 lacunes).

De nombreux calculs de DM sur les cascades de déplacements ont également été réalisés par Van Brutzel *et al.* (Van Brutzel, Chartier et Crocombette, 2008). Ces auteurs ont notamment étudié les défauts créés lors d'une cascade au voisinage des joints de grains en simulant un bi-cristal (deux grains séparés par un joint de grain unique). En comparant avec un monocristal (absence de joint de grain), ils ont mis en évidence que davantage de défauts sont créés en présence de joints de grains : ils sont en moyenne sept fois plus nombreux dans les bi-cristaux que dans les monocristaux.

2.4.1.2 Endommagement électronique

L'endommagement par interactions électroniques et par ionisation peut être caractérisé par la formation de traces de fission résultant des interactions des PF avec les électrons des atomes de la matrice. Les traces de fission sont visibles dans la matrice UO_2 lorsque le pouvoir d'arrêt électronique est compris entre 22 et 29 keV/nm (Matzke, Lucuta et Wiss, 2000). Les modèles les plus couramment utilisés pour expliquer l'apparition de ces traces de fission sont le modèle de la pointe thermique (Toulemonde *et al.*, 2012) et le modèle de l'explosion coulombienne (Fleischer, Price et Walker, 1965).

Modèle de la pointe thermique

Dans ce modèle, l'énergie cinétique de l'ion est transférée aux atomes voisins sous forme d'énergie thermique. L'énergie de l'ion incident est d'abord cédée aux électrons du cortège qui vont ensuite la transmettre au réseau atomique par un couplage électron-phonon. Ce transfert d'énergie augmente localement, et pendant un temps très court, la température du matériau. L'élévation de température est très importante et peut même, parfois, excéder la température de fusion. Le matériau étant rapidement refroidi (il subit l'équivalent d'une trempe thermique), la structure reste figée avec d'importantes modifications créées par le passage de l'ion. Le matériau devient alors marqué par une trace cylindrique le long du parcours de l'ion incident que l'on appelle « trace de fission ».

Matzke *et al.* ont observé des traces de fission en MET sur de l'UO_2 irradié avec des ions de différentes énergies (et donc de différent Se). Les rayons des traces observées ont été estimés entre 1,5 et 5 nm suivant la valeur du Se. La température a également un effet sur la taille radiale des traces, à température ambiante, la zone fondue a un rayon maximal de 1,5 ± 2 nm. L'effet de pointe thermique s'ajoutant à la température initiale de l'échantillon, on s'attend à ce que la zone fondue soit plus large dans du combustible irradié en réacteur (Matzke, Lucuta et Wiss, 2000).

L'explosion coulombienne

Dans ce modèle, les atomes sont ionisés le long du sillage de l'atome incident (PF). Dans le cas où les électrons n'ont pas eu le temps de retourner vers leurs atomes d'origine, l'interaction coulombienne crée une répulsion entre les différents ions créés qui sont chargés positivement. Ils sont alors déplacés en position interstitielle. La trace formée présente alors une densité atomique plus faible en raison des atomes déplacés.

2.4.1.3 Guérison des défauts

Nous l'avons vu, il peut exister plusieurs types de défauts dans UO_2, relatifs à la structure fluorine ou créés par irradiation. Plusieurs mécanismes de guérison de ces défauts existent, ils peuvent se recombiner spontanément ou sous l'effet de la température. En réacteur, sous l'effet de la température, les défauts créés sont mobiles. Il y a donc une compétition entre les mécanismes de création et de guérison des défauts. C'est une des raisons qui explique la présence de la zone HBS en périphérie des pastilles où le taux de combustion est élevé et la température trop faible en périphérie des pastilles pour permettre la recombinaison des défauts créés par irradiation.

Recombinaison spontanée

Il peut y avoir une guérison des défauts par recombinaison ou annihilation lorsque les défauts étendus piègent les défauts ponctuels. La recombinaison des défauts intervient notamment pour les paires de Frenkel lorsque l'interstitiel et la lacune sont au voisinage. Van Brutzel *et al.* ont estimé que la distance maximale permettant la recombinaison spontanée entre la lacune et l'interstitiel est inférieure à deux et trois liaisons atomiques pour la paire Frenkel oxygène et uranium respectivement (Van Brutzel, Chartier et Crocombette, 2008). D'après Lemaignan, une fois la cascade de déplacement terminée, environ 90 % des défauts sont recombinés (Lemaignan, 2004). Soullard *et al.* ont déterminé un taux de recombinaison de 70 % (Soullard, 1985). La majorité des défauts créés se recombinent donc spontanément à l'issue de la cascade. Au-delà de cette distance, les défauts peuvent se recombiner via un processus de diffusion. Il est donc également possible d'aider la recombinaison à l'aide de traitements thermiques permettant la diffusion thermique des différents défauts.

Guérison en température

Nogita et Une (Nogita et Une, 1993) se sont intéressés à la guérison thermique des défauts d'irradiation dans des pastilles d'UO_2 irradiées puis recuites. Les échantillons d'UO_2 ont été irradiés à une puissance linéique de 300 - 350 W/cm (correspondant à un taux de combustion de 23 GWj/tU). A cette puissance, la température maximale atteinte est d'environ 550 - 600 °C. Les échantillons ont ensuite été recuits sous atmosphère He/H_2 2 % pendant 5 h à différentes températures entre 450 et 1800 °C. Ils ont observé que le recuit des défauts apparait à environ 650 °C. A 850 °C, la guérison est complète. Les défauts sont dans un premier temps guéris via la recombinaison des interstitiels et des lacunes, puis par migration des défauts ponctuels dans les puits de défauts (aux joints de grains et dans les clusters de défauts).

D'autres études sur des monocristaux d'UO_2 ont permis de déterminer plus précisément les mécanismes et seuils de température permettant la guérison des défauts. Par exemple, Matzke et Turos (Matzke et Turos, 1992) ont utilisé la RBS/C (*Rutherford Backscaterring Spectrometry Channeling*) pour étudier les défauts créés après implantation ionique de monocristaux d'UO_2 avec des éléments lourds (tels que Te, I, Xe et Cs). Ils ont ensuite étudié la guérison thermique de ces défauts en effectuant des recuits post-

implantation à différentes températures. Dans des expériences similaires, Weber (Wj. Weber, 1983) a étudié la guérison thermique des défauts créés dans des monocristaux d'UO_2 irradiés avec des particules alpha en effectuant des recuits post-irradiation. Il a utilisé la DRX (Diffraction de Rayons-X) pour caractériser les changements du paramètre de maille dus à la création/guérison des différents défauts présents dans les monocristaux.

De ces expériences, les principaux seuils thermiques de guérison des différents défauts mis en évidence sont les suivants :

- À -196 °C, les I_U se recombinent, mais les cinétiques sont très faibles (Matzke et Turos, 1992).
- À -163 °C, la mobilité des I_U devient possible, excepté à forte concentration de défauts où la formation d'amas piège les I_U et empêche la guérison (Matzke et Turos, 1992).
- A 300 °C, la migration des I_O est activée, permettant une recombinaison avec des V_O (Wj. Weber, 1983).
- Entre 575 et 600 °C, la mobilité des V_U est activée (Wj. Weber, 1983; Matzke et Turos, 1992).
- Entre 700 et 800 °C, les V_O deviennent mobiles (Turos, Matzke et Kwiatkowski, 1990).
- Au-delà de 1500 °C, le dioxyde d'uranium est complètement restructuré, tous les défauts sont guéris (Matzke et Turos, 1992).

2.5 Autodiffusion de l'uranium et de l'oxygène

Les coefficients de diffusion de l'oxygène et de l'uranium dans UO_2 ont fait l'objet de beaucoup de recherches. Puisqu'il s'agit de la diffusion d'atomes propres à la matrice, on parle d'autodiffusion. L'autodiffusion de l'oxygène et de l'uranium dans le combustible a des conséquences déterminantes sur les propriétés du combustible et le comportement des PF. Différents processus sont contrôlés par la diffusion de l'oxygène et de l'uranium, tels que la croissance des grains, les fractures, le relâchement des gaz de fission ou encore la conductivité thermique (Amaya, Kubo et Korei, 1996; Walker *et al.*, 2005). Cependant, les coefficients d'autodiffusion de l'oxygène et de l'uranium sont difficilement accessibles par l'expérience. De plus, ils sont impactés par la stœchiométrie, la présence de défauts ponctuels, impuretés ou encore la microstructure (joints de grains, amas de défauts…).

Par ailleurs, de nombreux calculs DFT et DM ont été réalisés, les simulations atomistiques étant bien adaptées à la description de la diffusion des atomes. Les méthodes couramment utilisées sont la *Nudged Elastic Band* (NEB), méthode statique pour déterminer les énergies de migration en DFT et en statique moléculaire. En DM, la méthode du déplacement quadratique moyen (MSD pour *Mean Square Displacement*), permet de déterminer les coefficients de diffusion à différentes températures et ainsi de déterminer l'énergie d'activation avec la loi d'Arrhenius (équation (4)).

$$D = D_0 \, e^{\left(-\frac{E_a}{KT}\right)} \quad (4)$$

Avec D, le coefficient de diffusion (cm^2/s), D_0 le facteur pré-exponentiel (cm^2/s), E_a l'énergie d'activation (eV), T la température (K) et K la constante de Boltzmann ($K = 8{,}62 \times 10^{-5}$ eV/K).

Le facteur pré-exponentiel et l'énergie d'activation donnent des informations importantes sur les mécanismes impliqués dans la diffusion des PF. Ils permettent d'évaluer la fréquence de saut de l'atome considéré ainsi que l'énergie requise pour activer le mécanisme.

Nous présentons des résultats d'énergies de migration de l'uranium et de l'oxygène obtenus par calculs statiques (NEB) dans UO_2, suivis des coefficients d'autodiffusion de l'uranium et de l'oxygène, obtenus expérimentalement et par calculs (DM), dans UO_2 et dans UO_{2+x}.

2.5.1 Migration de l'uranium et de l'oxygène dans UO_2 et dans UO_{2+x}

Kuksin et Smirnova ont effectué des calculs avec la méthode NEB en statique moléculaire afin de déterminer les énergies de migration des défauts I_U et I_O (Kuksin et Smirnova, 2014). Les potentiels empiriques utilisés pour ces calculs sont les potentiels de Morelon, Potashnikov et Yakub. Les énergies de migration obtenues sont présentées dans le Tableau 3 ci-dessous.

Tableau 3 Energies de migration (eV) des interstitiels oxygène et uranium dans UO_2 en NEB avec les potentiels de Morelon, Potashnikov et Yakub (Kuksin et Smirnova, 2014)**.**

	I_O	I_U
Morelon *et al.*	0,69	2,15
Potashnikov *et al.*	0,98	2,4
Yakub *et al.*	1,35	3,3

Les valeurs des énergies de migration de I_O sont plus faibles que celles de I_U quel que soit le potentiel utilisé. D'après les calculs, on peut donc conclure que l'interstitiel oxygène migre plus facilement que l'interstitiel uranium dans UO_2.

Ces résultats sont en accord avec les résultats DFT de Dorado *et al.* qui ont également effectué des calculs NEB (Dorado *et al.*, 2011, 2012) pour déterminer les énergies de migration de I_O et I_U. Ils ont considéré quatre mécanismes de migration différents : les mécanismes interstitiels direct et indirect et les mécanismes lacunaires selon les directions <100> et <110>. Le mécanisme de migration lacunaire implique que l'atome considéré saute dans la lacune la plus proche de la même espèce selon les directions <100> ou <110> dans le cristal. Dans le mécanisme interstitiel direct, l'interstitiel situé dans un site octaédrique se déplace jusqu'à un autre site octaédrique voisin. Le mécanisme indirect s'opère en deux temps : l'interstitiel, initialement placé dans un site octaédrique, se met en substitution d'un atome voisin, qui alors se déplace dans un autre site octaédrique à son tour.

Les énergies de migration de l'interstitiel d'uranium et de l'interstitiel d'oxygène, obtenues selon ces quatre mécanismes, sont présentées dans le Tableau 4.

Tableau 4 Energies de migration (eV) de l'uranium et de l'oxygène dans UO_2 selon quatre mécanismes différents. Les énergies ont été obtenues en DFT avec la méthode NEB avec les approximations GGA et GGA+U par Dorado *et al.* (Dorado *et al.*, 2011, 2012)**.**

		Interstitiel direct	**Interstitiel indirect**	**Lacune dans la direction <100>**	**Lacune dans la direction <110>**
I_O	GGA	3,6	**1,1**	1,2	2,7
	GGA+U	3,2	0,9	**0,7**	2,5
I_U	GGA	5,8	-	-	**4,4**
	GGA+U	7,9	**4,1**	7,2	5,5

Les résultats du Tableau 4 montrent que les mécanismes de migration les plus favorables sont le mécanisme interstitiel indirect et le saut dans la lacune suivant la direction <100>, à l'exception de I_U, pour qui le chemin le plus favorable est suivant la direction <110>. Le moins favorable est le mécanisme interstitiel direct qui requiert un apport d'énergie plus important que dans le cas des autres mécanismes. On remarque également, en accord avec les résultats issus des calculs avec les potentiels empiriques, que l'énergie de migration de l'interstitiel d'uranium est toujours supérieure à celle de l'interstitiel d'oxygène.

2.5.2 Coefficients d'autodiffusion de l'uranium dans UO_2 et UO_{2+x}

Sur la Figure 14 sont présentées les droites d'Arrhenius de l'autodiffusion de l'uranium dans UO_2 obtenues expérimentalement. Les expériences réalisées sur des échantillons polycristallins sont en traits pleins et celles sur des échantillons monocristallins en tirets (A.B. Auskern et Belle, 1961; Alcock *et al.*, 1965; Reimann et Lundy, 1969; Matzke, 1987; Sabioni, Ferraz et Millot, 1998).

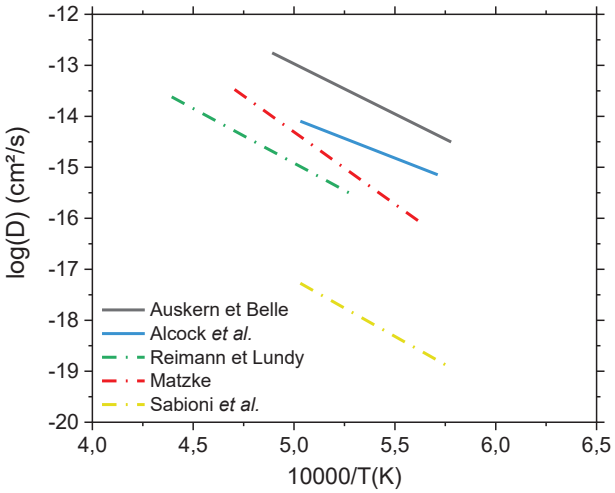

Figure 14 Diagramme d'Arrhenius des coefficients d'autodiffusion de l'uranium dans UO_2. Les expériences réalisées sur des échantillons polycristallins sont en traits pleins et celles sur des échantillons monocristallins en tirets.

Des écarts assez importants sont observés selon les différents auteurs. Les valeurs de Sabioni *et al.* sont particulièrement faibles (Sabioni, Ferraz et Millot, 1998). Selon ces auteurs, les différences observées pourraient être dues à des écarts à la stœchiométrie, engendrés par de légères variations de la pression partielle oxygène. Le nombre et la nature des impuretés présentes peut également influencer la diffusion de l'uranium. La diversité des techniques mises en œuvres pour déterminer les coefficients de diffusion pourrait également expliquer ces disparités.

Les valeurs des coefficients de diffusion de l'uranium déterminées par les autres auteurs (A. B. Auskern et Belle, 1961; Alcock *et al.*, 1965; Reimann et Lundy, 1969; Matzke, 1987) sont comprises entre 10^{-12} et 10^{-16} cm²/s, entre 1400 et 2000 °C, polycristaux et monocristaux confondus. Elles sont donc très faibles : l'uranium diffuse peu. D'une manière générale, on remarque que les coefficients de diffusion de l'uranium sont plus faibles dans les monocristaux que dans les polycristaux. De plus, les énergies d'activation sont un peu plus élevées dans les monocristaux : elles sont respectivement de 5,6 eV, 4,3 eV et 4,4 eV (Reimann et Lundy, 1969; Matzke, 1987; Sabioni, Ferraz et Millot, 1998), tandis que dans les polycristaux les énergies d'activation sont d'environ 4 eV. On note un bon accord avec les valeurs déterminées par Dorado *et al.* avec la méthode NEB (cf. 2.5.1), qui sont autour de 4 eV également (Dorado *et al.*, 2012).

Dans UO_{2+x}, la diffusion de l'uranium est favorisée par rapport à UO_2. Marin et Contamin (Marin et Contamin, 1969) ont déterminé une énergie de migration de 3,7 eV pour un x compris entre 0,03 et 0,27. Matzke donne la valeur de 2,6 eV dans UO_{2+x} mais la stœchiométrie est inconnue (Matzke, 1969).

Marin et Contamin (Marin et Contamin, 1969) ont également mis en évidence qu'à 1500 °C, les coefficients de diffusion de l'uranium augmentent à mesure que UO_2 s'oxyde. A la stœchiométrie (x = 0), les valeurs sont autour des 10^{-15} cm²/s. Lorsque x est supérieur à 0,1, les coefficients sont de l'ordre de 10^{-11}-10^{-13} cm²/s, soit au minimum deux ordres de grandeur plus élevés.

2.5.3 Coefficients d'autodiffusion de l'oxygène dans UO_2 et UO_{2+x}

Dans UO_2

Plusieurs auteurs ont étudié la diffusion de l'oxygène dans UO_2 (A.B. Auskern et Belle, 1961; Marin et Contamin, 1969; Hadari, Kroupp et Wolfson, 1971; Dorado *et al.*, 2011). Leurs mesures expérimentales sont regroupées sur la Figure 15. Dorado *et al.* ont déterminé le coefficient de diffusion de l'oxygène dans de l'UO_2 polycristallin et monocristallin (en tirets sur la figure). Les autres données sont issues d'échantillons polycristallins (traits pleins).

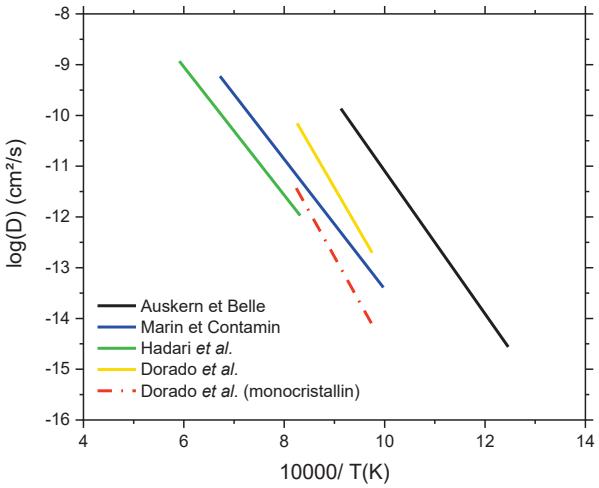

Figure 15 Diagramme d'Arrhenius des coefficients d'autodiffusion de l'oxygène dans UO_2.

Les coefficients de diffusion de l'oxygène, déterminés expérimentalement, sont compris entre 10^{-9} et 10^{-14} cm²/s entre 560 et 1400 °C. On remarque des valeurs plus faibles d'un ordre de grandeur dans le cas de l'échantillon monocristallin comparé à l'échantillon polycristallin (Dorado *et al.*, 2011). Il retrouve cependant une énergie d'activation semblable entre les deux échantillons, d'environ 4 eV. L'ensemble des valeurs sont en bon accord, excepté les valeurs d'Auskern et Belle qui sont plus élevées. Les valeurs d'énergie d'activation de la diffusion de l'oxygène sont comprises entre 2,9 et 4,1 eV. Elles sont donc plus faibles que celles de l'autodiffusion de l'uranium. En revanche, les valeurs expérimentales sont plus élevées que les valeurs obtenues par NEB (qui étaient, pour les mécanismes les plus favorables, de l'ordre de l'eV) (cf. 2.5.1).

En dynamique moléculaire, Kuksin *et al.* ont calculé les coefficients de diffusion de l'oxygène avec trois potentiels empiriques différents, les potentiels de Morelon, Potashnikov et Yakub (Kuksin et Smirnova, 2014). Les calculs de la diffusion de l'oxygène ont été réalisés à des températures allant jusqu'à 1800 K. Ces températures ont été choisies car elles ne génèrent pas de nouveaux défauts dans la structure et permettent d'étudier la diffusion des défauts initiaux seulement (Kuksin et Smirnova, 2014). Les résultats sont présentés sur la Figure 16. Deux mécanismes ont été considérés par ces auteurs, le mécanisme de diffusion via des lacunes (en trait pleins) et via des interstitiels (en tirets).

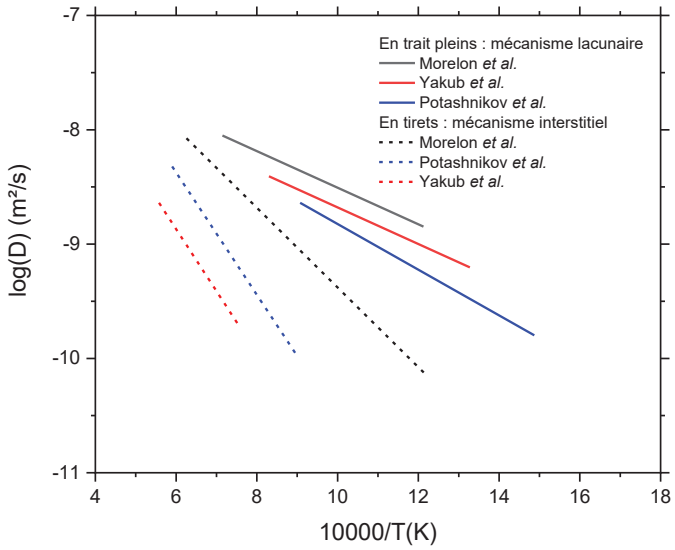

Figure 16 Coefficients de diffusion de l'oxygène calculés avec les potentiels de Morelon *et al.*, Yakub *et al.* et Potashnikov *et al.* (Kuksin et Smirnova, 2014)**.**

D'après la Figure 16, on remarque que le mécanisme de migration interstitiel est moins favorable à la migration de l'oxygène que le mécanisme lacunaire. En effet, les valeurs de coefficients de diffusion pour un même potentiel à une température donnée sont plus élevées avec le mécanisme lacunaire. Les énergies de migration sont également plus faibles pour la lacune que pour l'interstitiel. Les valeurs des énergies de migration de I_O et V_O calculées avec les méthodes MSD en DM, et NEB en statique moléculaire, sont présentées dans le Tableau 5.

Tableau 5 Energies de migration (eV) des défauts oxygène (I_O et V_O) dans UO_2, obtenues par statique et dynamique moléculaire avec les potentiels Morelon, Potashnikov et Yakub (Kuksin et Smirnova, 2014)**.**

	Dynamique (MSD)		**Statique (NEB)**	
	V_O	**I_O**	**V_O**	**I_O**
Morelon *et al.*	0,32	0,68	0,34	0,69
Potashnikov *et al.*	0,41	1,1	0,44	0,98
Yakub *et al.*	0,32	1,2	0,4	1,35

Les deux méthodes donnent des énergies de migration plus faibles pour V_O que pour I_O. Ce sont donc les lacunes d'oxygène qui vont préférentiellement assister la diffusion de l'oxygène au sein d'UO_2. Par ailleurs, on note également que les valeurs sont plus faibles que les valeurs expérimentales de plusieurs eV.

Dans UO_{2+x}

Dans la littérature, on dénombre plusieurs auteurs qui se sont intéressés à la diffusion de l'oxygène en fonction de la déviation à la stœchiométrie dans UO_{2+x} (Belle, 1969; Contamin, Bacmann J.J. et Marin, 1972; Ruello *et al.*, 2004; Berthinier *et al.*, 2013). Par ailleurs, Behera *et al.* ont effectué des calculs kMC (*kinetic Monte-Carlo*) pour déterminer les coefficients d'autodiffusion de l'oxygène en fonction du x (Behera *et al.*, 2016). Les résultats issus de ces différents travaux sont présentés ci-dessous.

Sur la Figure 17 sont présentés les coefficients d'autodiffusion de l'oxygène en fonction du x pour différentes températures entre 400 °C et 1400 °C. Les données expérimentales sont issues des travaux de Belle (Belle, 1969) et Contamin *et al.* (Contamin, Bacmann J.J. et Marin, 1972), elles sont comparées aux résultats des calculs kMC de Behera *et al.* (Behera *et al.*, 2016) sur la diffusion d'un di-interstitiel oxygène.

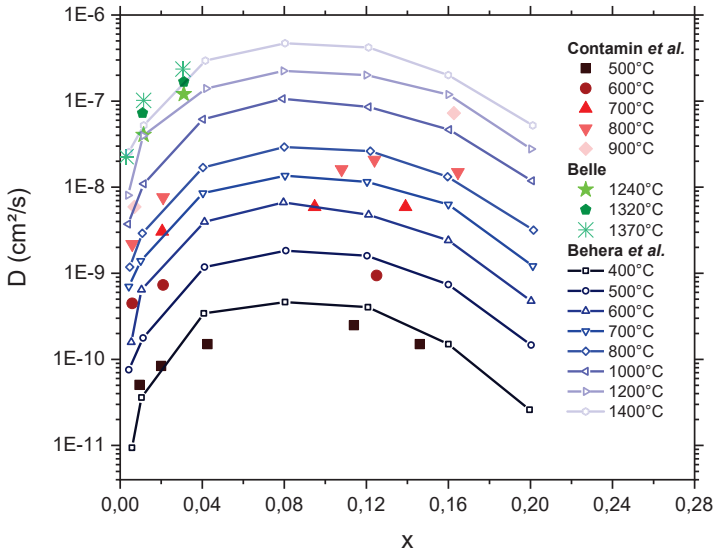

Figure 17 Coefficient d'autodiffusion de l'oxygène dans UO_{2+x} en fonction du x pour différentes températures entre 400 et 1370 °C. Les données de Contamin *et al.* et de Belle sont expérimentales tandis que les données de Behera *et al.* sont issues de calculs kMC.

Sur cette figure, on remarque plusieurs évolutions du coefficient de diffusion de l'oxygène selon la température et la déviation stœchiométrique considérée. Entre 500 et 800 °C, les données de Contamin *et al.* montrent que les coefficients de diffusion de l'oxygène sont du même ordre de grandeur lorsque x est compris entre 0,02 et 0,15, pour une température donnée. A partir de 900 °C, il augmente d'un ordre de grandeur pour un x de 0,16 (Contamin, Bacmann J.J. et Marin, 1972). Les données de Belle, entre 1240 °C et 1370 °C, montrent une augmentation plus rapide en fonction du x. Cependant, la gamme de x sondée est limitée puisqu'elle s'arrête à environ 0,03 (Belle, 1969). D'une manière générale, lorsque la température et la déviation à la stœchiométrie augmentent, le coefficient de diffusion de l'oxygène augmente également. Les données de Behera *et al.* confirment cette tendance. Cependant, pour une température donnée on observe que le coefficient de diffusion de l'oxygène augmente jusqu'à un x égal à 0,04 puis reste constant entre 0,04 et 0,12. Au-delà de 0,12, le coefficient de diffusion diminue à nouveau pour atteindre, à x = 0,20, des valeurs similaires à celles obtenues à très faible déviation stœchiométrique (x < 0,01) (Behera *et al.*, 2016). On note également que les données issues des calculs sont en bon accord avec les résultats expérimentaux.

Ruello *et al.* ont également étudié la diffusion de l'oxygène dans UO_{2+x}, pour deux gammes de x différentes : la première pour $x \leq 0,03$, et la seconde pour $0,07 \leq x \leq 0,17$ (Ruello *et al.*, 2004). Le diagramme d'Arrhenius de ces résultats est présenté sur la Figure 18.

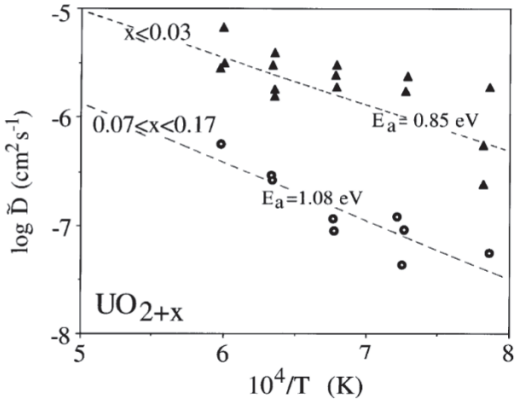

Figure 18 Diagramme d'Arrhenius des coefficients de diffusion de l'oxygène dans UO_{2+x} obtenus expérimentalement par Ruello *et al.* pour deux gammes de x (Ruello *et al.*, 2004)**.**

Sur la Figure 18, on observe que la diffusion de l'oxygène est affectée de manière importante par la déviation à la stoechiométrie. La diffusion de l'oxygène semble favorisée lorsque le x est plus faible, les coefficients de diffusion de l'oxygène étant plus élevés lorsque $x \leq 0,03$. Il y a plus d'un ordre de grandeur de différence entre les deux gammes de x. Ces résultats sont donc en bon accord avec les résultats de Belle (Belle, 1969). L'énergie d'activation est également plus faible lorsque $x \leq 0,03$. Elle est de 0,85 eV tandis que pour $0,07 \leq x \leq 0,17$, elle est de 1,08 eV.

D'autre part, via des simulations de dynamique moléculaire, Mbongo *et al.* ont calculé le coefficient de diffusion de l'oxygène dans $UO_{2\pm x}$ avec le potentiel SMTB-Q (MBongo *et al.*, 2019). Le diagramme d'Arrhenius présenté en Figure 19 récapitule ces résultats. Ils sont comparés avec des données de la littérature.

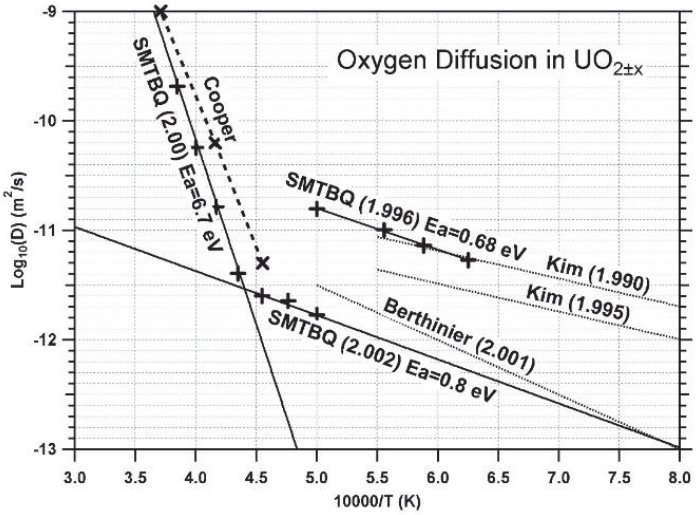

Figure 19 Diagramme d'Arrhenius des coefficients de diffusion de l'oxygène dans $UO_{2\pm x}$ obtenus avec le potentiel SMTB-Q (MBongo *et al.*, 2019)**. Les stœchiométries et énergies d'activation de la diffusion de l'oxygène sont indiquées sous les droites.**

En comparant les données dans UO_2 et dans $UO_{2,002}$, on remarque que cette faible sur-stœchiométrie change de manière significative les résultats sur la diffusion de l'oxygène. Dans UO_2, les coefficients sont plus élevés ainsi que l'énergie d'activation, calculée à 6,7 eV tandis que dans $UO_{2,002}$, elle est de 0,8 eV. La diffusion de l'oxygène est donc beaucoup plus favorable dans UO_{2+x} que dans UO_2. Il faut cependant noter que la valeur de 6,7 eV est élevée en comparaison des précédentes données. Cependant, les valeurs des coefficients de diffusion de l'oxygène obtenues par calculs sont beaucoup plus faibles que celles obtenues expérimentalement, de plusieurs ordres de grandeurs. On remarque par ailleurs que l'énergie d'activation déterminée pour $UO_{2,002}$ est en bon accord avec celle de Ruello *et al.* (Ruello *et al.*, 2004), qui avait déterminé une énergie d'activation de 0,85 eV pour un $x < 0,03$.

Pour conclure, la diffusion de l'oxygène dans UO_{2+x} est un phénomène important car elle contrôle l'oxydation du dioxyde d'uranium. En sur-stœchiométrie, même faible, la diffusion de l'oxygène est favorisée quelle que soit la température, comme ce qui avait été observé dans le cas de l'autodiffusion de l'uranium.

3. Oxydation du dioxyde d'uranium

Le dioxyde d'uranium est un matériau très sensible à l'oxydation. En conditions normales, le combustible a tendance à s'oxyder au cours du temps, sous l'effet des irradiations. La formation d'UO_{2+x} peut également intervenir en cas d'accident de type APRP. Comme nous l'avons vu dans la partie précédente, l'oxydation du dioxyde d'uranium affecte de manière significative ses propriétés (élastiques, thermiques) et surtout, de diffusion. Elle affecte aussi les PF créés dans le combustible, notamment leur

spéciation chimique et leur comportement migratoire. C'est pourquoi il est important de considérer la stœchiométrie dans notre étude sur la diffusion du Cs et du Mo dans le dioxyde d'uranium. Dans cette partie, nous présentons les propriétés de la phase UO_{2+x} et les mécanismes d'oxydation du combustible.

3.1 Propriétés de la phase UO_{2+x}

Dans la structure cristallographique du dioxyde d'uranium UO_2, les atomes d'uranium sont sous forme de cations et les atomes d'oxygène sous forme d'anions à des degrés d'oxydation respectifs de +IV et –II. Cependant, l'uranium peut se trouver sous divers degrés d'oxydation allant de +III à +VI permettant d'importants écarts à la stœchiométrie. Le diagramme de phase du système O-U est présenté sur la Figure 20 pour des rapports O/U allant de 1,90 à 2,40 (Higgs *et al.*, 2007).

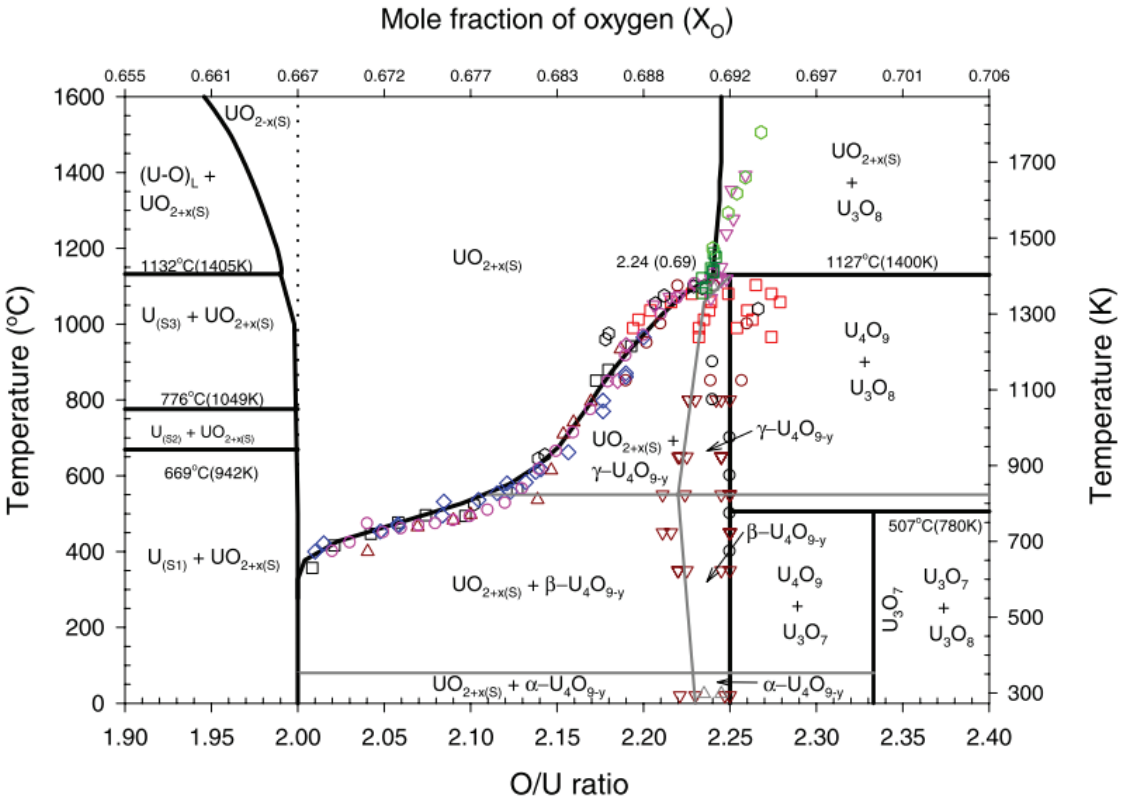

Figure 20 Diagramme de phase du système O-U pour des rapports O/U compris entre 1,90 et 2,40 (Higgs *et al.*, 2007)**.**

Le diagramme de la Figure 20 montre les domaines d'existence d'un grand nombre de phases U-O. La phase UO_2 n'existe que pour un rapport strictement égal à 2,00. Des écarts à cette stœchiométrie mènent à la formation d'UO_{2+x}. Cette phase est stable sur une large gamme de rapports O/U (entre 2 et 2,4), cependant elle est instable à faible température. En fonction de la température et du rapport O/U, cette phase UO_{2+x} va coexister avec d'autres oxydes tels que U_3O_8 et U_4O_9. Différentes phases U_4O_9 existent selon la température et la déviation à la stœchiométrie : α, β, γ- U_4O_9 (McEachern, 1997; Rousseau *et al.*, 2006). Les structures de ces oxydes sont dérivées de la structure fluorine du dioxyde d'uranium stœchiométrique dans lesquels les atomes d'oxygène s'insèrent sur des sites interstitiels. La présence de ces atomes d'oxygène supplémentaires s'accompagne du déplacement des atomes d'uranium voisins (McEachern, 1997).

Les atomes d'oxygène en excès, incorporés sur les sites interstitiels, interagissent entre eux et forment de plus larges défauts, dont les plus connus sont le cluster de Willis (Willis, 1964; Conradson *et al.*, 2004) et le cuboctaèdre (Bevan, Grey et Willis, 1986). Ils ont été mis en évidence par diffraction de

neutrons. Plus récemment, Desgranges *et al.* ont également utilisé la diffraction de neutrons pour montrer la présence de cuboctaèdre dans U_4O_9 et U_3O_7 (qui correspondent respectivement à un x de 0,25 et 0,33) (Desgranges *et al.*, 2009; Desgranges, Pasquet et Roure, 2011).

Cluster de Willis

Willis a été le premier à mettre en évidence la structure particulière que forment les défauts d'oxygène dans l'UO_2 sur-stœchiométrique. Il a utilisé la diffraction neutronique dans de l'$UO_{2,13}$ et a montré que les interstitiels d'oxygène s'étaient réarrangés pour former un défaut étendu. Ce défaut étendu est la combinaison de deux paires d'interstitiels d'oxygène, une suivant la direction <110> et l'autre suivant <111>. La combinaison de ces deux paires de défauts s'accompagne de deux lacunes d'oxygène. Ce défaut, appelé cluster de Willis et souvent noté (2 :2 :2), est présenté sur la Figure 21 (Willis, 1964).

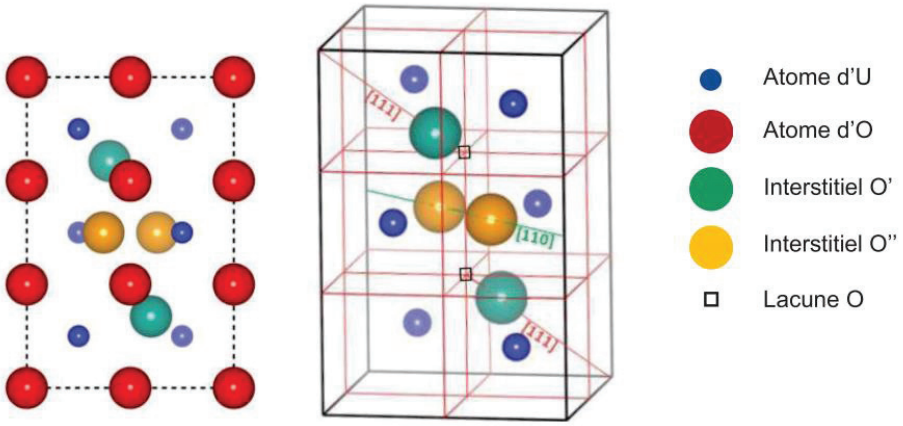

Figure 21 Représentation de la structure de l'UO_{2+x} et du cluster de Willis.

Le cuboctaédre

La structure spécifique du cuboctaèdre a été découverte par Bevan (Bevan, Grey et Willis, 1986). Il s'agit de quatre interstitiels d'oxygène qui forment un agrégat avec huit atomes d'oxygène de la matrice qui sont déplacés de leur site initial. Par calculs DFT, Geng *et al.* ont prédit que la formation de la structure cuboctaédrique était plus stable avec un atome additionnel au centre, à faible température. La structure cuboctaédrique, avec un atome au centre, est présentée sur la Figure 22. Des flèches représentant la déformation du réseau uranium au voisinage du cuboctaèdre sont indiquées sur la figure. Les atomes d'uranium au centre des faces sont déplacés de 24 pm vers l'extérieur tandis que les atomes aux sommets sont déplacés de 35 pm vers le cuboctaédre (L. Nowicki, F. Garrido, A. Turos, 2000).

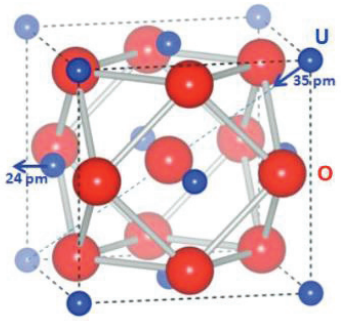

Figure 22 Représentation de la structure cuboctaédrique avec un interstitiel d'oxygène au centre. Les atomes d'uranium sont en bleu et les atomes d'oxygènes en rouge. La déformation du réseau uranium est indiquée par les flèches. Pour plus de clarté, la taille des atomes d'uranium a été réduite sur ce schéma.

Le type de défaut dominant varie suivant l'oxydation d'UO_2. La répartition des défauts oxygène évoluerait suivant la sur-stœchiométrie de la manière suivante (Elorrieta *et al.*, 2016) :

- $0 < x < 0,05$: les défauts, encore sous forme d'interstitiels d'oxygène, sont répartis aléatoirement dans la structure fluorine.

- $0,05 < x < 0,15$: à ce taux d'oxygène, il y a la présence de régions où les défauts ponctuels sont peu à peu remplacés par des clusters de Willis.

- $0,15 < x < 0,23$: les défauts ponctuels ont laissé la place aux défauts étendus, il y a la présence mixte de clusters de Willis et de cuboctaèdres dans la structure.

- $x > 0,23$: les cuboctaèdres deviennent majoritaires.

Cependant, selon des simulations de DM, le cluster de Willis est métastable (Govers *et al.*, 2007; Geng, Chen, Kaneta et Kinoshita, 2008), il se transformerait en une nouvelle structure plus stable : le di-interstitiel séparé (*split di-interstitial* en anglais). Il s'agit d'un cluster triangulaire d'oxygène situé sur le plan <111> et centré sur une lacune. Parmi les trois atomes d'oxygène, il y a deux interstitiels et le troisième atome d'oxygène a simplement été déplacé de son site initial. Si deux défauts di-interstitiels sont liés, ils forment alors un quadri-interstitiel. Ce serait le cluster le plus stable dans UO_{2+x} à 0 K selon la DFT (Andersson *et al.*, 2012). Les calculs de DM confirment cette conclusion : avec le potentiel de Basak, Ichinomiya *et al.* ont calculé une barrière de migration plus faible pour les di-interstitiels que pour les interstitiels isolés (Basak, Sengupta et Kamath, 2003; Ichinomiya *et al.*, 2009). De même, Bai *et al.*, via des calculs dynamiques de type TAD (*Temperature Accelerated Dynamics*), ont conclu que les di-interstitiels ont la barrière de migration la plus faible parmi cinq configurations : du simple interstitiel au penta-interstitiel (association de cinq I_O) (Bai *et al.*, 2013). Wang *et al.*, en DM ont observé que le cluster de Willis se transforme en di-interstitiel, plus stable pour un x inférieur à 0,125 (Wang, Ewing et Becker, 2014).

3.1.1 Evolution du paramètre de maille dans UO_{2+x}

Dans UO_{2+x}, lorsqu'un interstitiel oxygène est incorporé sur un site octaédrique (introduisant alors une charge négative de -2), la charge est compensée par l'oxydation de deux ions uranium en U^{5+}. La taille de l'ion diminuant lorsque sa charge augmente, on observe une contraction du paramètre de maille dans UO_{2+x} par rapport à UO_2 (Allen et Holmes, 1995).

La variation du paramètre de maille dans UO_{2+x} est supposée suivre la loi de Vegard[2] dans le domaine sur-stœchiométrique ($0 \leq x \leq 0,25$). Le paramètre de maille diminue donc de façon linéaire lorsque la déviation à la stœchiométrie (x) augmente.

Plusieurs auteurs, à partir de données expérimentales ou de calculs (DFT et DM), ont déterminé les relations linéaires décrivant l'évolution du paramètre de maille en fonction de x. Sur la Figure 23 est présentée l'évolution du paramètre de maille en fonction du x d'après des données expérimentales (symboles pleins) et les données obtenues par calculs atomistiques (symboles ouverts).

Par ailleurs, Teske *et al.* (Teske, Ullmann et Rettig, 1983) ont déterminé la relation (5) pour un x compris entre 0 et 0,15.

$$a = 5,4705 - 0,1306x \quad (5)$$

[2] La loi de Vegard est une relation empirique qui stipule que dans un cristal, pour une température donnée, il existe une relation linéaire entre le paramètre de maille de la structure cristalline et les concentrations de ses éléments constituants.

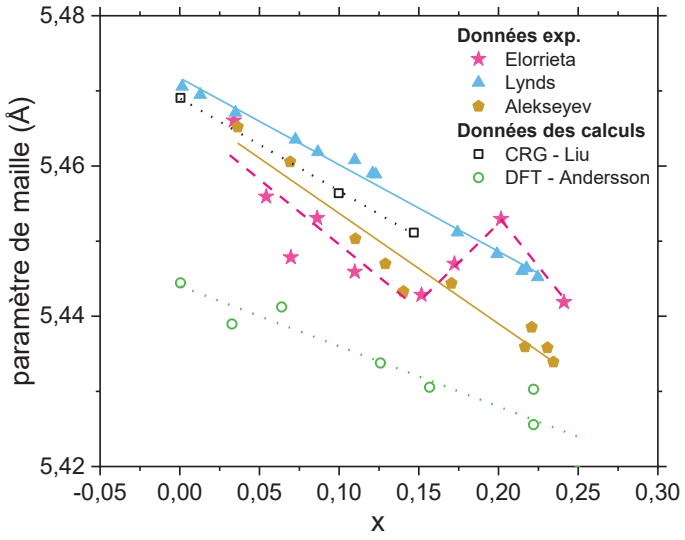

Figure 23 Evolution du paramètre de maille en fonction de la déviation stœchiométrique x (UO_{2+x}). Les données expérimentales (Elorrieta, 2018) **sont représentées par les symboles pleins et les données des calculs par les symboles ouverts** (Andersson *et al.*, 2013; Liu *et al.*, 2016)**.**

D'après ces données, issues de la thèse d'Elorrieta, on observe effectivement que le paramètre de maille suit une loi de Vegard à mesure que l'UO_2 s'oxyde (Elorrieta, 2018). Les données d'Elorrieta semblent suivre cette loi jusqu'à x égal à 0,13, au-delà de cette valeur le paramètre de maille augmente à nouveau pour enfin re-diminuer pour $0{,}17\text{-}0{,}22 \leq x \leq 0{,}25$, domaine de stœchiométrie associé à la phase U_4O_{9-y}. L'hypothèse pouvant expliquer ce comportement est donc la présence d'U_4O_9 dans les échantillons ayant servi à l'analyse. En excluant les données d'Elorrieta, les pentes des ajustements linéaires des données expérimentales varient entre -0,116 et -0,174, en accord avec les données de Teske *et al.* (Teske, Ullmann et Rettig, 1983). La pente calculée par Liu avec le potentiel de CRG (M. W.D. Cooper, Rushton et Grimes, 2014) en DM est également proche de la valeur de Teske *et al.* : -0,1232 (Liu *et al.*, 2016). Les ajustements des autres données obtenues par calcul donnent des pentes plus faibles. Dorado, par calcul DFT+U, a obtenu une pente de -0,109, proche des résultats expérimentaux (Dorado, 2010). Andersson *et al.* ont obtenu la pente la plus faible : -0,080 (Andersson *et al.*, 2013).

3.2 Oxydation du combustible en réacteur

La fission est elle-même un processus oxydant. A chaque fission d'un ^{235}U, deux atomes d'oxygènes sont libérés. (Grimes, Catlow et Stoneham, 1989; Matzke, 1995; Olander, 1998; Brillant, Gupta et Pasturel, 2011). Le combustible, initialement stœchiométrique, va peu à peu s'oxyder sous irradiation. Cet aspect est important car l'oxydation du combustible affecte le comportement des PF : leur solubilité ainsi que leur diffusion peuvent être modifiées. Le combustible est également affecté, son volume augmente et certaines de ses propriétés thermiques vont également être modifiées.

Cette oxydation va notamment dépendre du taux de combustion. Il est généralement admis que le combustible s'oxyde avec un taux de combustion croissant. Davies and Ewart ont observé que l'UO_2 enrichi s'oxyderait en $UO_{2,004}$ à un taux de combustion de 10 % (Davies, J.H., Ewart, 1971). Kleykamp a estimé, à partir d'un UO_2 initialement enrichi à 4,3 % en ^{235}U et qui a subi un taux de combustion de 5 %, que la stœchiométrie (x) augmente de 0,0013 par % de taux de combustion. Cependant, il suggère que la gaine peut capturer l'excédent d'oxygène et que dans ce cas le combustible reste finalement proche de la stœchiométrie lors de l'irradiation (Kleykamp, 1985).

Il faut également noter qu'en réacteur, les conditions sont légèrement oxydantes et ont pour effet d'augmenter le potentiel oxygène du combustible. Selon Matzke, il augmente pendant la première période d'irradiation puis reste constant à une valeur de - 400 kJ/mol à 750 °C (Matzke, 1995).

3.2.1 Oxydation d'UO_2 en fonction de la pression partielle oxygène

L'oxydation d'UO_2 est un processus complexe, qui dépend notamment de la température et du potentiel oxygène de l'atmosphère (McEachern, 1997). De nombreux auteurs ont étudié la dépendance entre la déviation stœchiométrique et les conditions thermodynamiques appliquées (Perron, 1968; Higgs *et al.*, 2007).

Perron a établi l'évolution de la déviation stœchiométrique en fonction de la pression partielle d'oxygène (pO_2) pour différentes températures. Les résultats sont présentés sur la Figure 24.

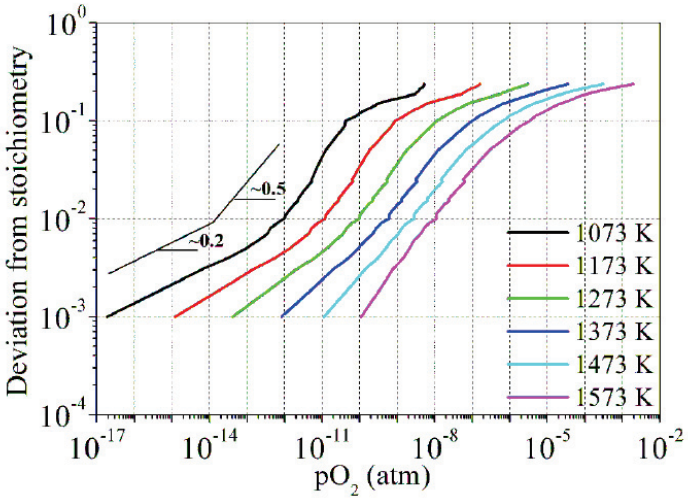

Figure 24 Déviation stœchiométrique d'UO_2 en fonction de la pression partielle d'oxygène pO_2 pour différentes températures entre 1073 et 1573 K (Perron, 1968; Ma, 2018)**.**

Sur ce graphique, on remarque que pour une pression partielle oxygène donnée, la déviation stœchiométrique est plus importante à basse température. Par exemple, à une pO_2 de 10^{-10} atm, la déviation à 1573 K est de 10^{-3} tandis qu'à 1073 K elle vaut environ 10^{-1}. Il y a donc deux ordres de grandeur d'écart pour une différence de température de 500 K.

A plus faible pO_2, on observe une transition pour un x inférieur à 0,01, le lien de proportionnalité varie en $pO_2^{0,2}$, au-delà le rapport change et il varie en $pO_2^{0,5}$.

L'évolution de la pression partielle dans UO_{2+x} en fonction du x peut également être calculée selon les relations de Blackburn (Blackburn, 1973) (eq. (6)) et Lindemer et Besmann (Lindemer et Bessman, 1985) (eq. (7)-(9)).

$$lnP_{O2}(x) = 2\ln\frac{x(2+x)}{1-x} + 108x^2 - \frac{32700}{T} + 9{,}92 \quad (6)$$

$$P_{O2} = \min(P_1, P_2) \quad (7)$$

Avec :

$$lnP_1(x) = 2\ln\frac{x(1-2x)^2}{(1-3x)^3} - \frac{32621}{T} + 15{,}15 \quad (8)$$

$$lnP_2(x) = 4\ln\frac{2x(1-2x)}{(1-4x)^2} - \frac{43298}{T} + 25{,}74 \quad (9)$$

Avec, T la température (K) et x la déviation à la stœchiométrie.

La pression partielle oxygène est donc très importante et selon sa valeur, la déviation à la stœchiométrie est plus ou moins grande pour une température donnée. De plus, le potentiel oxygène du combustible (noté ΔG_{O_2} et exprimé en J/mol) est défini par la pression partielle oxygène, en équilibre avec la phase solide, et la température selon la formule (10).

$$\Delta G_{O_2} = RTln(P_{O_2}) \quad (10)$$

Avec R la constante des gaz parfaits (R = 8,314 J/mol/K), T la température (K) et P_{O_2} la pression partielle oxygène.

Or, le potentiel oxygène joue un rôle déterminant sur les fractions de relâchement des produits de fission mais aussi sur leur comportement chimique.

Le diagramme d'Ellingham des espèces présentes dans le combustible est présenté sur la Figure 25. Il permet de connaitre a priori l'état (oxydé ou métal) dans lequel un élément va se trouver dans le combustible en fonction du potentiel oxygène et de la température. Le couple métal le plus bas dans le diagramme réduit à l'état de métal tout couple situé plus haut dans le diagramme. Les PF ayant une droite en dessous de la droite du couple U/UO_2 à une température donnée peuvent donc se trouver sous forme oxydée.

Ce qu'il est intéressant de noter sur ce diagramme est la proximité du potentiel oxygène du couple Mo/MoO_2 avec celui d'UO_2 et surtout, celui d'$UO_{2,001}$ plus représentatif du combustible en conditions réacteur. Le Mo s'oxyde donc avant le combustible lorsque celui-ci est déjà oxydé en $UO_{2,001}$ jusqu'à 1600 K (température ou les droites se recoupent). C'est pour cela que le Mo est le tampon d'oxygène du combustible.

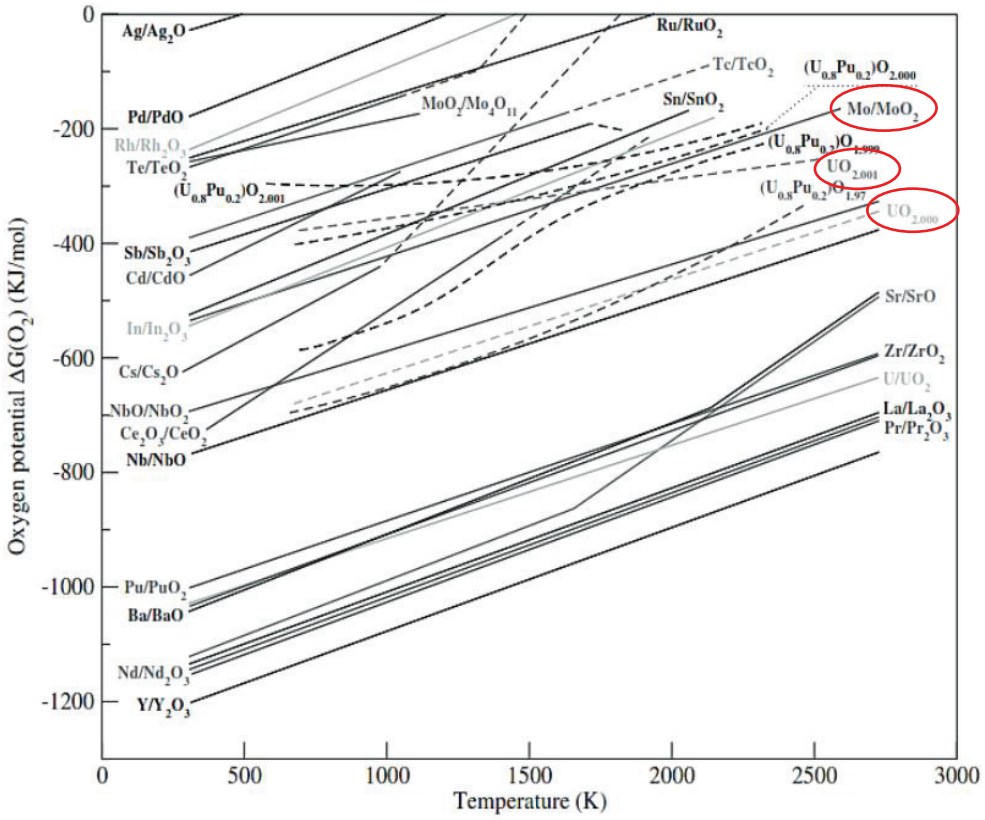

Figure 25 Diagramme d'Ellingham des différents couples PF dans UO_2 (Kleykamp, 1985)**. Les droites d'Ellingham Mo/MoO_2, $UO_{2,001}$ et $UO_{2,00}$ sont entourées pour mieux les repérer.**

3.2.2 Oxydation d'UO_2 en fonction de la température

Le mécanisme d'oxydation du dioxyde d'uranium stœchiométrique en fonction de la température est bien connu. Il est souvent décrit en deux étapes, une première où l'UO_2 s'oxyde en U_3O_7 et U_4O_9 puis finalement en U_3O_8 comme décrit dans la réaction (11).

$$UO_2 \rightarrow U_3O_7/U_4O_9 \rightarrow U_3O_8 \quad (11)$$

La formation de ces oxydes implique un accroissement du volume de la maille UO_2 de 36%. En effet, l'oxyde U_3O_8 possède une structure cristalline distincte de nature orthorhombique, et sa densité est inférieure de 23 % par rapport à la densité initiale d'UO_2.

Les différentes étapes d'oxydation de pastilles frittées d'UO_2 en fonction de la température sous pression atmosphérique constante et sous air sont résumées sur la Figure 26.

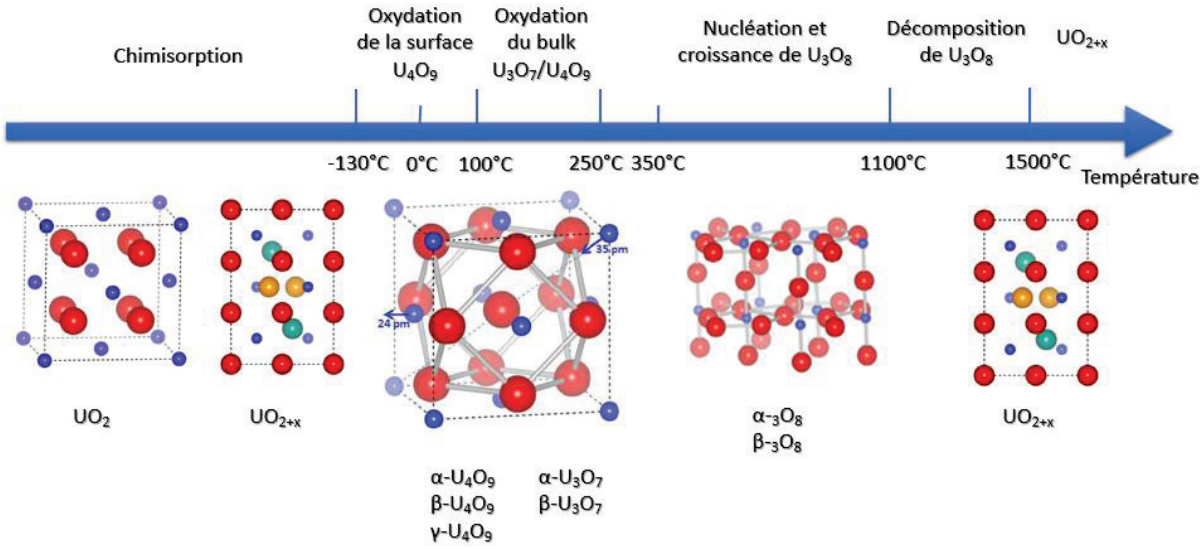

Figure 26 Résumé des différentes formes des oxydes d'uranium en fonction de la température, adapté de (McEachern, 1997)**.**

L'adsorption chimique (ou chimisorption) de l'oxygène moléculaire sur la surface d'UO_2 est la première étape de la réaction d'oxydation. Elle prend place rapidement, à des températures de l'ordre de -180 °C. A de plus hautes températures, entre -130 et 50 °C, l'UO_2 poursuit sa réaction d'oxydation avec la formation d'une couche oxydée de quelques nanomètres d'épaisseur. A partir de 20 °C, il s'oxyde en UO_{2+x} avec un x compris entre 0,16 et 0,18. Cette déviation stœchiométrique correspond à une couche d'U_4O_9 d'environ 5 nm. Cette couche reste de faible épaisseur à l'extrême surface car la diffusion de l'oxygène est extrêmement faible en dessous de 50 °C. Entre 100 °C et 250 °C, la diffusion de l'oxygène est assez rapide pour permettre l'oxydation de l'UO_2 en U_3O_7/U_4O_9. Au-delà de 250 °C, ces phases se forment en concurrence avec celle d'U_3O_8. Puis, à partir de 350 °C, l'oxydation conduit directement à la formation de la phase U_3O_8. L'U_3O_8 est l'oxyde majoritaire jusqu'à environ 1100 °C, température au-delà de laquelle il se décompose en divers oxydes avec des ratios O/U légèrement plus faibles, qui se décomposent eux-mêmes en UO_{2+x} au-delà de 1500 °C (McEachern, 1997).

4. Etat de l'art sur le comportement des produits de fission Cs et Mo dans le combustible

Les produits de fission Cs et Mo possèdent chacun une chimie complexe qui va les impacter mutuellement ainsi que le combustible nucléaire. Très réactif chimiquement, le Cs est connu pour réagir avec UO_2, la gaine et les autres produits de fission, menant ainsi à la corrosion des gaines et au gonflement des crayons (Kleykamp, 1985). Pour tous ces aspects, son comportement présente de l'intérêt sur l'ensemble du cycle nucléaire, que ce soit lors du fonctionnement normal, d'un accident ou du stockage des déchets. Le Mo est également un élément important car il influence la chimie du combustible en jouant le rôle de tampon d'oxydation du combustible. Il a également un impact sur la chimie des autres PF comme le Cs avec qui il pourrait former un molybdate de césium Cs_2MoO_4 (Mcfarlane, Leblanc et Owen, 1996).

Cette thèse fait suite à la thèse de L. Sarrasin (Sarrasin, 2018), portant sur la caractérisation des mécanismes de migration du Mo sous irradiation et en température dans UO_2 et dans UO_{2+x}. Nous présentons quelques rappels utiles sur le comportement du Mo dans le combustible en conditions normales et accidentelles ainsi que les résultats issus de la thèse de L. Sarrasin (Sarrasin, 2018) sur la diffusion du Mo dans UO_2 et dans UO_{2+x}. Enfin, nous terminerons ce chapitre par l'état de l'art sur le comportement du Cs dans le combustible en conditions normales et accidentelles.

4.1 Etat de l'art sur le comportement du Mo dans le combustible

4.1.1 Comportement du Mo en conditions normales

Le molybdène est l'un des produits de fission les plus abondants dans le combustible après le Xe et le Zr avec une proportion de 13 % du total des produits de fission présents dans un combustible irradié à 40 GWj/tU pendant un an (Lemaignan, 2004). Cette abondance s'explique en partie par son grand nombre d'isotopes. Il possède sept isotopes naturels : ^{92}Mo (14,84 % des atomes), ^{94}Mo (9,25 %), ^{95}Mo (15,92 %), ^{96}Mo (16,68 %), ^{97}Mo (9,55 %), ^{98}Mo (24,13 %) et le ^{100}Mo (9,63 %). Ce dernier est le seul isotope naturel instable. Les deux principaux isotopes artificiels sont le ^{93}Mo (demi-vie de 4 ans) et le ^{99}Mo (66 heures).

Le Mo est très peu soluble dans le combustible. Sa solubilité a été estimée inférieure à 0,002 % en masse à 1900 °C par Kleykamp (Kleykamp, 1985) et à 0,02 %m dans le combustible oxydé (U, Pu)O_{2+x} entre 1500 et 2600 °C ; indépendamment du x. L'oxyde MoO_2 est également peu soluble (<0,006 %mol).

Depuis, d'autres auteurs se sont intéressés à la solubilité du Mo mais très peu de données sont disponibles. Le Tableau 6 présente les différents résultats relatifs à la solubilité du Mo dans UO_2. D'après Corcoran *et al.*, la solubilité est plus élevée que ce qu'avait estimé Kleykamp à 1900 °C, et ce à partir de 1000 °C (Corcoran *et al.*, 2018).

Tableau 6 Tableau récapitulatif des différentes données sur la solubilité du Mo dans UO_2.

Température	Solubilité du Mo dans UO_2 (%mol) d'après (Corcoran *et al.*, 2018)	Solubilité du Mo dans UO_2 (%mol) d'après Réf. (ci-contre)	Réf.
1000 °C	0,01	> 0,006	(Martin *et al.*, 2004)
1200 °C	0,10	-	
1700 °C	0,10	< 4	(Ha *et al.*, 2011)
1900 °C	0,12	< 0,006	(Kleykamp, 1993)

Une autre caractéristique importante de ce produit de fission est son rôle de tampon d'oxydation dans le combustible UO_2. En effet, l'oxydation du Mo et celle d'UO_2 sont en compétition car leurs potentiels oxygène sont très proches (cf. Diagramme d'Ellingham de la Figure 25).

Le comportement du Mo dans UO_2 dépend donc de l'état d'oxydation du combustible. C'est pourquoi il est classé parmi les éléments semi-volatils. Le molybdène peut former des composés avec d'autres produits de fission (Tc, Rh, Pd, Ru) pour donner des phases métalliques complexes appelées « *white inclusions* ». Ces précipités, d'environ 10 à 100 nm en taille, sont généralement localisés aux joints de grains et sur les surfaces créées par des bulles de gaz intragranulaires. Le Mo peut également former des molybdates de césium comme le Cs_2MoO_4 ou se trouver sous forme d'oxydes simples tels que MoO_2 ou MoO_3, beaucoup plus volatils que le Mo sous forme de précipité métallique. Il peut également se trouver sous forme d'oxydes plus complexes en association avec d'autres PF.

4.1.2 Comportement du Mo en conditions accidentelles

Les essais VERCORS (Pontillon, Ducros et Malgouyres, 2010) ont montré que le relâchement du Mo est favorisé par des conditions oxydantes et qu'il est également sensible à la température. La forte sensibilité du Mo aux conditions oxydantes a été démontrée lors des essais VERCORS 1-6. En effet, le test V5 montre que les conditions les plus favorables au relâchement du Mo, sont, lors d'un plateau de 30 minutes, une atmosphère oxydante (pur H_2O) couplée à une haute température (2300 °C). Dans cet essai, le relâchement du Mo est quasiment complet (92 % mais les 8 % restant proviendrait des extrémités de l'échantillon qui n'ont pas été irradiées dans le REP). Les autres essais sont cohérents avec l'essai V5. En effet, lors de l'essai V4, le seul paramètre différent est l'atmosphère réductrice, conduisant à un relâchement plus faible (47 %). L'essai V2, effectué à 1880 °C avec une durée de plateau limitée à 13 minutes, associé à des conditions légèrement moins oxydantes (H_2O+H_2), affiche le taux de relâchement le plus faible : 15 %. Le relâchement mesuré lors de l'essai V3, également limité par la durée du plateau et des conditions également moins oxydantes, est similaire à celui de l'essai V4 (42 %). Pour finir, le taux de relâchement de l'essai V6, pour des conditions un peu moins oxydantes avec une possible rétention du Mo dans le corium, reste relativement élevé puisqu'il est de 79 % (Pontillon et Ducros, 2010b). Les essais VERCORS démontrent ainsi que le Mo est un élément très sensible aux conditions oxydantes. Dans ces conditions, et d'autant plus à haute température, son relâchement est relativement élevé, tandis qu'en conditions réductrices son relâchement est plus faible. C'est pourquoi, le Mo est classifié comme un PF semi-volatil : son relâchement dépend de son état chimique. Lorsqu'il forme des oxydes (cf. partie 4.1.1), de forts relâchements de ces espèces sont attendus à fort potentiel d'oxygène (Iglesias *et al.*, 1999; Hiernaut, Wiss, Papaioannou, R. J M Konings, *et al.*, 2008).

4.1.3 Diffusion du Mo dans UO_2

Très peu de données sont disponibles sur la diffusion du molybdène dans le combustible. Les principales données sur la diffusion du Mo dans UO_2 et dans UO_{2+x} sont issues de la thèse de L. Sarrasin (Sarrasin, 2018), qui a utilisé la profilométrie SIMS pour étudier la diffusion du Mo. Suite à cette thèse, des analyses XANES (*X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy*) et de spectroscopie Raman ont permis d'étudier la spéciation du Mo dans les pastilles UO_2 et UO_{2+x} (Sarrasin *et al.*, 2019).

Des pastilles d'UO_2 ont été implantées en Mo à 400 keV à des concentrations de 0,1 %at. et 1 %at. au maximum du profil d'implantation. Des recuits à 1600 °C sous atmosphère réductrice (mélange Ar/H_2 à 5 %) ont été opérés sur des durées de 4 et 20 h. Pour ces conditions de recuit, aucune diffusion du Mo dans UO_2 n'a été observée. Cependant, des valeurs des coefficients de diffusion aux limites ont été déterminées en tenant compte de la résolution en profondeur de $1{,}5\times10^{-6}$ cm. Les valeurs sont données dans le Tableau 7. Ces coefficients montrent que le Mo, dans ces conditions, est peu mobile.

Tableau 7 Coefficients de diffusion thermique aux limites du Mo obtenus après recuits à 1600 °C dans UO_2 (Sarrasin, 2018)**.**

Matrice	Fluence du Mo ($at.cm^{-2}$)	Atmosphère de recuit	D ($cm^2.s^{-1}$)
UO_2	10^{15}	Varigon 5	$(1,5 \pm 2,1)\times10^{-16}$
	10^{16}	Varigon 5	$(1,3 \pm 1,8)\times10^{-16}$

4.1.4 Diffusion du Mo dans UO_{2+x}

Des pastilles oxydées en UO_{2+x} (à deux x différents : x = 0,01 et x = 0,02), puis implantées en Mo à 400 keV à 4 %at. au maximum du profil d'implantation, ont été recuites à 1600 °C sous atmosphère oxydante (Ar + 1 ppb d'O_2 conduisant à une pO_2 de 10^{-6} atm) pendant 4 h. Un relâchement de 80 % a été mesuré à partir de ces échantillons.

Afin de voir l'effet de l'atmosphère de recuit sur la migration du Mo dans UO_{2+x}, une pastille d'$UO_{2,01}$ a également été recuite à 1600 °C pendant 4 h, mais sous atmosphère réductrice (Ar/H_2 5 %). Dans ces conditions, aucune diffusion du Mo n'a été observée.

Afin d'interpréter les résultats issus de la profilométrie SIMS, des analyses XANES ont été réalisées afin de déterminer la spéciation chimique du Mo dans ces différents échantillons. Ces analyses ont montré qu'après implantation, le Mo se trouve à un degré d'oxydation égal à zéro. C'est également le cas après les recuits sous atmosphère réductrice (quelle que soit la stœchiométrie initiale), indiquant qu'il se trouve sous forme métallique en milieu réducteur. En revanche, après les recuits sous atmosphère oxydante, il se trouve à un D.O. +IV, il est donc oxydé dans ces conditions. Par ailleurs, des analyses Raman de ces échantillons ont confirmé la présence de l'oxyde MoO_2. Les relâchements importants mesurés par SIMS peuvent donc s'expliquer par la formation de l'oxyde MoO_2, qui est beaucoup plus volatil que le Mo sous forme métallique (Sarrasin *et al.*, 2019).

4.2 Etat de l'art sur le comportement du Cs dans le combustible en conditions normales

Le produit de fission césium et son comportement dans la matrice combustible UO_2 suscitent de l'intérêt pour plusieurs raisons. Il possède un haut rendement de fission, il représente 7,5 % du total des produits de fission présents dans un combustible irradié à 40 GWj/tU pendant un an (Lemaignan, 2004). Il a plusieurs isotopes radioactifs parmi lesquels le ^{134}Cs et le ^{137}Cs et un seul isotope stable, le ^{133}Cs. Le ^{137}Cs possède une demi-vie de 30,7 ans et il est particulièrement radiotoxique. Cet élément étant très volatil (faible point d'ébullition de 670 °C) (Walker, Bagger et Mogensen, 1996), il est facilement relâché hors du combustible si des températures élevées sont atteintes. En cas d'accident, il est donc crucial de mieux comprendre son comportement dans le combustible.

4.2.1 Chimie du Cs

4.2.1.1 Formation de composés dans le combustible

Comme nous l'avons déjà évoqué, le Cs peut former des composés avec le combustible ou sa gaine tels que des uranates ou des zirconates de césium. D'une manière générale, le césium possède une chimie complexe en présence des autres PF. De nombreux composés de Cs sont discutés dans la littérature. Il est d'ailleurs souvent associé à d'autres produits de fission, comme l'iode, avec lequel il formerait de l'iodure de césium CsI (Kleykamp, 1985). Cependant, Hiernaut *et al.* ont montré que le CsI est stable jusqu'à un potentiel oxygène de 200 kJ/mol, potentiel au-delà duquel ce composé devient instable au profit de la formation des composés Cs_2MoO_4 et I_2 (Hiernaut, Wiss, Papaioannou, R. J M Konings, *et al.*, 2008). Prussin *et al.* avaient déjà remis en doute la formation de ce composé car l'iode migre plus vite que le césium et ces deux éléments ne sont pas localisés aux mêmes endroits dans la pastille (Prussin *et al.*, 1988). De même, en réagissant avec le molybdène, le césium pourrait former du molybdate de césium Cs_2MoO_4 (Mcfarlane, Leblanc et Owen, 1996), qui serait la phase césium la plus stable à fort potentiel oxygène (Hiernaut, Wiss, Papaioannou, R. J M Konings, *et al.*, 2008). A ce jour, ce composé a seulement été observé dans les réacteurs à neutrons rapides (RNR) (Tourasse, Boidron et Pasquet, 1992). Des spéculations sont faites sur la formation d'uranates de césium à fort taux de combustion et à faible température, tels que le Cs_2UO_4 ou le $Cs_2UO_{3,56}$ entre 600 et 1000 °C (Lindemer et Besmann, 1981). A des températures inférieures à 1730 °C, le Cs formerait préférentiellement l'uranate Cs_2UO_4 qui devient instable au profit d'autres uranates tels que $Cs_2U_4O_{12}$ ou $Cs_2UO_{3,56}$ à plus haute température. Jusqu'alors, seul l'uranate $Cs_2U_4O_{12}$ a été observé dans du MOX irradié en RNR à très haute température. La plupart des auteurs s'accordent à dire que s'il y a formation d'uranates dans le combustible, ceux-ci ne seraient pas créés en quantité significative (Cordfunke et Konings, 1988; Walker, C.T., Goll, W., Matsumura, 1996).

4.2.1.2 Incorporation du Cs dans UO_2

Le césium est connu pour être très peu soluble dans UO_2 (Kleykamp, 1993). D'après Walker *et al.* sa solubilité est inférieure à 0,06 %m entre 1700 °C et 1950 °C (Walker, Bagger et Mogensen, 1996). Kleykamp propose une solubilité maximale de 0,07 %massique à 1900 °C dans l'UO_2 stœchiométrique. Cependant, la solubilité du Cs augmente avec l'augmentation de la stœchiométrie du combustible (Kleykamp, 1993). Les énergies d'incorporation calculées par DFT et DM prédisent également que le Cs devient soluble dans UO_{2+x}, lorsqu'il est incorporé dans une lacune d'uranium. Les valeurs sont récapitulées dans le Tableau 8.

Tableau 8 Energies d'incorporation du Cs dans UO_2 dans une lacune oxygène, une lacune uranium, en interstitiel (site octaédrique), dans une di-lacune (V_U+V_O) et dans un Schottky.

	Energie d'incorporation (eV)				
Site	**V_O**	**V_U**	**Int.**	**V_U + V_O**	**S**
GGA (Gupta, Pasturel et Brillant, 2009)	8,24	0,90	10,24	**0,38**	0,32
GGA+U (Gupta, Pasturel et Brillant, 2009)	6,41	**-1,20**	7,53	-1,12	-0,61
PW-PP[3] (Crocombette, 2002)	17,9	**3,6**	15,0	-	-
GGA (Nerikar *et al.*, 2009)	8,1	0,75	10,1	0,23	**-0,38**
SP-GGA + U (Nerikar *et al.*, 2009)	8,4	**-3,4**	10	-1,99	-0,8
DM (Grimes et Catlow, 1991)	9,1	**-6,7**	9,93	-5,62	-5,47

[3] *PW-PP : plane waves – pseudopotentials*

Dans ce tableau, l'énergie d'incorporation la plus faible du Cs est dans une lacune d'uranium (simple ou en cluster de lacunes), il s'agit donc du site préférentiel à l'incorporation du Cs. Ces résultats sont en adéquation avec l'hypothèse que le Cs devient plus soluble dans UO_{2+x}. En effet, dans le dioxyde d'uranium sur-stœchiométrique, les lacunes d'uranium sont plus facilement formées bien que la sur-stœchiométrie soit assurée par les atomes interstitiels d'oxygène.

Il faut noter que les énergies d'incorporation ne prennent pas en compte l'énergie nécessaire à la formation du défaut accueillant l'impureté. Dans ces calculs, les sites d'incorporation sont considérés comme déjà existants.

Afin de connaître le site le plus favorable à l'incorporation du Cs en prenant en compte l'énergie de formation du site d'incorporation, il est possible de calculer les énergies de solution. Elles sont également intéressantes car la stœchiométrie peut être prise en compte dans ce type de calcul. Les énergies de solution du Cs dans différents défauts dans UO_2 et UO_{2+x} calculées par DFT et DM sont présentées dans le Tableau 9 ci-dessous.

Tableau 9 Energies de solution du Cs dans une lacune oxygène, une lacune uranium, en interstitiel dans un site octaédrique, dans une di-lacune et dans un Schottky. Les énergies ont été calculées dans UO_2 et dans UO_{2+x}. Les énergies les plus favorables sont en gras.

	Energie de solution (eV)									
Stœchiométrie	**UO_2**					**UO_{2+x}**				
Site	**V_O**	**V_U**	**Int.**	**$V_U + V_O$**	**S**	**V_O**	**V_U**	**Int.**	**$V_U + V_O$**	**S**
GGA (Gupta, Pasturel et Brillant, 2009)	10,0	**2,5**	10,2	3,3	4,6	11,8	**-1,1**	10,2	1,5	0,9
GGA+U (Gupta, Pasturel et Brillant, 2009)	8,4	2,0	7,5	**0,2**	4,6	10,4	**-2,0**	7,5	-1,8	0,9
PW-PP (Crocombette, 2002)	19,8	**7,2**	15,0	-	-	21,8	**3,3**	15,0	-	-
GGA (Nerikar *et al.*, 2009)	10,08	4,38	10,10	2,18	**2,12**	11,85	0,86	10,10	**0,41**	1,12
SP-GGA + U (Nerikar *et al.*, 2009)	10,38	0,23	10,00	**-0,04**	1,70	12,15	**-3,29**	10,00	-1,81	1,70
DM (Grimes et Catlow, 1991)	12,5	**0,4**	9,9	1,1	2,9	15,9	**-6,4**	9,9	-2,4	2,9

On note que les énergies de solution du Cs en position interstitielle sont les mêmes que celles d'incorporation et indépendantes de la stœchiométrie car il n'y a pas d'énergie de formation du site d'incorporation à considérer dans ce cas.

Les valeurs présentées dans le tableau montrent que quelle que soit la stœchiométrie, les énergies les plus faibles correspondent à la lacune d'uranium avec ou sans lacune d'oxygène. Cela signifie que même en prenant en compte l'énergie nécessaire à la formation d'une lacune uranium ou d'une di-lacune, ces sites sont les plus avantageux à l'incorporation du Cs.

Si on compare les valeurs obtenues dans UO_2 à celles dans UO_{2+x}, on remarque que les énergies sont systématiquement plus faibles dans UO_{2+x} que dans UO_2, l'oxydation du combustible semble donc être favorable à la mise en solution du Cs. Ces résultats sont en accord avec les calculs de statique moléculaire de Busker *et al.* qui ont trouvé une énergie de solution du Cs plus faible (-0,61 eV) dans UO_{2+x} comparé à UO_2 (4,47 eV) (Busker, Grimes et Bradford, 2000).

4.2.1.3 Implantation ionique de Cs dans UO_2

Sabathier *et al.* ont implanté une feuille mince d'UO_2 avec du Cs à une énergie de 300 keV. L'implantation du Cs s'est fait *in-situ* dans un MET, permettant d'observer les défauts créés au fur et à mesure de l'implantation en Cs. Les clichés MET obtenus pour des fluences entre 10^{14} Cs/cm² et 10^{16} Cs/cm² sont présentés sur la Figure 27.

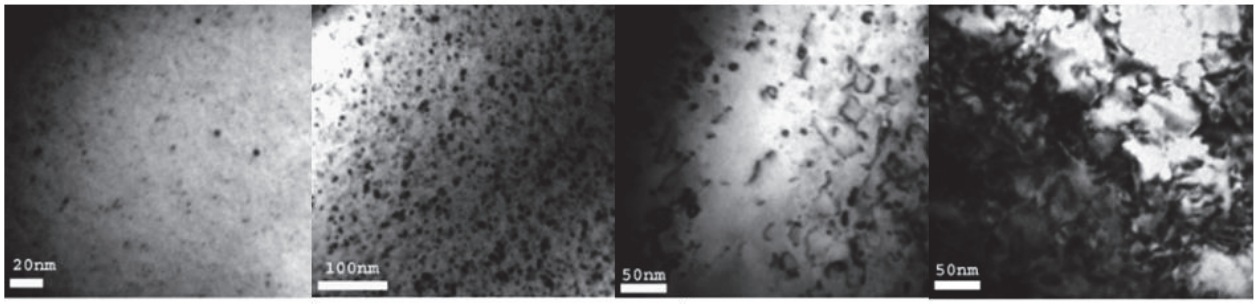

Figure 27 Clichés MET d'une feuille mince d'UO_2 implantée avec des ions Cs à 300 keV à différentes fluences (Sabathier *et al.*, 2008)**. La première image en (a) à 10^{14} Cs/cm², en (b) à $5x10^{14}$ Cs/cm², en (c) à 10^{15} Cs/cm² et en (d) à 10^{16} Cs/cm².**

Sur la Figure 27(a), on observe la présence de quelques défauts (nommés *black dots* en anglais). Il s'agit d'amas de défauts difficiles à identifier de manière exacte. En (b) les défauts sont beaucoup plus nombreux et ont grandi de 3 à 7 nm. En (c) on observe différents types de défauts, avec notamment l'apparition de dislocations (boucles et lignes). Sur le dernier cliché, en (d), la fluence trop élevée empêche l'observation des défauts qui se sont accumulés. Les dislocations forment ici un réseau enchevêtré.

L'échantillon a ensuite été recuit pendant 20 min à 500 °C puis à 600 °C. A 500 °C, l'apparition de bulles de Cs a été constatée, la précipitation des bulles de Cs débute donc à 500 °C dans ces conditions. A 600 °C, il était plus facile de les observer, les clichés correspondant sont présentés sur la Figure 28. Leur taille a été mesurée à environ 1,7 nm avec une densité de $10^{24} \pm 5x10^{23}$ bulles/m^3 (Sabathier *et al.*, 2008).

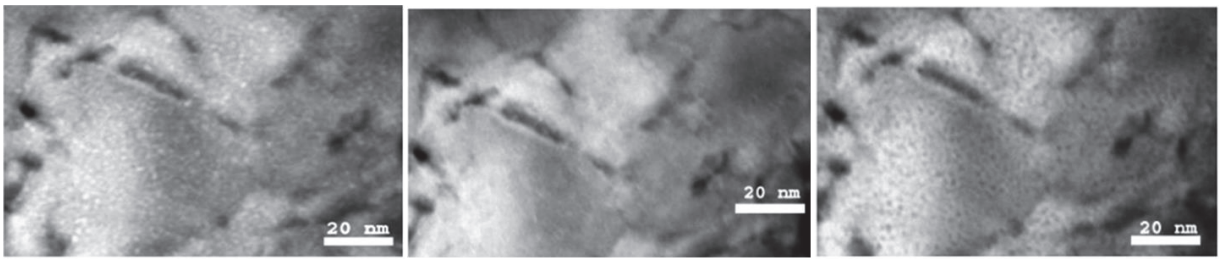

Figure 28 Clichés MET d'une feuille mince d'UO_2 implantée avec des ions Cs à 300 keV à différentes 10^{16} Cs/cm² puis recuite pendant 20 min à 600 °C (Sabathier *et al.*, 2008)**. La présence de bulles nanométriques est visible grâce au jeu de focalisation du microscope : en (a) le faisceau est sous-focalisé, on observe des bulles claires, en (b) il est focalisé, les bulles ne sont pas visibles, et en (c), les bulles apparaissent dans un contraste sombre.**

D'autre part, Turos *et al.* ont implanté, à température ambiante, des monocristaux d'UO_2 en Cs d'énergie 50 keV à des fluences comprises entre $5x10^{15}$ et 10^{17} Cs/cm² et évalué l'influence de la guérison des défauts après recuits sur le comportement du Cs. Ils ont ainsi mis en évidence que le relâchement du Cs est corrélé à la guérison des défauts dans UO_2. Lorsque le Cs se trouve en substitution, son relâchement est complet au-delà de 1230 °C (Turos, Matzke et Meyer, 1992).

4.2.2 Localisation du Cs dans les pastilles

En fonctionnement normal de réacteur, la plus grande partie du césium reste dans la matrice sans ségrégation aux joints de grains, sa mobilité étant faible en dessous de 1125 °C (Thomas, Beyer et Chariot, 1992). Plusieurs études sur la distribution radiale des produits de fission dans des pastilles d'UO_2 ont mis en évidence une accumulation de Cs en périphérie des pastilles, dans les pores de la zone HBS (Imoto, 1989; Hiernaut, Wiss, Colle, *et al.*, 2008; Walker *et al.*, 2009). Cette accumulation en périphérie peut causer des interactions entre le Cs et les composants de la gaine tel que le zirconium si l'espace entre la gaine et la pastille est refermé. Dans ce cas, la formation d'oxydes de césium complexes avec l'uranium et le zirconium n'est pas exclue. C'est ce que Kleykamp a proposé lorsqu'il a retrouvé la présence de ces éléments à la jonction pastille-gaine d'un combustible irradié à un taux de combustion de 41 GWj/tU (Kleykamp, 1985). Van den Berghe *et al.* ont également observé la possible présence d'uranates et de zirconates de Cs à l'interface pastille-gaine d'un crayon de combustible irradié à des puissances linéiques entre 220 et 320 W/cm, présentant un taux de combustion moyen de 23 GWj/tU. Ils ont observé une forte concentration de Cs en périphérie et également un enrichissement en Cs aux joints de grains (Van Den Berghe *et al.*, 2004).

A plus haute température, lors d'examens post-irradiations Desgranges *et al.* ont observé différents comportements du Cs en fonction de la puissance linéique. Ils ont effectué des analyses par EPMA sur du combustible irradié à 32 GWj/tU, puis l'ont soumis à des paliers de puissance de 186 W/cm pendant 20 h et 463 W/cm pendant 12 h (en augmentant la puissance linéique à une vitesse de 607 W/cm/min entre les deux paliers). Les analyses ont montré que le Cs n'est plus présent au centre de la pastille mais s'est accumulé à l'extrême périphérie de celle-ci. Leur hypothèse serait que le Cs migre sous forme de gaz depuis le centre, où la température atteint jusqu'à 1800 °C lors d'un tel transitoire, jusqu'à la périphérie où la température est d'environ 400 °C (Desgranges *et al.*, 2015). Desgranges *et al.* (Desgranges *et al.*, 2004) avaient déjà émis l'hypothèse que dans cette région du combustible le Cs n'est pas présent à l'état de gaz mais plus probablement sous forme de phase enrichie en Cs.

Par ailleurs, Desgranges *et al.* ont réalisé des cartographies SIMS dans des pastilles d'UO_2 à différents endroits le long de l'axe radial d'une pastille irradiée à 35 GWj/tU, puis ré-irradiée lors d'un test de palier à 520 W/cm. Sur les cartographies SIMS, ils ont observé que le Cs est situé aux joints de grains à 1300, 1700 et 2200 µm depuis le bord de la pastille (Desgranges *et al.*, 2013).

4.3 Etat de l'art sur le comportement du Cs en conditions accidentelles

Dans cette partie sont discutés les résultats issus des essais VERCORS et VEGA ainsi que des expériences menées sur du combustible irradié puis recuit à haute température, conditions représentatives des conditions accidentelles.

4.3.1 Principaux résultats des programmes de recherches sur les accidents graves

Résultats des essais VERCORS

Les résultats des essais VERCORS indiquent que le relâchement global du Cs est homogène en conditions accidentelles sévères et ne dépend pas (ou très peu) des conditions des essais si une température suffisante est atteinte, typiquement plus de 2350 °C. Dans ce cas, il y a un relâchement quasi-total. En dessous de cette température, la fraction relâchée dépend du niveau de température atteint et de la durée à laquelle elle est maintenue. Le taux de combustion a également son importance. En ce qui concerne les cinétiques de relâchement, elles sont en revanche influencées par les conditions (redox, taux de combustion) des essais. Pour illustrer ce phénomène, des comparaisons entre différents essais ont été effectuées. Seuls les résultats issus des essais effectués sur du combustible UO_2 seront discutés.

L'influence de l'atmosphère est mise en évidence par la comparaison des essais HT2 et HT3, similaires en tous points exceptées les conditions oxydo-réductrices de l'atmosphère à la fin du plateau d'oxydation de la gaine. Jusqu'à ce point, des cinétiques de relâchement de Cs identiques ont été observées. Après le changement d'atmosphère, le relâchement a été retardé d'une heure environ lors de l'essai HT3 (condition réductrice H_2O) par rapport à l'essai HT2 (condition oxydante H_2) (Pontillon et Ducros, 2010a).

L'influence du taux de combustion par rapport au potentiel oxygène a également été analysée. Les essais RT6 et HT2 sont identiques excepté le taux de combustion qui est de 71,8 GWj/tU et 47,7 GWj/tU respectivement. Les cinétiques de relâchement sont plus élevées lors de l'essai RT6 qui possède le plus fort taux de combustion. Ces essais mettent également en lumière l'effet du potentiel oxygène. A la fin du plateau à 1500 °C, le taux de relâchement de l'essai HT2 (effectué en conditions oxydantes) augmente considérablement et dépasse celui de l'essai RT6 (conditions réductrices). Le potentiel oxygène semble donc avoir un impact plus important que le taux de combustion.

Résultats des essais VEGA

Lors des essais VEGA, le relâchement total mesuré pour le Cs est de 100 %, 97 % et 97 % (avec une erreur de 5 %) pour les combustibles de type REP, REB et MOX respectivement. Ces résultats de relâchement quasiment complet pour le césium depuis UO_2 sont en accord avec les résultats des essais VERCORS vu précédemment. Sur la Figure 29, les fractions de relâchement du césium (en %) sont présentées pour chaque type de combustible, en fonction de la température et du temps.

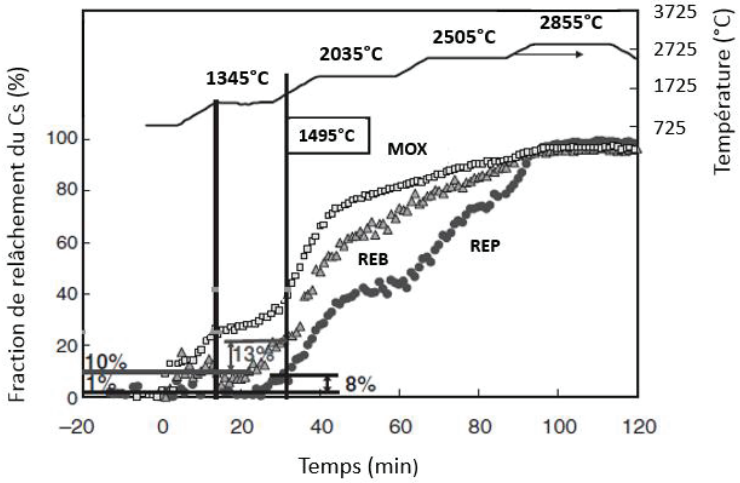

Figure 29 Evolution de la température du combustible et de la fraction de relâchement du Cs en fonction du temps pour différents type de réacteurs (Kudo *et al.*, 2007b)**.**

Sur la Figure 29 sont présentés les résultats des essais VEGA. On observe que lors de la montée en température à 1345 °C, le relâchement moyen du césium est d'environ 1 % pour le combustible irradié en REP. Il atteint ensuite 8 % lorsque la température se situe entre 1345 °C et 1495 °C. Ce n'est qu'au-delà de 1495 °C que le relâchement du césium devient significatif (40 %) lors du palier à 2035 °C. Le relâchement du Cs augmente selon les paliers de température et avoisine 70 % lors du palier à 2505 °C, pour finalement atteindre 97 % à la fin de la rampe de montée en température (palier à 2855 °C).

Bien que le relâchement de césium soit quasi-total quel que soit le type de combustible, sa cinétique de relâchement est quelque peu différente. On peut le voir en comparant les combustibles irradiés en REP et en REB qui présentent des relâchements en césium différents bien que le type de combustible soit identique avant irradiation. Cependant, le combustible irradié en REB a subi un taux de combustion et une puissance linéique bien supérieure au combustible irradié en REP, il s'élève à 260 W/cm contre 180 W/cm et son taux de combustion est de 56 GWj/tU contre 47 GWj/tU. De fait, le gradient thermique au sein de la pastille est nettement plus important. En ce qui concerne le combustible UO_2 irradié en REP,

les températures estimées dans la pastille lors de l'irradiation sont de 725 °C au centre et de 385 °C en périphérie, alors que dans le combustible UO_2 irradié en REB, les températures sont de 1225 °C au centre et de 595 °C en périphérie. Ces différences de températures peuvent expliquer les différents relâchements de césium observés.

Les résultats du programme VEGA, en accord avec ceux du programme VERCORS, montrent que le relâchement du césium est quasiment total quel que soit le type de combustible à la fin de l'essai. Cependant, ses cinétiques de relâchement diffèrent selon la puissance linéique (ce qui s'explique car celle-ci est directement liée à la température au sein des pastilles). En effet, selon Kudo *et al.*, le relâchement du Cs peut différer à des températures inférieures à 1500 °C du fait d'une différence dans les processus de migration aux joints de grain lors de l'irradiation, processus qui dépendent du gradient de température dans la pastille et donc de la puissance linéique (Kudo *et al.*, 2007b).

Lors de l'essai VEGA-1, 85 % de relâchement de Cs a été observé depuis du combustible UO_2 sans gaine et sous atmosphère neutre. Lors de l'essai VEGA-4 effectué depuis du combustible et sa gaine soumis à une atmosphère oxydante (mélange He et vapeur), 100 % du Cs a été relâché. Kudo *et al.* ont donc mis en évidence que le relâchement du Cs est assisté par l'oxydation en dessous de 2030 °C (le Zircaloy rentrant en fusion et réduisant l'UO_{2+x} au-delà de cette température) (Kudo *et al.*, 2007a).

En résumé, le facteur le plus important au relâchement du Cs est la température. Dans la plupart des essais VERCORS (Pontillon, Ducros et Malgouyres, 2010), le Cs est totalement ou quasi-totalement relâché de manière analogue aux gaz de fission (Xe, Kr). D'ailleurs, son comportement migratoire est souvent comparé à celui des gaz de fission comme le xénon (Prussin *et al.*, 1988; Walker, Bagger et Mogensen, 1996; Desgranges *et al.*, 2013, 2015). Le taux de combustion et les conditions redox ont également leur importance. Ces différents points sont discutés dans la section suivante.

4.3.2 Principaux résultats des paramètres importants au relâchement du Cs

4.3.2.1 Conditions de température et d'irradiation dans le combustible

Nous avons vu que la température régit le comportement du Cs dans le combustible. D'après Lemmens *et al.* le Cs précipiterait dans les régions froides du combustible, c'est d'ailleurs ce qu'avaient déjà montré Manzel *et al.* en étudiant du combustible irradié par spectrométrie gamma. Dans les crayons dit froids, entre 1130 °C et 1250 °C, aucun relâchement n'a été observé. Dans les crayons chauds, entre 1470 °C et 1700 °C, un relâchement important (de 85 % à 1470 °C) a été mesuré (Manzel, Sontheimer et Würtz, 1984; Lemmens *et al.*, 2017). Ces observations sont en adéquation avec celles de Walker *et al.* qui ont déterminé que le seuil thermique à partir duquel le relâchement de Cs est possible est autour de 1200 °C (Walker, Bagger et Mogensen, 1996). Leur hypothèse pour expliquer ce seuil est l'état chimique du Cs, il serait sous forme liquide en dessous de 1200 °C, et gazeux à plus haute température.

Le taux de combustion joue également un rôle important, notamment par la création de la zone HBS. A haut taux de combustion, un relâchement précoce des PF volatils lors de la restructuration du combustible a été mis en évidence lors de recuits post-irradiations (Hiernaut, Wiss, Colle, *et al.*, 2008; Wiss *et al.*, 2012). En effet, lorsque le taux de combustion augmente, les gaz de fission coalescent en bulles dans le combustible. Lorsqu'une certaine densité de bulles est atteinte, celles-ci vont devenir interconnectées et créer des chemins vers les porosités ouvertes. Une fois cette structure particulière créée, les PF volatils peuvent migrer dans ces chemins et s'échapper facilement. L'effet du taux de combustion est illustré par les expériences de Peehs *et al.* qui ont mesuré les relâchements du césium depuis du combustible irradié en REP pour différents taux de combustion. Ils ont observé qu'à un taux de combustion de 10,9 GWj/tU le relâchement du Cs ne prend place qu'à 1800 °C tandis qu'à 33 GWj/tU il commence dès 1400 °C (Peehs M., Kaspar G., 1983).

Cependant il ne faut pas négliger l'effet de la puissance linéique appliquée lors de l'irradiation. Manzel *et al.* ont étudié l'effet de cette dernière sur des combustibles irradiés à différents taux de combustion. Ils ont observé que le relâchement de Cs débute à 800 °C depuis du combustible irradié à 40 GWj/tU. Sur du combustible irradié à plus faible taux de combustion ils ont également observé un relâchement de Cs après l'avoir soumis à une rampe rapide de 404 W/cm pendant 48 heures. Dans ces conditions, le centre de la pastille atteint 1700 °C et explique ce relâchement depuis du combustible plus faiblement irradié (Manzel, Sontheimer et Würtz, 1984).

La répartition des PF dépend donc du taux de combustion mais également de la puissance linéique, directement proportionnelle à la température du combustible. Or, plus le combustible est soumis aux hautes températures, plus des relâchements rapides des volatils et GF, et donc du Cs, sont susceptibles d'intervenir. C'est donc plutôt la puissance linéique qui prévaudrait par rapport au taux de combustion (Lemmens *et al.*, 2017).

4.3.2.2 Effet de l'atmosphère de recuit

Des recuits effectués dans différentes conditions redox ont permis de mettre en avant l'effet de l'atmosphère sur le comportement du Cs. Sous atmosphère réductrice, lors de recuits post-irradiation d'UO_2, Prussin *et al.* ont mesuré une fraction de Cs relâchée de 31 % à 1750 °C (Prussin *et al.*, 1988). Par ailleurs, des recuits ont été faits sous atmosphère argon et sous vapeur d'eau entre 1200 et 1600 °C sur du combustible irradié. Lorsque le combustible atteint un état d'oxydation avec un x de 0,07, un relâchement plus rapide intervient (Lewis, Cox et Iglesias, 1993). Toujours sur du combustible recuit après irradiation, Konings *et al.* ont observé que le relâchement du Cs prend place à plus basse température en condition oxydante (Konings, Wiss et Beneš, 2015).

Scherbina *et al.* ont étudié l'impact de l'atmosphère de recuit sur le relâchement du Cs en soumettant des échantillons de combustible irradié à différentes atmosphère lors de recuits. Ils ont mesuré le relâchement du Cs par ICP-MS. En condition réductrice (sous mélange Ar/H_2 à 0,7 %), ils ont observé un relâchement à partir de 1450 °C qui devient total à 2000 °C. En revanche, sur du combustible pré-oxydé sous air à 500 °C pendant 10 minutes, il est relâché plus tardivement et n'atteint que 95 % à la fin du recuit, alors qu'il était total sous atmosphère réductrice (Shcherbina, Kivel et Günther-Leopold, 2012).

Il y a donc un impact de l'atmosphère sur le comportement du Cs mais qui n'est pas encore bien compris car il dépend aussi de la spéciation du Cs. D'après Pontillon et Ducros (Pontillon et Ducros, 2010b), le mécanisme de relâchement ne serait pas exclusivement un mécanisme de diffusion, des réactions chimiques pourraient être impliquées. Ils ont observé que le Cs et le Mo précipitent ensemble dans certaines régions du circuit expérimental VERCORS, mais la forme chimique n'a pu être déterminée. Par ailleurs, Kurosaki a également mis en évidence, par microanalyse par sonde électronique (EPMA, qui signifie *Electron Probe MicroAnalyser* en anglais), la présence conjointe de Cs et de Mo en périphérie d'une pastille MOX irradiée (Kurosaki *et al.*, 2011). Kissane et Drosik suggèrent que le Cs est relâché sous forme de Cs_2MoO_4 plutôt que sous forme d'hydroxyde CsOH (Kissane et Drosik, 2006). L'atmosphère auquel est soumis le combustible est donc cruciale pour la diffusion et le relâchement du Cs et la formation de molybdates de césium n'est pas exclue bien qu'encore non démontrée.

4.4 Diffusion du Cs dans UO_2 et dans UO_{2+x}

Lors de recuits post-irradiation d'UO_2, Prussin *et al.* ont mesuré le relâchement de Cs. Les recuits ont été effectués sous atmosphère contrôlée (H_2 + 70 ppm H_2O) entre 1450 et 1750 °C sur des pastilles d'UO_2 (Prussin *et al.*, 1988). A partir des relâchements et du modèle de Booth (Booth, 1957), ils ont calculé les coefficients de diffusion du Cs dans cette gamme de température. Ce modèle a été développé pour l'étude de la migration des gaz de fission dans le combustible nucléaire. Il est souvent utilisé pour

déterminer les coefficients de diffusion des PF à partir des relâchements mesurés depuis le combustible lors de recuits post-irradiation.

Le relâchement des PF volatils depuis du combustible irradié à différents taux de combustion a été étudié par Osborne et Lorenz (Osborne et Lorenz, 1992). A partir du modèle « *ORNL Diffusion Release Model* » (basé sur les équations de Booth), ils ont établi deux expressions permettant de calculer le coefficient de diffusion du Cs en fonction du taux de combustion (TdC) (eq. (12) et (13)).

$$D_{Cs} = 2 \times 10^{-3} e^{-\frac{4,2}{KT}} \qquad 10 < \text{TdC} < 30 \text{ GWj/tU} \qquad (12)$$

$$D_{Cs} = 7,63 \times 10^{-3} e^{-\frac{3,2}{KT}} \qquad 38 < \text{TdC} < 44 \text{ GWj/tU} \qquad (13)$$

Comme décrit dans la partie 4.3.1, Kudo *et al.* ont étudié le relâchement du Cs lors de recuits sur du combustible irradié lors des essais VEGA (Kudo *et al.*, 2007a). Ils ont déterminé des coefficients de diffusion du Cs à partir des relâchements mesurés entre 1500 et 2500 °C lors de l'essai VEGA-1 (combustible irradié à 47 GWj/tU) avec le modèle de Booth.

Lewis *et al.* ont étudié le relâchement du Cs depuis du combustible irradié (19 GWj/tU) recuit sous atmosphère réductrice entre 1350 et 1650 °C. Après le plateau ils ont soumis les échantillons à une atmosphère oxydante vapeur d'eau et argon et ont mesuré les relâchements de Cs. A partir du modèle de Booth, ils ont déterminé que le coefficient de diffusion du Cs en fonction de la déviation stœchiométrique (x dans UO_{2+x}) peut se calculer par l'expression (14).

$$D_{Cs} = x^2 \times 3,6 \times 10^{-2} e^{-\frac{2,6}{KT}} \qquad (14)$$

Ainsi nous remarquons que l'ensemble des coefficients de diffusion du Cs ont été déterminés avec le modèle de Booth à partir des relâchements du Cs mesurés depuis des pastilles d'UO_2 recuites après irradiations. L'ensemble des coefficients de diffusion du Cs dans UO_2 sont récapitulés sur le diagramme d'Arrhenius présenté sur la Figure 30. Les données de Lewis provenant d'UO_2 sur-stœchiométrique sont également présentées sur cette figure.

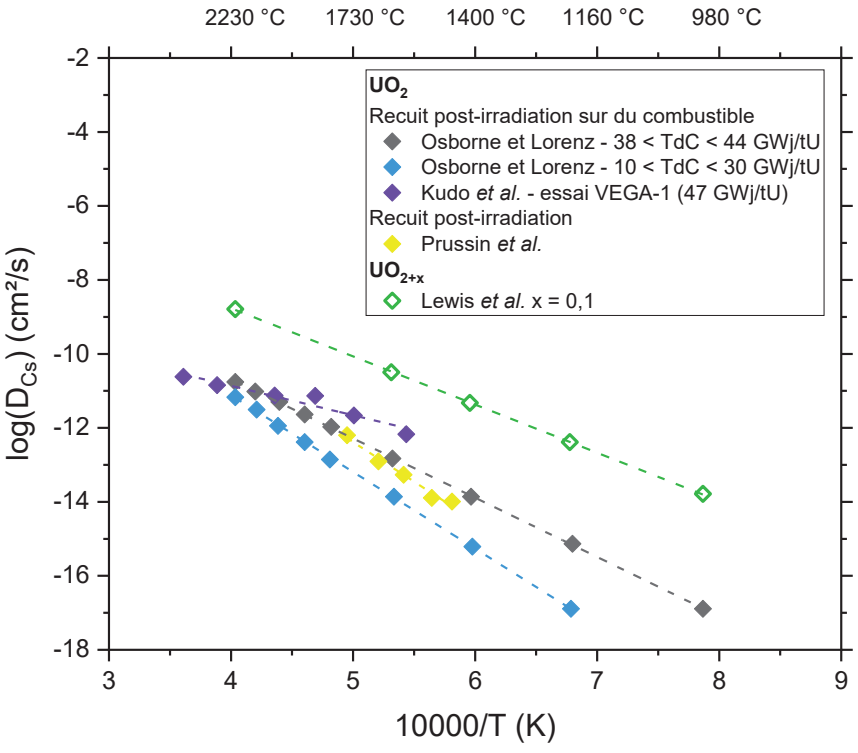

Figure 30 Diagramme d'Arrhenius des coefficients de diffusion du Cs dans UO_2 (symboles pleins) et dans UO_{2+x} (symboles ouverts).

Dans UO_2, à haute température (> 1700 °C), on remarque que les valeurs des coefficients de diffusion du Cs sont assez proches. Elles se situent entre 10^{-11} et 10^{-13} cm²/s. A plus faible température (< 1700 °C), les valeurs sont plus disparates et se situent entre 10^{-12} et 10^{-17} cm²/s.

On remarque également des différences selon le taux de combustion. A titre d'exemple, le coefficient de diffusion du Cs dans UO_2 soumis à un taux de combustion compris entre 38 et 44 GWj/tU est égal à $1{,}67 \times 10^{-13}$ cm²/s à une température de 1600 °C. A un taux de combustion plus faible compris entre 10 et 30 GWj/tU, le coefficient de diffusion est égal à $1{,}4 \times 10^{-14}$ cm²/s pour la même température.

Dans UO_{2+x}, on observe que les valeurs des coefficients de diffusion sont plus élevées que dans UO_2 quelle que soit la température.

Les valeurs des différentes énergies d'activation et facteurs pré-exponentiels sont résumées dans le Tableau 10. Dans ce tableau nous avons également reporté les valeurs de Walker *et al.* qui ont comparé le comportement du Cs à celui du Xe et ont établi qu'ils se comportent de la même manière au-delà de 1200 °C. Ces deux PF diffuseraient dans les joints de grains pour atteindre les porosités ouvertes. Leurs relâchements étant similaires, ils ont conclu que les coefficients de diffusion du Xe sont valables pour le Cs. Ils sont donnés à titre indicatifs dans ce tableau mais n'ont pas été reportés sur le diagramme d'Arrhenius de la Figure 30.

Tableau 10 Facteurs pré-exponentiels et énergies d'activation de la diffusion du Cs dans UO_2 et UO_{2+x}.

Type d'échantillon	T (°C)	Do (cm²/s)	Ea (eV)	Réf.
Poudre d'UO_2 irradiée	820 - 980	$2{,}9 \times 10^{-15}$	0,8	(Yamagishi, Tanifuji et Fukuda, 1971)
Monocristal d'UO_2 irradié	1300 - 2500	$8{,}5 \times 10^{-9}$	0,3	(Oi et Takagi, 1965)
Combustible irradié	1200 - 1900	$1{,}9 \times 10^{-8}$	1,9	(Walker, Bagger et Mogensen, 1996)
Combustible irradié (47 GWj/tU) puis recuit (VEGA-1)	1500 – 2500	$2{,}1 \times 10^{-8}$	1,6	(Kudo *et al.*, 2007a)
UO_2 irradié puis recuit	1450 - 1750	$3{,}4 \times 10^{-2}$	4,3	(Prussin *et al.*, 1988)
Combustible irradié 10 < TdC < 30 GWj/tU	1200 - 2200	$2{,}0 \times 10^{-3}$	4,2	(Osborne et Lorenz, 1992)
Combustible irradié 38 < TdC < 44 GWj/tU	1200 - 2200	$7{,}6 \times 10^{-3}$	3,2	(Osborne et Lorenz, 1992)
Combustible irradié et recuit, puis oxydé (UO_{2+x}) x = 0,1	1350 - 1650	$3{,}6 \times 10^{-2}$	2,6	(Lewis *et al.*, 1995)

L'énergie d'activation la plus faible (0,3 eV) a été calculée à partir des monocristaux d'UO_2 irradiés entre 1300 et 2500 °C. La valeur provenant d'une poudre d'UO_2 irradiée est du même ordre de grandeur : 0,8 eV. Ces faibles énergies d'activation diffèrent fortement de celles calculées depuis du combustible irradié, cela pourrait s'expliquer par la nature des échantillons. En effet, dans les monocristaux d'UO_2 il y a généralement de nombreuses impuretés présentes. Nous remarquons également un facteur pré-exponentiel très faible pour la poudre (de l'ordre de 10^{-15} cm²/s).

Nous remarquons que les données de Walker *et al.* sont proches de celle de Kudo *et al.* qui ont déterminé une E_a de 1,6 eV et un D_0 de $1{,}9 \times 10^{-8}$ cm²/s. En revanche, Prussin *et al.* (Prussin *et al.*, 1988) ont obtenu l'énergie d'activation et le D_0 les plus élevés : 4,3 eV et $3{,}4 \times 10^{-2}$ cm²/s respectivement. Prussin *et al.* sont les seuls à avoir déterminé les coefficients de diffusion du Cs depuis des pastilles irradiées en réacteur de recherche (10-15 min avec un flux de neutrons de $4\text{-}5 \times 10^{12}$ n/cm²/s) tandis que les autres auteurs ont étudié du combustible irradié en réacteur à des taux de combustion élevés. On observe d'ailleurs que les valeurs de Prussin *et al.* sont du même ordre de grandeur que celles d'Osborne et Lorenz pour les faibles taux de combustion. A plus haut taux de combustion, l'énergie d'activation

déterminée par ces derniers est plus faible. Ainsi, il semblerait que plus le combustible est irradié, plus l'énergie d'activation est faible.

Concernant les valeurs de Lewis *et al.* dans $UO_{2,1}$, nous observons que le D_0 est le plus élevé de cette série de données. En revanche l'énergie d'activation de la diffusion du Cs dans le dioxyde d'uranium oxydé est intermédiaire (2,6 eV). N'ayant pas d'autres données dans UO_{2+x} il est difficile de conclure sur ces valeurs.

Toutefois, des calculs DFT et DM ont montré que la migration du Cs s'opère via des lacunes d'uranium (Busker, Grimes et Bradford, 2000; Gupta, Pasturel et Brillant, 2009). Le facteur limitant à la migration du Cs serait donc l'autodiffusion de l'uranium (Busker, Grimes et Bradford, 2000) puisque l'énergie d'activation de la diffusion de l'uranium est généralement supérieure (de l'ordre de 4 - 6 eV dans UO_2). Nous avions également vu (cf. 2.5.2) que dans UO_{2+x} cette énergie était abaissée et l'autodiffusion de l'uranium favorisée. Cela expliquerait que la diffusion du Cs soit favorisée dans UO_{2+x}.

Ainsi, à travers ces comparaisons, nous avons vu l'effet de la nature des échantillons, du taux de combustion et de la sur-stœchiométrie du dioxyde d'uranium sur la diffusion du Cs. Un taux de combustion élevé et l'oxydation du combustible favoriseraient la diffusion du Cs. Ces conclusions sont les mêmes que sur le relâchement puisque tous les coefficients de diffusion du Cs ont été calculés à partir du modèle de Booth.

POSITIONNEMENT DE NOTRE ETUDE

Nous avons vu que les PF Cs et Mo présentent chacun un intérêt vis-à-vis de la sureté des REP en conditions normales comme en conditions accidentelles. Ils présentent tous deux des rendements de fission élevés, ils font donc partie des PF les plus abondamment produits dans le combustible. En conditions normales, le Cs et le Mo affectent la chimie du combustible. Le Mo en particulier, car il a la spécificité de jouer le rôle de tampon d'oxydation dans le combustible. Il va donc impacter le potentiel oxygène du combustible. Or, le potentiel oxygène a un rôle important dans la chimie des produits de fission et dans l'oxydation du combustible. Lors de l'oxydation, la stœchiométrie du combustible augmente et induit alors des changements de ses propriétés. Ces modifications affectent également la spéciation chimique des produits de fission et donc leurs caractéristiques en terme de relâchement. C'est d'ailleurs ce qu'ont confirmé les essais intégraux et analytiques où le potentiel oxygène affectait les relâchements du Cs et du Mo. En conditions oxydantes, ils sont relâchés plus rapidement. De plus, ils pourraient former des molybdates de césium tels que le Cs_2MoO_4 mais aussi s'associer à d'autres PF et donc modifier leurs relâchements. En cas d'accident grave, si ces PF sont disséminés dans l'environnement, ils contribuent de manière importante au terme source. De plus, le Cs est très radiotoxique. Il est donc nécessaire de mieux comprendre le comportement du Cs et du Mo dans le combustible pour anticiper leurs comportements lors d'une séquence accidentelle. Pour cela, il est important d'acquérir des données sur la migration et la diffusion de ces PF en conditions normales, et accidentelles.

Jusqu'à maintenant, la plupart des données dans la littérature portent sur le relâchement grâce aux essais intégraux et programmes de recherches dédiés à l'étude du relâchement des PF depuis le combustible en conditions normales et accidentelles. Ces programmes ont permis de collecter beaucoup d'informations sur le relâchement du Cs hors du combustible. Nous savons que cet élément est facilement relâché à haute température, surtout en conditions oxydantes. La plupart des informations portent donc sur son relâchement mais très peu de données existent sur sa diffusion ou sur les mécanismes de migration impliqués dans sa forte mobilité dans le combustible. Les rares coefficients de diffusion disponibles dans la littérature sont généralement extrapolés à partir des coefficients du Xe ou déterminés avec le modèle de Booth, à partir des relâchements de Cs mesurés. La confrontation des différents résultats sur la diffusion du Cs a permis de mettre en évidence l'effet de l'historique d'irradiation (taux de combustion) et de la stœchiométrie du combustible sur la diffusion du Cs. En revanche, l'effet de la présence du Mo sur le Cs n'a encore jamais été étudié vis-à-vis de la diffusion du Cs.

Notre objectif est donc de déterminer les mécanismes responsables de la migration du Cs dans UO_2 et dans UO_{2+x}, avec et sans Mo, en conditions normales et accidentelles (haute température, oxydation) et d'en déduire les coefficients de diffusion apparents du Cs. Les paramètres importants de notre étude sont donc la stœchiométrie du combustible, la température, l'atmosphère, l'irradiation et l'effet de la présence du Mo sur le comportement du Cs dans UO_2 et dans UO_{2+x}.

Notre démarche expérimentale consiste à réaliser des implantations ioniques d'isotopes stables de Cs et de Mo au sein de pastilles d'UO_2 et d'UO_{2+x} puis à effectuer des recuits à haute température sous atmosphère contrôlée ou des irradiations couplées en température, afin d'induire la migration du Cs et du Mo. L'évolution des profils de concentration des éléments implantés est suivie par SIMS suite à ces traitements. En parallèle, des caractérisations de la microstructure des pastilles sont effectuées par spectroscopie Raman. Des analyses de microscopie électronique en transmission sont également mises en œuvre afin d'observer les défauts créés après implantation et d'obtenir des informations sur l'état physique des éléments implantés (formation de précipités ou de bulles) après recuit ou irradiation.

Un autre volet de ma thèse est consacré aux calculs atomistiques. Des potentiels semi-empiriques sont utilisés pour faire des calculs de statique et de dynamique moléculaire. Ces simulations ont pour principal objectif de déterminer les coefficients de diffusion des éléments Cs et Mo dans les systèmes UO_2 et UO_{2+x}. Elles permettront également d'étudier la diffusion de l'oxygène.

CHAPITRE 2 : PROTOCOLE EXPERIMENTAL

Dans ce chapitre, nous présentons le protocole expérimental utilisé pour étudier la migration du Cs et du Mo dans UO_2 et dans UO_{2+x}. On rappelle que les paramètres importants de notre étude sur la migration du Cs avec ou sans Mo, dans UO_2 sont la stœchiométrie, la température et l'irradiation. Notre objectif est donc de s'intéresser à l'impact de ces paramètres sur la migration du Cs et du Mo, tout en restant le plus représentatif possible des conditions réacteurs, en fonctionnement normal et accidentel. La Figure 31 présente le protocole expérimental utilisé au cours de cette thèse.

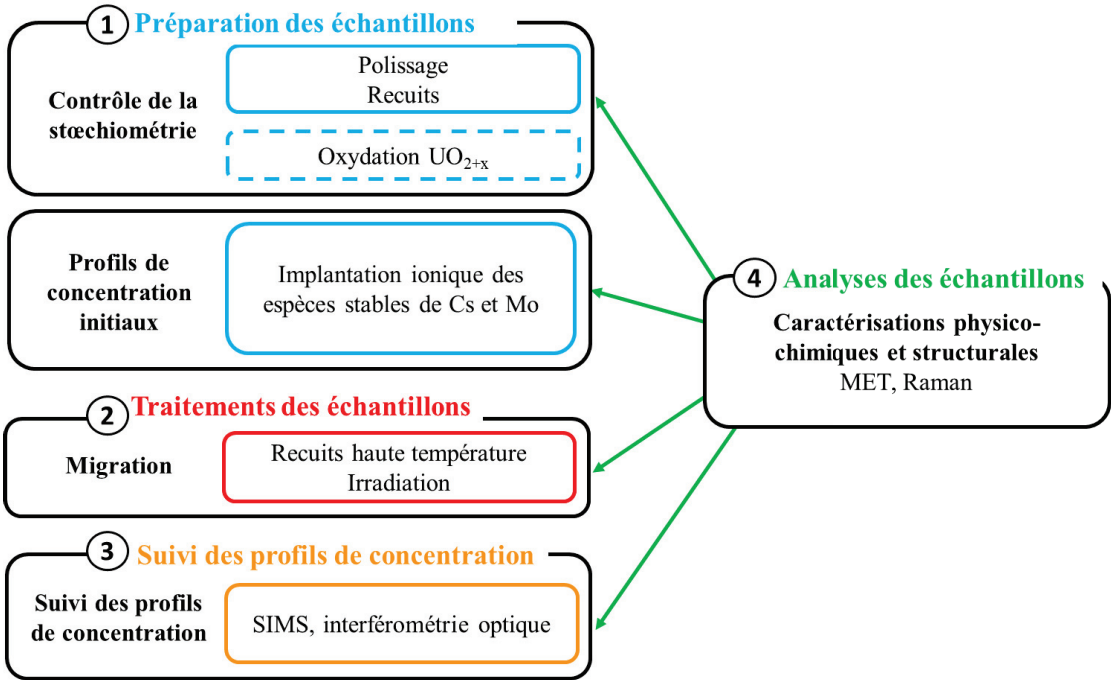

Figure 31 Schéma du protocole expérimental.

- La préparation des échantillons consiste à polir les pastilles d'UO_2 puis à effectuer différents recuits, qui permettent de recuire les défauts de polissage et de contrôler la stœchiométrie. Un recuit dans un montage d'oxydation permet d'oxyder les pastilles en UO_{2+x}.
- Les éléments Cs et/ou Mo sont ensuite introduits dans les pastilles par implantation ionique à des profondeurs et concentrations connues.
- Puis, des traitements thermiques à haute température ou des irradiations sont mis en œuvre pour induire la migration du Cs et du Mo dans les pastilles.
- L'évolution des profils de concentration du Cs et du Mo induite par ces traitements est ensuite suivie par spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS) et interférométrie optique.
- En parallèle, des caractérisations physico-chimiques et structurales des pastilles sont effectuées à l'aide de différentes techniques telles que la spectroscopie Raman ou la microscopie électronique en transmission (MET).

Les calculs effectués en parallèle serviront à interpréter les résultats expérimentaux et mieux comprendre les mécanismes de migration du Mo et du Cs dans UO_2 et dans UO_{2+x}. Cette partie sera traitée à part dans le chapitre 5.

1. Préparation des échantillons

1.1 Caractéristiques des échantillons

Les échantillons utilisés sont des pastilles de dioxyde d'uranium appauvri en ^{235}U, fournies par Orano (anciennement AREVA NP). Les pastilles ont été frittées à 1750 °C pendant 5 h avec une pression allant de 100 à 300 Pa. Un additif a été ajouté à la poudre d'UO_2 : du stéarate d'aluminium à hauteur de 0,2 % massique. Cet additif sert de lubrifiant lors de la presse des pastilles et l'aluminium résiduel permet de contrôler la taille des grains. La taille moyenne des grains, mesurée par microscopie électronique à balayage (MEB) dans le cadre de la thèse de L. Sarrasin, est de 11 µm (Sarrasin, 2018). Deux lots de pastilles aux dimensions différentes ont été répertoriés. En effet, 10 pastilles ont un diamètre de 8,3 ± 0,1 mm, les autres pastilles ont un diamètre de 8,9 ± 0,1 mm. Toutes possèdent une épaisseur de 1,7 ± 0,2 mm. La connaissance précise des dimensions des pastilles est importante car elle nous permet de déterminer précisément la masse oxydée lors du recuit d'oxydation des pastilles UO_2 en UO_{2+x} et donc la sur-stœchiométrie de ces dernières après oxydation.

Les échantillons d'UO_2 ont ensuite été polis par la société PRIMEVerre (Pôle de Ressources Industriel Matériaux Et Verre) à l'aide d'une polisseuse rotative manuelle suivant deux étapes successives. Une première étape avec des disques diamant de granulométrie décroissante : 70 µm, 30 µm, 22 µm, 15 µm et 6 µm, puis une seconde étape avec des draps durs sur lesquels ont été utilisés des diamants polycristallins en suspension de 6 µm puis 0,25 µm.

1.2 Recuits de préparation des échantillons

La première étape de préparation des échantillons consiste à effectuer deux recuits : un premier recuit de dégazage et un second recuit qui a pour but de guérir les défauts de polissage. Il est nécessaire de les effectuer à haute température afin que la matrice puisse se réorganiser.

1.2.1 Recuit de dégazage

Le premier recuit permet d'éliminer les gaz adsorbés par les échantillons. Il est effectué à l'aide d'un four tubulaire, le PEKLY, qui fonctionne sous vide secondaire (environ 10^{-7} mbar) afin d'empêcher l'oxydation des échantillons. Les échantillons ont été recuits à 1000 °C avec une rampe de montée de 2 °C/min pendant 10 heures. La vitesse de montée, assez lente, permet d'éviter la dégradation du vide lors du dégazage.

1.2.2 Recuit des défauts de polissage et contrôle de la stœchiométrie

Le second recuit permet de guérir les défauts induits par le polissage. Il est effectué dans un second four, le Nabertherm, qui est aussi un four tubulaire mais qui permet de travailler sous atmosphère contrôlée et à de plus hautes températures. Le travail sous atmosphère contrôlée est impératif afin de ne pas oxyder les échantillons dont on veut maintenir la stœchiométrie à $UO_{2,00}$. Pour cela, le recuit s'effectue sous atmosphère réductrice. Cependant, le tube est en alumine de grande pureté (99,9 % Al_2O_3), ce qui impose une composition de gaz qui ne soit pas trop réductrice. Au cours d'une précédente thèse (Marchand, 2012), les conditions idéales de recuit permettant de conserver la stœchiométrie d'UO_2 (conditions réductrice pour UO_2) tout en préservant le tube en alumine (conditions oxydantes pour Al_2O_3) ont été déterminées à l'aide des diagrammes d'Ellingham. Ces recuits de guérison des défauts sont effectués à 1600 °C, sous gaz Varigon 5 (Ar/H_2 5 %) pendant 4 heures avec une rampe de montée de 30 °C/min. Le four dispose également de pièges à oxygène et à humidité afin d'assurer une composition d'air très pure contenant moins d'un ppb d'O_2 et d'H_2O.

1.3 Recuit d'oxydation

Les pastilles d'$UO_{2,00}$ sont oxydées en UO_{2+x} grâce à un montage d'oxydation contrôlée mis en place à l'IP2I lors d'une thèse précédente (Sarrasin, 2018). Il est schématisé en Figure 32. Le four utilisé est un four tubulaire en alumine CarboliteGero EHA 12/300B muni d'un tube en acier inoxydable indépendant. La température maximale que le four peut atteindre est 1200 °C.

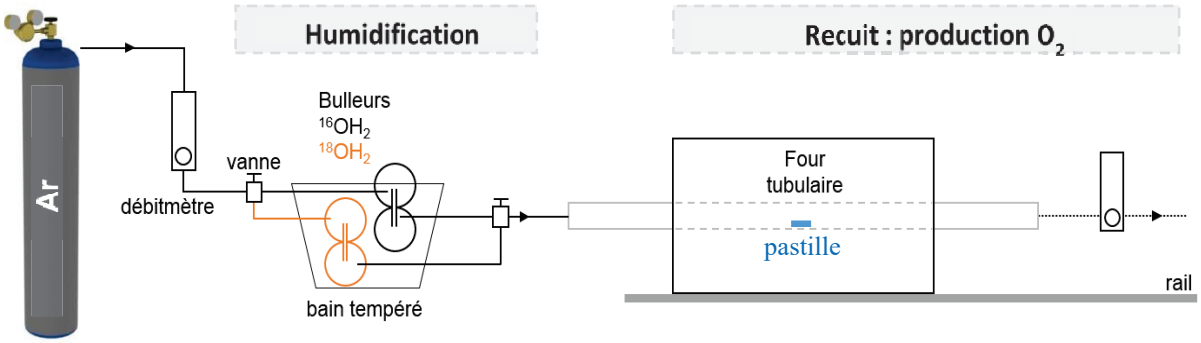

Figure 32 Schéma du montage d'oxydation contrôlée mis en place à l'IP2I.

Le montage est conçu de manière à pouvoir faire circuler un gaz dans des bulleurs contenant de l'eau distillée puis dans le tube contenant les échantillons. Lors du passage dans le bulleur, le gaz (Ar) s'humidifie, permettant ensuite la production d'oxygène dans le four par réaction de dissociation de l'eau sous l'effet de la chaleur selon l'équation (15) :

$$H_2O \leftrightharpoons H_2 + \frac{1}{2}O_2 \qquad (15)$$

Une particularité de ce montage est que le gaz peut circuler dans deux circuits différents car le montage comprend deux bulleurs : un premier contenant de l'eau ultra-pure et un second contenant de l'eau ultra-pure marquée en oxygène 18 permettant d'oxyder les échantillons avec cet isotope. Par la suite, le marquage isotopique des échantillons par oxydation à l'oxygène 18 permet de déterminer la profondeur oxydée des échantillons grâce au SIMS. L'autre originalité est que le four est monté sur des rails, de manière à pouvoir dégager le tube à la fin du recuit et ainsi réaliser des trempes thermiques. Ce point est important car comme nous l'avions vu dans le chapitre précédent, la phase UO_{2+x} seule n'existe qu'à haute température, à plus basse température elle coexiste avec différentes phases d'U_4O_9. C'est pourquoi il est nécessaire d'oxyder les pastilles dans le bon domaine de température et de faire une trempe à la fin du recuit pour figer l'état UO_{2+x} obtenu lors du recuit à haute température et ainsi limiter la formation d'U_4O_9 dans les pastilles lors de la descente en température.

Les conditions choisies pour oxyder nos échantillons sont résumées sur la Figure 33.

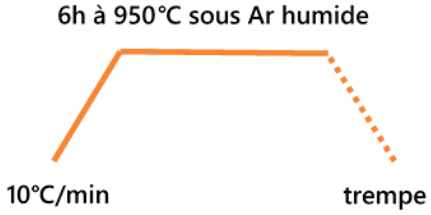

Figure 33 Protocole d'oxydation. Le plateau à 950 °C est atteint après une rampe de montée en température de 10 °C/min.

Le protocole consiste à oxyder les pastilles à 950 °C sous argon humide pur (correspondant à une pression partielle oxygène $pO_2 = 10^{-6}$ atm) pendant 6 h et à faire une trempe à la fin du recuit. Certains échantillons ont été oxydés pendant 15 h. A la fin du plateau, on réalise une trempe thermique. Lors du recuit, le débit d'argon choisi est 400 mL/min.

1.3.1 Protocole pour déterminer la sur-stœchiométrie des pastilles après oxydation

Les pastilles sont pesées avec une microbalance Sartorius Cubis 6,6S de précision 10^{-6} g, avant et après chaque recuit, pour connaître la prise de masse et ainsi évaluer l'oxydation des pastilles après recuit.

Dans nos conditions de recuit, l'équilibre thermodynamique n'est pas atteint, l'ensemble de la pastille n'est pas nécessairement oxydé suivant la durée du recuit et la dimension de la pastille. La prise de masse seule ne suffit donc pas à déterminer le x dans UO_{2+x} après le recuit d'oxydation. Une connaissance de la profondeur oxydée est également nécessaire.

Pour déterminer la profondeur oxydée dans les pastilles, nous avons besoin du coefficient de diffusion de l'oxygène dans UO_{2+x} à 950 °C (température de nos recuits d'oxydation). Dans le chapitre 1 (partie 2.5.3), nous avions vu que les valeurs des coefficients de diffusion étaient très disparates, notamment parmi les données expérimentales. Notre choix s'est donc porté sur la valeur du coefficient de diffusion de l'oxygène dans UO_{2+x} calculé par kMC par Behera *et al.* à 1000 °C pour des faibles valeurs de x. Le coefficient de diffusion qu'ils ont calculé vaut 10^{-8} cm²/s pour un x égal à 0,01, ce qui est dans le même ordre de grandeur que les données expérimentales (Behera *et al.*, 2016).

Connaissant la valeur du coefficient de diffusion de l'oxygène dans UO_{2+x} et le temps de recuit, il est alors possible de déterminer la profondeur oxydée selon l'expression (11).

$$P_{oxydée} = 2\sqrt{D_{oxygène}^{UO2+x} \times t_{recuit}} \qquad (11)$$

Avec $D_{oxygène}^{UO2+x}$ le coefficient de diffusion de l'oxygène en cm²/s dans UO_{2+x} à 1000 °C et t_{recuit} le temps du recuit d'oxydation en secondes.

Connaissant les dimensions des pastilles ainsi que leur densité, on calcule la masse oxydée selon la formule (12) ci-dessous.

$$m_{oxydée} = d_{UO2} \times 2\pi \times \left(\frac{d}{2}\right)^2 \times P_{oxydée} \qquad (12)$$

Avec d le diamètre de la pastille oxydée en cm et d_{UO2} = 10,7 g/cm³ la densité des pastilles d'UO_2 et $P_{oxydée}$ en cm.

Pour finir, avec la prise de masse déterminée après recuit, le x est déterminé à l'aide de l'équation (13).

$$x = \frac{M_{UO2} \times \Delta m}{M_O \times m_{oxydée}} \qquad (13)$$

Avec M_{UO2} = 270,03 g/mol et M_O = 15,99 g/mol les masses molaires respectivement du dioxyde d'uranium et de l'oxygène et Δm la prise de masse après recuit, en grammes.

1.4 Simulation de la présence des produits de fission dans les pastilles par implantation ionique

Afin de simuler la présence des produits de fission Cs et Mo dans les pastilles, l'implantation ionique est utilisée pour introduire les éléments Cs et Mo dans les échantillons. Les implantations ont été effectuées par Anthony Duranti avec l'implanteur IMIO 400 de l'IP2I. Cette technique permet d'introduire les espèces stables ^{133}Cs et/ou ^{95}Mo dans les pastilles à une concentration et à une profondeur connue et contrôlée. C'est l'énergie des ions incidents qui détermine la distribution en profondeur. La profondeur qui correspond au maximum de concentration des éléments implantés est appelée parcours projeté (Rp). La fluence (exprimée en at/cm² ou ions/cm²), quant-à-elle, détermine la quantité d'atomes implantés par unité surfacique et donc la concentration de l'isotope dans l'échantillon.

Il est possible de simuler les profils de concentration de l'élément implanté et des défauts générés à l'aide du logiciel SRIM (*The Stopping and Range of Ions in Matter*) (Ziegler, Littmark et Biersack, 1985), si on connait la masse volumique du matériau cible et les énergies de déplacements des atomes constituant le matériau. La masse volumique des pastilles a été déterminée à 10,7 g/cm^3 par pesée hydrométrique dans le cadre de la thèse de L. Sarrasin (Sarrasin, 2018). Les valeurs des énergies de déplacement sont respectivement de 40 eV et 20 eV pour l'uranium et l'oxygène telles que déterminées par Soullard *et al.* (Soullard, 1985). Le mode *full damage cascade* a été choisi pour l'ensemble des simulations.

A partir des données SRIM et des équations (14) et (15), il est alors possible de calculer la concentration en ions implantés en % atomique et le nombre de déplacements par atome (dpa) représentatif de l'endommagement en fonction de la profondeur de la cible.

$$[X]\,\%at = \frac{\varphi \times [X]srim}{(\varphi \times [X]srim) + x\,N_A\frac{\rho}{M}} \times 100 \qquad (14)$$

$$dpa = \frac{N \times \varphi}{x\,N_A\frac{\rho}{M}} \times 10^8 \qquad (15)$$

$[X]_{SRIM}$: concentration de molybdène ou de césium donnée par SRIM en (at/cm^3)/(at/cm²)

N nombre total de défauts créés dans la matrice tel que calculé par SRIM en lacunes/Å/ion incident
Φ la fluence (at/cm²)
x la fraction massique, égale à 3 pour UO_2
N_A le nombre d'Avogadro = 6,02x10^{23} /mol
ρ la masse volumique d'UO_2, soit 10,7 g/cm^3
M la masse molaire d'UO_2 = 270,03 g/mol

Les énergies d'implantation choisies pour nos expériences sont de 400 keV pour l'implantation du ^{95}Mo et 800 keV pour l'implantation en ^{133}Cs. Ces énergies correspondent à l'énergie maximale que peut délivrer l'implanteur IMIO400 pour le Mo et le Cs, afin d'éloigner ces éléments de la surface. Il est à noter que les implantations ont été effectuées sous vide secondaire (< 5x10^{-6} mbar). Afin d'empêcher l'échauffement du porte-échantillon, celui-ci est refroidi par circulation d'eau lors des implantations. Cela permet de limiter l'échauffement du matériau pendant l'implantation à une température d'environ 20 °C.

Les profils d'implantation obtenus sont des courbes quasi-gaussiennes comme on peut l'observer sur la Figure 34. Cette figure présente les profils de concentration du Cs et du Mo dans UO_2 calculés via le logiciel SRIM à une fluence d'implantation de 10^{15} ions/cm².

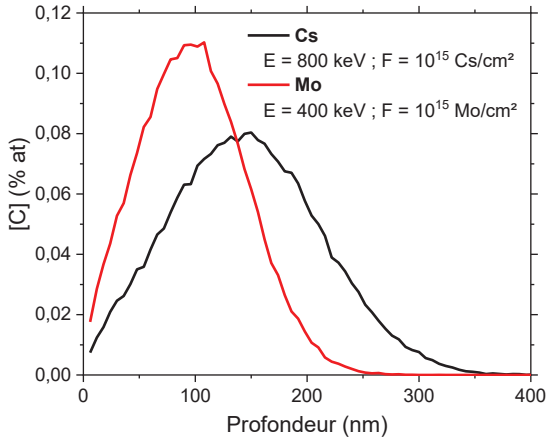

Figure 34 Profils de concentration des éléments Cs et Mo en fonction de la profondeur dans UO_2 calculés avec le logiciel SRIM pour des énergies d'implantations respectivement de 800 et 400 keV. Les profils sont calculés pour une fluence de 10^{15} ions/cm².

A ces énergies d'implantation, les Rp du césium et du molybdène se situent respectivement à une profondeur de 140 nm et 95 nm. Ce choix d'énergies permet notamment de superposer des profils de Cs et de Mo dans le cas où les pastilles sont co-implantées, afin de permettre les interactions entre les deux éléments comme visible sur la Figure 34.

En réacteur, les produits de fission sont présents à hauteur de 0,1 %at. dans le combustible en début de vie tandis qu'en fin de vie la concentration en PF est plutôt de l'ordre de 1 %at. Les implantations aux fluences de 10^{15} ions/cm² et de 10^{16} ions/cm², qui correspondent respectivement à des concentrations au Rp de 0,1 %at. et 1 %at., nous permettent alors d'étudier la migration du Cs et du Mo dans UO_2 dans des conditions représentatives du combustible au cours de sa vie en réacteur. Des implantations en Cs à plus faible fluence, $2x10^{14}$ ions/cm², ont également été faites dans des pastilles d'UO_2. L'objectif visé avec cette fluence est d'observer la diffusion atomique du Cs dans UO_2.

Lors de ces implantations, de nombreux défauts sont créés dans la structure suite aux différentes cascades de collisions créées par les ions incidents (400 et 800 keV). L'endommagement induit lors des implantations peut être estimé à l'aide du nombre moyen de déplacements des atomes de la cible qui ont été effectués suite au passage des ions incidents, exprimé en déplacement par atome (dpa). La quantité de dpa est proportionnelle à la fluence d'implantation des éléments. Les profils de défauts créés lors des implantations de Mo et de Cs pour une fluence de 10^{15} ions/cm² sont présentés sur la Figure 35. Ils ont été calculés avec SRIM selon la formule (15).

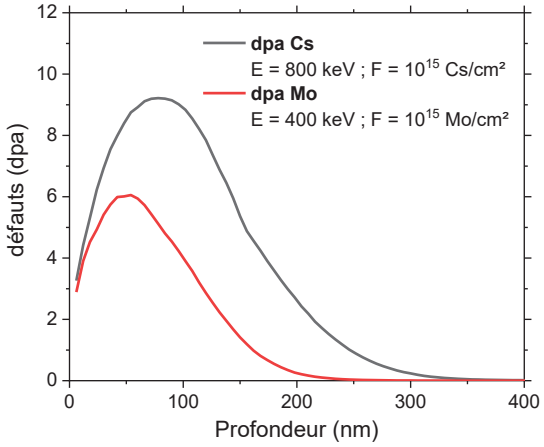

Figure 35 Profils du nombre de défauts créé en fonction de la profondeur lors des implantations d'UO_2 en Mo à 400 keV et en Cs à 800 keV à une fluence de 10^{15} ions/cm².

Le logiciel SRIM ne donne aucune indication quant à la nature des défauts. Il ne considère que les lacunes créées lors des cascades de déplacement. Les défauts étendus qui peuvent être créés ne sont donc pas pris en compte ici. Cet aspect est important, notamment pour les échantillons implantés à 10^{16} ions/cm² où la formation de défauts étendus est très probable.

1.4.1 Contrôle de la fluence d'implantation

Comme nous allons le voir dans la partie sur le SIMS, une bonne connaissance de la fluence, et donc de la concentration, des éléments implantés est importante pour analyser l'évolution des profils de ces derniers après les traitements thermiques et d'irradiation.

La spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford (RBS) est utilisée pour contrôler la fluence après les implantations. Cette méthode d'analyse par faisceau d'ions est basée sur la diffusion élastique par interaction coulombienne entre le noyau projectile et le noyau de l'atome cible. Il est ensuite possible de mesurer l'énergie et le nombre d'ions rétrodiffusés après cette interaction. L'information sur le nombre d'ions rétrodiffusés permet alors de remonter à la fluence.

L'analyse RBS ne permet pas de mesurer directement la concentration de Cs ou de Mo dans le dioxyde d'uranium, l'uranium est trop lourd et les signaux des éléments implantés ne sont donc pas distinguables par RBS. L'aluminium a donc été choisi car il est très léger et la technique RBS se prête bien à l'étude d'éléments lourds (ici le molybdène ou le césium) dans une matrice légère (l'aluminium).

Lors des implantations des pastilles d'UO_2, des échantillons d'aluminium ont été ajoutés à différents endroits du porte-échantillons afin de pouvoir contrôler à posteriori la fluence implantée. Une photo du dispositif est visible en Figure 36. Ces témoins en aluminium sont des échantillons polis d'aluminium de grande pureté (99,999 %) fournis par Goodfellow, d'environ 1 cm². Les échantillons d'aluminium sont disposés de manière à ce que chaque pastille d'UO_2 soit à côté d'au moins un échantillon d'aluminium.

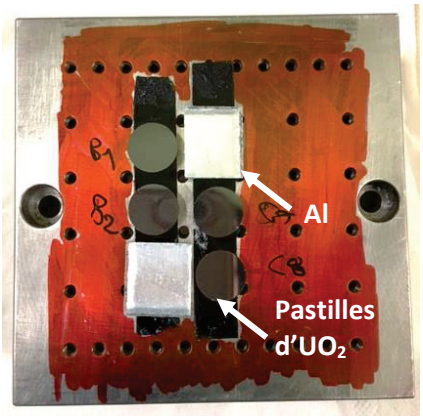

Figure 36 Photo d'un porte-échantillons sur lequel sont disposés les pastilles et les témoins en aluminium prêts à être implantés.

Les analyses RBS ont été effectuées sur les accélérateurs Pelletron du CEMTHI (Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation) d'Orléans et Van de Graaff de l'IP2I. Les conditions expérimentales utilisées sur chaque accélérateur sont récapitulées dans le Tableau 11.

Tableau 11 Conditions d'analyse RBS utilisées sur les accélérateurs du CEMTHI et de l'IP2I.

	IP2I	CEMTHI
Faisceau	alpha (^{4}He)	alpha (^{4}He)
Energie du faisceau	1,5 MeV	2 MeV
Angle d'incidence	172°	165°
Angle de rétrodiffusion	8°	15°
Intensité du faisceau	10-20 nA	80 nA

L'analyse des spectres obtenus par RBS est réalisée avec le logiciel SIMNRA (Mayer, 1999). Ce logiciel permet de reproduire un spectre expérimental à partir d'un spectre simulé en fonction de l'énergie et du type de faisceau, ainsi que de la géométrie de détection. Un exemple de simulation en bleu est présenté sur la Figure 37 en comparaison du spectre expérimental en rouge.

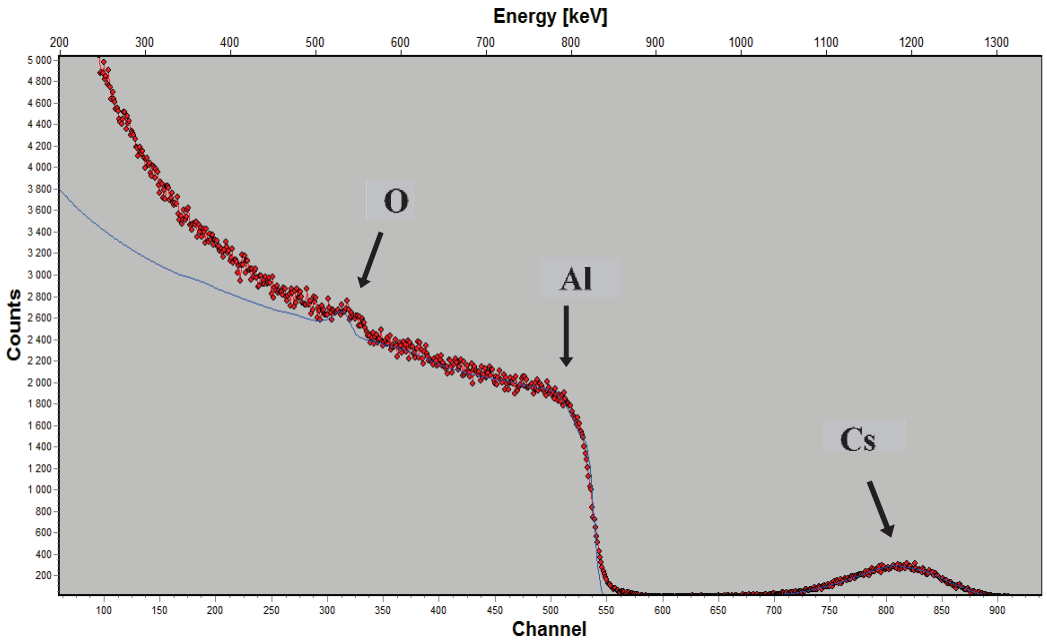

Figure 37 Spectre expérimental obtenu en RBS (rouge) et spectre simulé (bleu) avec SIMNRA d'un échantillon d'aluminium implanté en Cs à 800 keV à une fluence de 10^{16} Cs/cm².

Il représente l'intensité du nombre de noyaux d'hélium rétrodiffusés en fonction du canal d'acquisition (proportionnel à l'énergie). A partir des spectres théoriques simulés, il est possible d'extraire les profils de concentrations des éléments implantés en fonction de la profondeur des témoins d'aluminium. Ces profils ont ensuite été comparés aux simulations SRIM de l'implantation de Cs à 800 keV et de Mo à 400 keV dans de l'aluminium pur. A noter que les témoins aluminium ne sont pas doublement implantés en Cs et en Mo afin de pouvoir distinguer les profils de chacune des espèces. Les concentrations du molybdène et du césium sont donc analysées séparément.

Pour chaque implantation, un profil de concentration moyen a été calculé à partir des profils obtenus par RBS pour les différents témoins d'aluminium d'une même implantation. Les différents profils d'une même implantation sont généralement superposés, confirmant que les implantations sont homogènes sur l'ensemble du porte-échantillons. Un exemple de profil de concentration moyen pour une implantation en Cs est présenté sur la Figure 38 où il est comparé avec celui calculé par SRIM.

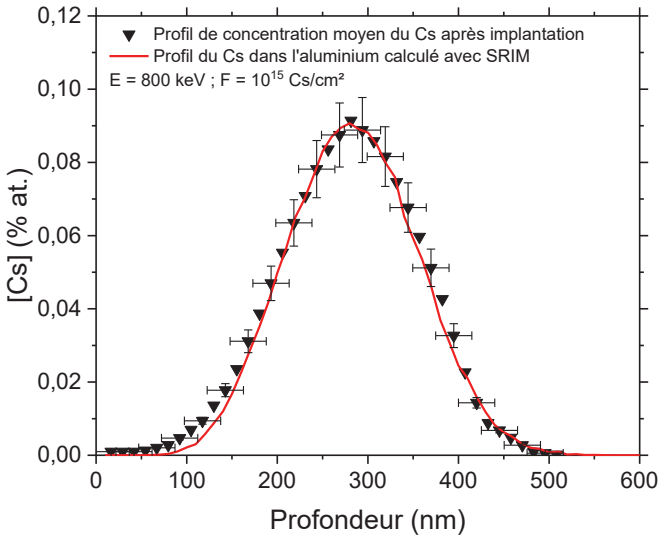

Figure 38 Profil de concentration moyen du Cs dans l'aluminium déterminés par RBS après une implantation en ^{133}Cs à 800 keV à une fluence visée de 10^{15} Cs/cm². Il est comparé au profil calculé par SRIM, en rouge.

Le profil de concentration du Cs implanté dans l'aluminium est en bon accord avec le profil calculé par SRIM. Il en est de même pour l'ensemble des implantations en Cs et en Mo effectuées au cours de la thèse. Les fluences déterminées sont bien celles attendues avec une incertitude inférieure à 10 %.

2. Traitements thermiques et irradiations

Après implantation, les pastilles subissent différents traitements thermiques et/ou d'irradiation afin d'induire des phénomènes de diffusion du Mo et du Cs dans les échantillons.

2.1 Recuits thermiques

Les traitements thermiques consistent à recuire les pastilles à haute température sous atmosphère contrôlée. L'objectif est de soumettre les échantillons à différentes températures et sous différentes atmosphères afin de comprendre l'impact de ces différents paramètres sur la migration du Cs.

Choix des températures

Des recuits ont été faits entre 1000 °C et 1600 °C afin d'étudier l'impact de la température sur la migration du Cs et du Mo. Ces recuits sont réalisés avec un four Nabertherm. Ces températures ont été choisies car elles sont représentatives des conditions normales (1000 °C au cœur des pastilles en fonctionnement normal) et des conditions anormales de fonctionnement (1600 °C pouvant correspondre à la température atteinte lors d'un transitoire de puissance ou d'un accident). De plus, la température des recuits a été limitée à 1600 °C pour ne pas excéder la température de frittage des échantillons qui est de 1750 °C. Cela permet d'éviter la croissance des grains et des changements de microstructure dans les pastilles.

Choix des atmosphères de recuit

Lorsque nous souhaitons conserver les stœchiométries initiales des échantillons afin de n'étudier que l'impact de la température sur une matrice donnée, les échantillons d'UO_2 sont recuits sous atmosphère

réductrice Ar/H_2 5 % (la pO_2 varie entre 10^{-24} atm à 1000 °C et 10^{-17} atm à 1600 °C). Les échantillons d'UO_{2+x}, eux, sont recuits sous atmosphère d'argon ([O_2] = 1 ppm) de pression partielle oxygène pO_2 de 10^{-6} atm afin d'éviter leur réduction en UO_2. On notera que la pression partielle oxygène de ces recuits sous atmosphère d'argon est identique à celle des recuits oxydants (cf. partie 1.3 de ce chapitre).

Des recuits oxydants ont également été effectués sur des pastilles d'UO_2 sous atmosphère argon à 1600 °C afin d'étudier l'impact de l'atmosphère sur la migration du Cs et du Mo. D'autres recuits de pastilles UO_2 ont été faits dans le montage d'oxydation afin d'étudier l'impact de l'oxydation des pastilles à 950 °C sous argon humide après implantation. Ces recuits visent à reproduire des conditions accidentelles lorsque le combustible s'oxyde sous atmosphère vapeur d'eau dans des accidents de type APRP.

2.2 Irradiations aux ions lourds

Des irradiations aux ions lourds ont été effectuées au Tandem 15 MV de la plateforme ALTO de l'Institut de Physique Nucléaire d'Orsay (IPNO) lors d'une campagne d'irradiation en juillet 2018.

Principe de fonctionnement de l'accélérateur Tandem 15 MV

L'accélérateur du Tandem de l'IPNO est de type Van de Graaff. Le faisceau d'ions utilisé pour les irradiations est créé dans l'injecteur à partir d'une source HICONEX 384 qui produit les ions négatifs. Les ions négatifs sont ensuite accélérés dans la colonne accélératrice par une tension positive. Ils sont ensuite épluchés de manière à devenir des ions positifs. Pour cela, deux manières d'éplucher les ions sont possibles : soit par impact avec des feuilles de carbone de faible épaisseur soit en passant dans une couche mince de gaz. Une fois devenus positifs, les ions sont à nouveau accélérés dans la colonne, puis triés en fonction de leur masse et de leur énergie à l'aide d'un secteur électromagnétique qui permet également de focaliser le faisceau à la taille voulue. Le faisceau est ensuite amené vers la cellule d'irradiation. Lors de notre campagne d'irradiation nous avons travaillé sur la ligne 410.

Sur cet accélérateur, il est possible d'irradier les pastilles sous vide et à haute température grâce à une cellule spécifique conçue à l'IP2I qui permet de chauffer pendant l'irradiation par effet Joule. Le schéma de fonctionnement de la cellule et le porte-échantillon sont visibles sur la Figure 39.

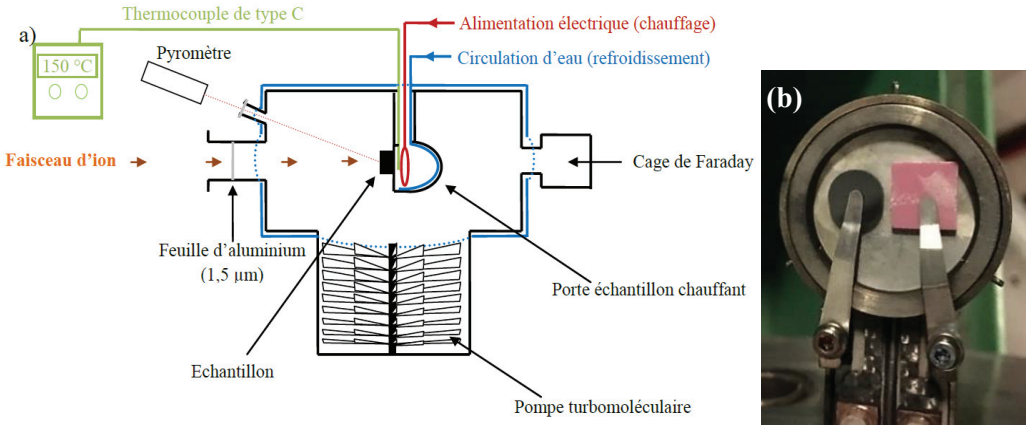

Figure 39 Schéma de la cellule d'irradiation (a) (Marchand, 2012) **et photo du porte-échantillon (b) utilisés au Tandem 15 MV de l'IPNO.**

On notera la présence d'une feuille d'alumine dopée en chrome (rouge) à côté de l'échantillon, qui sert à effectuer les réglages du faisceau grâce à ses propriétés luminescentes.

La cellule, en acier inoxydable, est maintenue sous vide secondaire (à environ 10^{-6} mbar) tout au long des irradiations grâce à une pompe turbomoléculaire. Un système de refroidissement utilisant de l'eau

dé-ionisée est utilisé pour évacuer la chaleur de la cellule afin de ne pas détériorer la cellule en acier inoxydable lors des irradiations. La température de l'échantillon est mesurée à l'aide d'un thermocouple de type C placé dans le porte-échantillon et d'un pyromètre bichromatique IGAR 12-LO de la marque LumaSense. Le pyromètre permet une mesure plus précise de la température car il analyse le spectre lumineux émis à la surface de l'échantillon. Au cours de l'irradiation, les feuilles de carbone et le gaz s'épuisent, cela se traduit par une diminution de l'intensité délivrée par l'accélérateur. La cellule d'irradiation ne possédant pas de mesure du courant en ligne, une lecture de l'intensité est réalisée toutes les cinq minutes afin de vérifier qu'elle reste stable. La lecture est possible grâce à la cage de Faraday placée en amont de la voie. Après lecture, si l'intensité a diminué, la feuille est remplacée ou des injections de gaz sont effectuées pour rétablir l'intensité initiale.

Choix des paramètres du faisceau

Les échantillons ont été irradiés avec un faisceau d'ions iode de 60 MeV. Il s'agit d'irradiations aux ions rapides de haute énergie (*swift heavy ion* en anglais) représentatives de la création d'un PF.

Le choix des ions iode et de leur énergie de 60 MeV s'est fait grâce aux simulations utilisant le logiciel SRIM (Ziegler, Littmark et Biersack, 1985). En effet, ce dernier permet de calculer les pouvoirs d'arrêt électroniques (Se) et nucléaires (Sn) en fonction de la profondeur et donc d'évaluer l'endommagement électronique et balistique induit par ces irradiations. Sur la Figure 40 sont présentés les pouvoirs d'arrêt de UO_2 vis-à-vis de l'iode en fonction de la profondeur dans UO_2 calculés avec SRIM pour une énergie de 60 MeV. On observe que le pouvoir d'arrêt nucléaire est négligeable au niveau de la zone implantée (300 premiers nm). Dans cette même zone, le pouvoir d'arrêt électronique est maximal, il est de 18 keV/nm. Le nombre maximum de dpa vaut 30 à une profondeur de 6 µm. Au niveau de la zone implantée, très peu de défauts balistiques sont créés (environ 5). Lors de ces irradiations le régime d'endommagement électronique sera donc très majoritaire au niveau de la zone implantée.

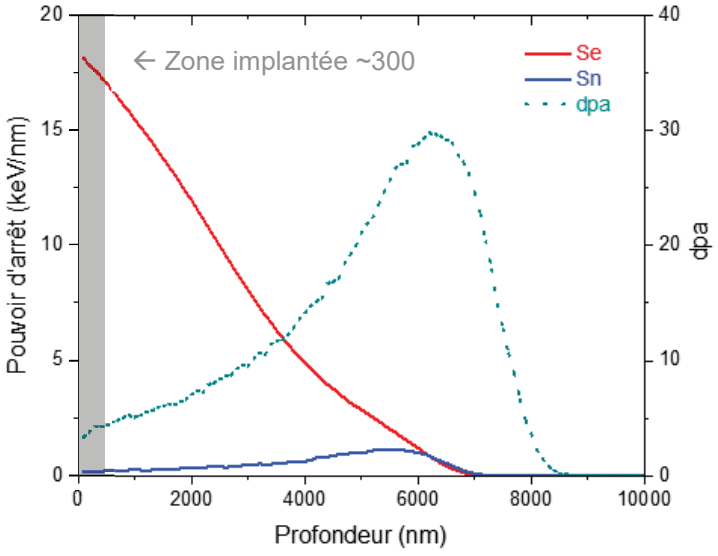

Figure 40 Pouvoirs d'arrêts nucléaire (en bleu) et électronique (en rouge) d'un ion iode de 60 MeV et nombre de défauts en dpa (en vert) en fonction de la profondeur de la matrice UO_2. La zone implantée en surface est délimitée en gris.

Des pastilles UO_2 implantées en Cs ou Cs et Mo à une fluence de 10^{15} ions/cm² ont été irradiées à trois températures différentes : à température ambiante, 600 °C et 1000 °C. Ces irradiations nous permettront ainsi de mettre en évidence l'impact de la température sur la diffusion du césium assistée par irradiation, avec ou sans Mo. Les températures de 1000 °C et 600 °C sont représentatives respectivement du centre et du bord d'une pastille en conditions normales de fonctionnement d'un réacteur. De plus, à partir de 800 °C les lacunes d'uranium deviennent mobiles (Labrim *et al.*, 2007), il est alors possible d'étudier l'impact de la mobilité des lacunes d'uranium sur le comportement migratoire des PF.

Des pastilles $UO_{2,01}$ implantées en Cs ou Cs et Mo à une fluence de 10^{15} ions/cm² ont été irradiées à température ambiante, avec pour objectif d'étudier l'impact de la sur-stœchiométrie sur la diffusion sous irradiation du Cs en présence ou non de Mo.

L'ensemble de ces irradiations ont été faites à une fluence de $(1,07 \pm 0,05)x10^{15}$ I/cm² et un flux moyen de $(7,9 \pm 0,7)x10^{10}$ I/cm²/s avec des ions iodes chargés 8+.

3. Suivi de l'évolution des profils de concentration par SIMS

L'évolution des profils de concentration des éléments implantés dans les pastilles est suivie par spectrométrie de masse à ionisation secondaire.

3.1 Principe du SIMS

Le principe de cette technique est d'abraser la surface d'un échantillon avec un faisceau d'ions primaires puis de récolter les ions de la matrice analysée qui ont été éjectés suite aux interactions ions-matière qui prennent place en proche surface de l'échantillon. Il s'agit donc d'une méthode d'analyse destructive. L'analyse des ions récoltés sélectionnés par un spectromètre de masse permet d'en identifier la nature et d'avoir des informations sur la composition du matériau. Il est possible de faire des analyses isotopiques ou encore, d'obtenir des profils de concentration des différents éléments analysées en fonction de la profondeur. Il est également possible d'utiliser un mode imagerie qui permet d'avoir des informations sur la répartition spatiale des différents éléments.

Le fonctionnement de cet appareil est détaillé sur la Figure 41. Un appareil SIMS est généralement composé de deux parties majeures : la colonne primaire et le spectromètre de masse. Il contient également une partie dédiée à la détection des ions secondaires. L'ensemble est porté sous vide, de l'ordre de 10^{-9} Torr.

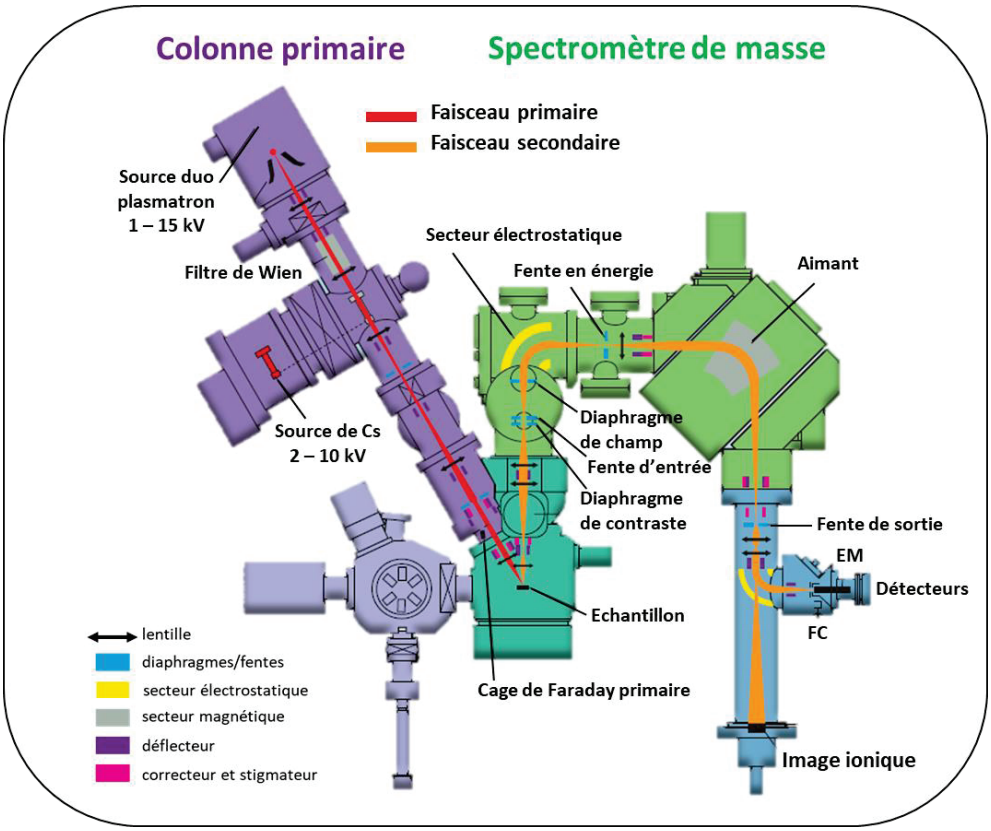

Figure 41 Schéma de fonctionnement d'un appareil SIMS, il s'agit du modèle CAMECA IMS 7f.

Dans la colonne primaire, le faisceau d'ions primaires est créé à partir d'une source puis focalisé à l'aide d'un jeu de lentilles et d'aimant jusqu'à l'échantillon. Deux sources sont présentes permettant d'utiliser soit un faisceau d'ions oxygène O_2^+ (source duoplasmatron) soit une source d'ions césium Cs^+. Le choix du faisceau dépend des éléments que l'on souhaite analyser dans l'échantillon. En effet, la nature des ions affecte les rendements d'ionisation des éléments présents dans le matériau. Un faisceau d'ion oxygène est mieux adapté au cas d'ions chargés positivement par exemple.

Suite aux interactions avec le faisceau primaire, les ions secondaires sont émis depuis le matériau analysé. Un système optique composé de fentes et de lentilles permet la sélection des ions émis depuis le centre du cratère afin de s'affranchir des effets de bords du cratère où l'abrasion est moins homogène. Ce système permet également de moduler les intensités détectées. La sélection de l'énergie et de la masse des ions se fait ensuite à l'aide d'un spectromètre de masse composé d'un secteur électrostatique, permettant un filtrage en énergie, puis d'une partie magnétique permettant un filtrage en masse.

Un système de détection, constitué d'une cage de Faraday et d'un multiplicateur d'électrons, permet le comptage du nombre d'ions transmis par le spectromètre de masse. Le choix du détecteur, multiplicateur d'électron (EM pour *Electron Multiplier*) ou cage de Faraday (FC pour *Faraday Cup*), dépend du rendement d'ionisation des espèces suivies ainsi que de sa concentration dans l'échantillon. L'appareil est également doté d'une plaque à microcanaux (MCP pour *microchannel plate*) et d'un écran fluorescent permettant de faire de l'imagerie ionique.

3.2 Problématique de l'abrasion préférentielle des grains d'UO_2

Nos échantillons de dioxyde d'uranium sont polycristallins et donc composés de grains possédant des orientations cristallines différentes. Or, dans ce matériau, il a déjà été observé, lors d'analyses SIMS, que le rendement de pulvérisation est différent selon l'orientation des différents grains d'UO_2 (Hocking, Verrall et Bushby, 1999). En effet, les grains orientés dans une direction favorable par rapport au faisceau d'ions incident s'abrasent plus vite que les grains voisins possédant des orientations différentes. Le signal résultant est alors la somme de la contribution de chacun des grains, abrasés à différentes vitesses. Les profils de concentration obtenus à partir de ces signaux peuvent alors présenter une dissymétrie ou être élargis. Ce phénomène est d'autant plus visible lorsque la taille des grains du matériau analysé est du même ordre de grandeur que la zone d'analyse SIMS. La zone d'analyse est généralement de l'ordre de la dizaine de micromètres, soit du même ordre de grandeur que la taille des grains dans nos échantillons (estimée à environ 11 µm). Pour pallier ce problème, nous utilisons un porte-échantillons rotatif permettant de moyenner les orientations cristallines des différents grains face au faisceau au cours de l'analyse. Les échantillons sont alors abrasés de manière homogène. Plus de détails sur l'apport de l'échantillon tournant à nos analyses figurent dans la thèse de L. Sarrasin (Sarrasin, 2018).

3.3 Choix des conditions d'analyse

Les analyses SIMS réalisées au cours de cette thèse ont été effectuées sur un CAMECA IMS 7f à l'Institut Jean Lamour de Nancy, en collaboration avec D. Mangin. L'instrument est présenté sur la photo en Figure 42(a).

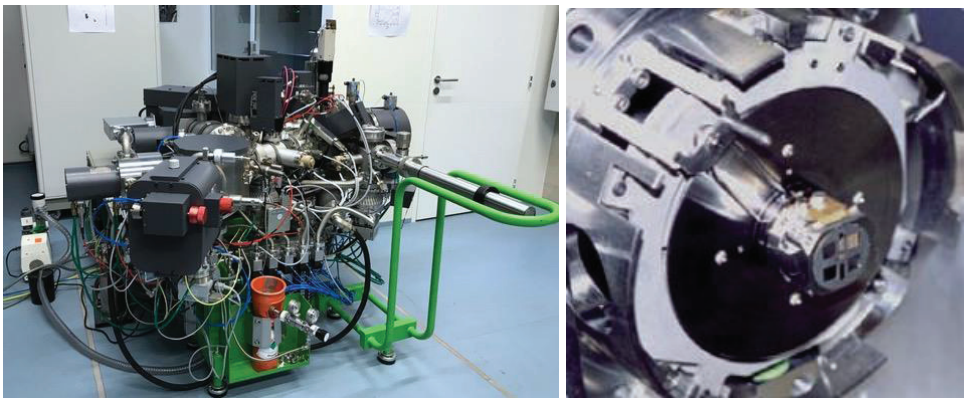

Figure 42 En (a), photo de la machine CAMECA IMS 7f de l'IJL de Nancy. En (b), photo du porte-échantillons rotatif.

La particularité de cet instrument à l'IJL de Nancy, est qu'il est équipé d'un porte-échantillons rotatif, le RS-10 *eucentric rotating stage* de CAMECA, visible au centre de la Figure 42(b). Il contient quatre emplacements. A l'aide de cet outil, il est possible d'ajuster la vitesse de rotation entre 1 et 60 rpm (*revolution per minute*). Avant chaque analyse, l'axe de rotation doit être ajusté de manière à ce qu'il coïncide avec l'axe du spectromètre de masse.

Les conditions d'analyses utilisées pour la détermination des profils en profondeur du Cs et du Mo dans nos échantillons d'UO_2 et d'UO_{2+x} sont présentées ci-dessous. Les paramètres liés au faisceau primaire sont visibles dans le Tableau 12. Tous les échantillons ont été analysés avec un faisceau incident d'ions oxygène O_2^+ possédant une énergie d'impact de 5 keV et d'intensité 140 nA environ. Les paramètres liés au faisceau secondaire sont donnés dans le Tableau 13.

Tableau 12 Paramètres du faisceau primaire.

Ions primaires	Energie primaire	Energie d'extraction	Energie d'impact	Angle	Courant primaire
O_2^+	10 keV	5 keV	5 keV	43°	140 nA

Tableau 13 Paramètre du spectromètre de masse.

Diaphragme de contraste	Fente d'entrée	Diaphragme de champ	Fenêtre d'énergie	Fente de sortie	Résolution en masse (m/Δm)
400 µm	11 µm	750 µm	100 eV	600 µm	400

Lors de chaque analyse, une zone de l'échantillon d'une surface de 250 x 250 µm² est balayée par le faisceau primaire pendant que le porte-échantillons est mis en rotation à une vitesse de 8 rpm. Cette rotation a pour effet de moyenner les orientations cristallines des différents grains face au faisceau incident et donc d'éviter l'abrasion préférentielle des différents grains d'UO_2. Les ions secondaires sont collectés dans une zone correspondant à un cercle de diamètre 62 µm au centre du cratère, permettant ainsi d'éviter les effets de bords. C'est, en grande partie, la rugosité initiale de l'échantillon qui détermine la rugosité du fond du cratère et donc la résolution en profondeur. En théorie, la résolution en profondeur est d'environ 5 nm, si la rugosité initiale des échantillons est inférieure à ce seuil. C'est pourquoi il est important d'avoir une surface initiale polie et bien plane.

La spectrométrie de masse à ionisation secondaire nous permet donc d'obtenir des chronogrammes des espèces implantées, c'est-à-dire l'intensité (le nombre d'ions collectés pour chaque espèce suivie) en fonction du temps. En SIMS dynamique, chaque espèce est suivie de manière séquentielle sur le cycle d'analyse. Les temps d'analyse utilisés sont visibles dans le Tableau 14. Dans tous les cas, le signal UO^+ est collecté car il sert de référence interne à l'échantillon. Chaque espèce (matrice, Cs et/ou Mo) est collectée pendant 12 secondes au cours d'un cycle. Si l'échantillon est seulement implanté en Cs ou Mo,

le signal U^+ est également suivi afin de conserver un cycle total de 36 secondes. Ce signal peut également servir de référence interne mais nous utilisons principalement les ions UO^+.

Tableau 14 Temps de collecte des différents ions lors d'un cycle d'analyse.

Espèce suivie	Temps d'analyse (s)		
	Cs	**Mo**	**Cs + Mo**
$^{254}UO^+$	12	12	12
$^{238}U^+$	12	12	-
$^{95}Mo^+$	-	12	12
$^{133}Cs^+$	12	-	12

Lors des analyses, nous avons observé que les rendements d'ionisation du Mo et du Cs diffèrent de 2-3 ordres de grandeur, le césium s'ionise beaucoup plus facilement que le molybdène. Si les fentes ne sont pas fermées, le Cs est collecté sur la cage de Faraday (FC) (tout comme les signaux de la matrice) tandis que le Mo est collecté sur le multiplicateur d'électrons (EM).

Afin de minimiser les sources d'erreur lors des comparaisons avec les profils de Cs et de Mo, nous avons choisi de diminuer les intensités des signaux du Cs et de la matrice en fermant les fentes afin de détecter l'ensemble des signaux sur le multiplicateur d'électron. Afin de faire abstraction d'éventuels problèmes de géométrie lors de la collecte des ions secondaires, les échantillons ont tous été analysés dans le même emplacement du porte-échantillons. Par souci de reproductibilité, au minimum trois cratères sont effectués sur chaque échantillon. Pour chaque échantillon analysé, une référence (échantillon tel qu'implanté noté TQI) est systématiquement analysée le même jour afin d'avoir l'état initial du profil de concentration avant les traitements thermiques et d'irradiation.

3.4 Traitement des données

Pour étudier l'évolution de la concentration en fonction de la profondeur dans les pastilles, il est nécessaire de convertir les échelles des chronogrammes obtenus après analyses par SIMS afin d'obtenir des profils de concentration en fonction de la profondeur. Cette transformation des données s'opère en deux temps et nécessite que l'on détermine la profondeur du cratère.

Conversion de l'échelle des temps

Dans un premier temps, on convertit l'échelle de temps en profondeur. L'interférométrie optique est utilisée pour mesurer la profondeur des cratères dans les échantillons. Les mesures d'interférométrie sont réalisées à l'INSA de Lyon par P. Sainsot avec un profilomètre optique FOGALE NANOTECH. Un exemple de cartographie d'un cratère obtenue par interférométrie est présenté en Figure 43, ainsi que le profil en profondeur correspondant.

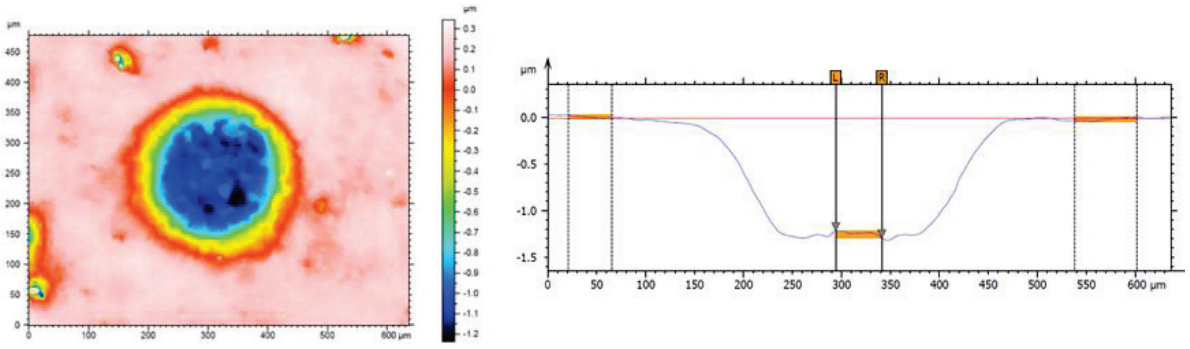

Figure 43 Cartographie d'un cratère SIMS obtenu par interférométrie optique à gauche, où l'échelle de couleur correspond à une échelle en profondeur. A droite, le profil en profondeur correspondant.

La mesure par interférométrie est précise au nanomètre près. Connaissant la profondeur du cratère et le temps total de l'analyse, il est alors possible d'obtenir la vitesse d'abrasion selon la formule (21).

$$v_{abrasion} = \frac{P_{cratère}}{t_{total}} \qquad (21)$$

$v_{abrasion}$ la vitesse d'abrasion (nm/s)
$P_{cratère}$ la profondeur maximale du cratère (nm)
t_{total} le temps total de l'analyse (s)

La vitesse d'abrasion est supposée constante tout au long de l'analyse et permet alors de convertir le temps en profondeur.

Pour chaque profondeur P_i, l'incertitude associée est déterminée avec la formule (22).

$$u(P_i) = t_i \times \frac{rugosité}{t_{total}} + u(x) \quad (22)$$

L'incertitude sur le temps est négligée. La rugosité en fond de cratère correspond à la résolution sur la profondeur. La valeur choisie pour le calcul des incertitudes sur l'ensemble des profils est 50 nm de profondeur. Cette valeur correspond à la valeur maximale obtenue par interférométrie optique sur l'ensemble des cratères. Le terme u(x) correspond à la résolution de la technique SIMS estimée à 10 nm.

Conversion des intensités en concentration

La première étape pour convertir les intensités en concentration consiste à normaliser les intensités du $^{133}Cs^+$ et du $^{95}Mo^+$ par rapport au signal de la matrice ($^{254}UO^+$) pour s'affranchir des variations d'intensité du courant primaire qui peuvent survenir au cours des différentes analyses, le signal $^{254}UO^+$ étant considéré constant.

La collecte des ions de chaque espèce étant réalisée de manière séquentielle au cours des cycles d'analyse, les temps correspondant aux intensités mesurées pour un même cycle diffèrent d'une espèce à l'autre. On opère donc une extrapolation linéaire des signaux selon l'équation (23).

$$I_{i,ext}^{j} = I_i^j + \left(\left(\frac{t_{UO} - t_i}{t_{cycle}}\right) \times \left(I_i^{j+1} - I_i^j\right)\right) \qquad (23)$$

$I_{i,ext}^{j}$ l'intensité extrapolée de l'espèce i pour un cycle j
I_i^j l'intensité brute de l'espèce i pour un cycle j
t_{UO} la durée d'analyse de l'espèce $^{254}UO^+$
t_i la durée d'analyse de l'espèce i
t_{cycle} la durée totale du cycle d'analyse
Avec i = $^{95}Mo^+$ ou $^{133}Cs^+$
Les intensités sont en (cps) et les temps en (s).

Il est ensuite possible de normaliser la quantité abrasée de l'espèce i sur celle de la matrice selon l'équation (24).

$$I_{i,norm} = \frac{I_{i,ext}^{j}}{I_{UO}^{j}} \qquad (24)$$

Dans un second temps, les intensités détectées (en coups/s) des éléments implantés sont converties en concentrations. Pour cela, on utilise un facteur de conversion, le RSF (*Relative Sensitivity Factor*) (Wilson, 1988) calculé à partir de l'équation (25).

$$\mathrm{RSF} = \frac{\varphi * \overline{\mathrm{I_{UO}}}}{(\sum \mathrm{I_i} - (\mathrm{I_{bdf}} * n_{cycle})) * \mathrm{t_{cycle}} * \mathrm{v_{abrasion}}} \quad (25)$$

φ la fluence (ions/cm²)
$\overline{I_{UO}}$ la valeur moyenne du signal $^{254}UO^+$ (cps)
I_i l'intensité de l'espèce i (cps)
I_{bdf} l'intensité du bruit de fond (cps)
n_{cycle} le nombre de cycle

Le bruit de fond a été estimé à 10 cps pour le Mo et à 1000 cps pour le Cs [4], lorsqu'ils sont implantés à une fluence de 10^{15} ions/cm².

On note que pour déterminer le RSF, il est important d'avoir une bonne connaissance de la fluence d'ions implantés qui intervient dans l'équation (25).

La concentration de l'élément implanté est ensuite déterminée selon la formule (26).

$$[\mathrm{i}]_{(\mathrm{at/cm^3})} = \mathrm{RSF} \times \mathrm{I_{i,norm}} \quad (26)$$

On peut alors déterminer la concentration en pourcentage atomique selon l'équation (27).

$$[\mathrm{i}]_{\%\mathrm{at}} = \frac{[\mathrm{i}]_{(\mathrm{at/cm^3})}}{\frac{\varphi}{\mathrm{P}} + \mathrm{x}\,\mathrm{N_A}\frac{\rho}{\mathrm{M}}} \times 100 \quad (27)$$

L'incertitude sur la concentration (exprimée en %at.) est calculée avec la relation (28).

$$u^2([C]\%at) = \left(\left(\frac{I_{Cs}}{I_{UO}} \times Y\right)^2 \times u^2(RSF)\right) + \left(\left(\frac{RSF \times Y}{I_{UO}}\right)^2 \times u^2(I_{Cs})\right) + \left(\left(\frac{I_{Cs}}{I_{UO}{}^2} \times RSF \times Y\right)^2 \times u^2(I_{UO})\right) \quad (28)$$

Où Y est une constante qui vaut $Y = \frac{100 \times M}{\mathrm{x}\,\mathrm{N_A}\,\rho}$ et les incertitudes $u^2(I_{Cs})$ et $u^2(I_{UO})$ sont égales au nombre total de coups de chaque espèce. On rappelle que x correspond à la fraction massique d'UO_2 et est égal à 3.

L'incertitude sur le RSF a été déterminée pour chaque fluence selon la relation (29).

$$u^2(RSF) = k^2 \times \frac{s^2}{n} \quad (29)$$

Où n représente le nombre de cratères pris en compte pour le calcul du RSF moyen, s l'écart-type associé et k un facteur d'élargissement, égal à 2.

[4] Ces valeurs sont assez élevées car les contraintes de temps lors des analyses n'ont pas permis de creuser bien au-delà de la zone implantée. Il serait intéressant d'utiliser une fenêtre électronique de comptage pour s'affranchir d'effets de bords subsistant et ainsi diminuer le bruit de fond.

Remarques sur le RSF

Le facteur RSF est propre à un élément donné pour une matrice donnée. Il est donc supposé identique au cours des diverses analyses quels que soient les échantillons et les conditions utilisées. Ce facteur est inversement proportionnel au rendement d'ionisation, plus il est élevé plus le rendement de l'ion considéré est faible.

C'est pourquoi le RSF du Cs est plus faible que celui du Mo de deux ordres de grandeur environ (cf. Tableau 15). Ce phénomène est illustré par la Figure 44 sur laquelle sont présentés les profils bruts (ou chronogrammes) du Cs et du Mo obtenus dans les mêmes conditions (à partir d'un échantillon d'UO_2 co-implanté en Cs et en Mo à une fluence de 10^{16} ions/cm²). Le profil brut de l'ion de référence UO^+ est également représenté. On remarque que le signal de ce dernier est constant dans l'échantillon sur l'ensemble de la profondeur analysée, c'est pourquoi il sert de référence interne à l'échantillon. L'intensité du Cs s'élève jusqu'à $2x10^6$ cps alors que l'intensité du Mo se limite à $2x10^4$ cps. Il y a bien deux ordres de grandeur entre ces intensités, qui expliquent les différences de valeurs de RSF entre le Cs et le Mo pour une même matrice et des conditions d'analyse identiques.

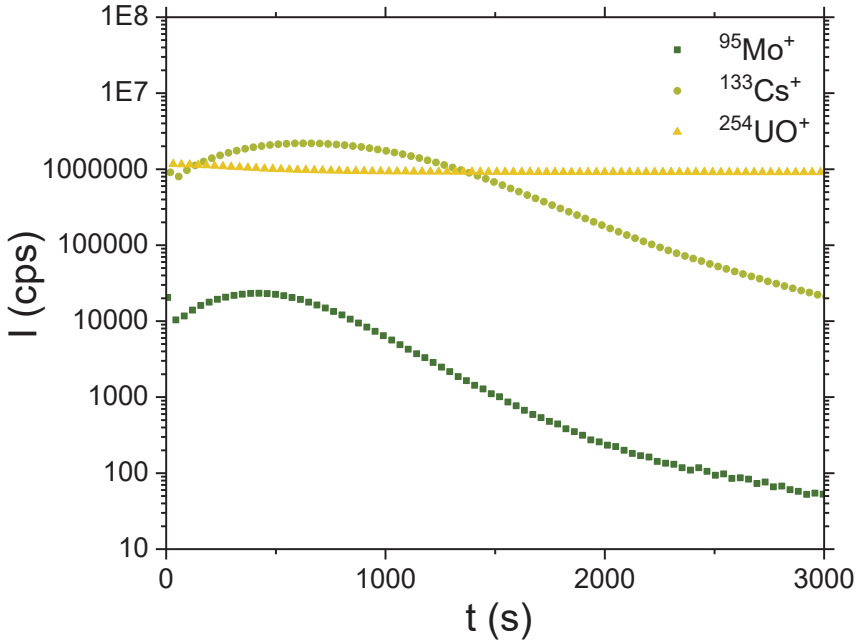

Figure 44 Chronogrammes des ions Mo^+, Cs^+ et UO^+ obtenus lors de l'analyse SIMS d'un échantillon d'UO_2 co-implanté en Cs et en Mo à 10^{16} ions/cm².

Par ailleurs, cela implique également que le RSF est très sensible aux variations de stœchiométrie de la matrice ou d'état chimique des éléments suivis. Cette méthode a également ses limites car elle est bien adaptée lorsque les espèces suivies sont présentes dans l'échantillon à moins de 1 %at. C'est pourquoi cette méthode convient bien à nos conditions d'étude, nos implantations se limitant à ce seuil (Conshohocken, 2001).

Valeurs des RSF du Cs et du Mo dans UO_2 et UO_{2+x}

Les RSF du Cs et du Mo sont calculés à partir d'analyses d'échantillons tels qu'implantés, pour lesquels le profil de concentration des éléments est connu (d'après les calculs SRIM présentés dans la partie 1.4). Pour chaque échantillon une moyenne des RSF des différents profils de l'échantillon est calculée. Les valeurs sont assez reproductibles (écart-type inférieur à 10 %) pour un même échantillon.

La moyenne des RSF (moyens) des différents TQI pour une même fluence a été calculée. Les valeurs sont présentées dans le Tableau 15. Les RSF des pastilles UO_2 ou UO_{2+x} ont été différenciés car le RSF

est sensible aux variations de stœchiométrie. A noter que le RSF du Cs ne varie pas en présence de Mo dans les TQI (et vice-versa), les résultats présentés sont donc également issus de pastilles co-implantées.

Tableau 15 RSF du Cs et du Mo dans les TQI en fonction de la fluence d'implantation et de la stœchiométrie des pastilles.

	UO_2			UO_{2+x}
Fluence (ions/cm²)	$2x10^{14}$	10^{15}	10^{16}	10^{15}
RSF Mo $x10^{22}$ (at/cm³)	-	3,24 ± 0,45	2,61 ± 0,28	2,84 ± 0,13
RSF Cs $x10^{20}$ (at/cm³)	2,38 ± 0,28	1,56 ± 0,22	1,97 ± 0,33	1,24 ± 0,19

Ces résultats nous permettent d'évaluer les RSF du Cs et du Mo dans UO_2 et UO_{2+x} sur l'ensemble des campagnes SIMS. On remarque que les valeurs d'écart-type calculées indiquent une dispersion des RSF jusqu'à 20 %. Les valeurs de RSF, étant pourtant bien répétables au cours d'une même journée d'analyse, montrent une dispersion relativement élevée sur l'ensemble des campagnes. Elles varient en fonction du jour de l'analyse, il est donc préférable d'utiliser la valeur de RSF du TQI analysé le même jour que l'échantillon étudié plutôt que la valeur moyennée sur l'ensemble des campagnes SIMS ou qu'une valeur obtenue un autre jour.

4. Caractérisations physico-chimiques et structurales des échantillons

4.1 Caractérisation par microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission a été utilisée pour caractériser les défauts après implantation et leur évolution après recuits. Cette technique a été choisie car elle permet d'obtenir de nombreuses informations sur la présence de défauts étendus ou de différentes phases cristallines dans le matériau. Elle nous a également permis de caractériser l'état chimique du Cs et du Mo dans UO_2. Des pastilles d'UO_2 telles qu'implantées et après recuits ont été analysées ainsi qu'un UO_2 vierge, afin d'avoir une référence.

La microscopie en transmission s'effectue seulement sur des échantillons de très faible épaisseur (< 0,2 µm) de manière à permettre leur analyse en transmission. Plusieurs méthodes existent pour obtenir des échantillons de taille adéquate à l'observation MET. Dans le cadre de notre étude, nous avons choisi de découper des lames minces dans nos échantillons à l'aide d'une sonde ionique focalisée (ou FIB en anglais pour *Focused Ion Beam*). L'avantage de cette technique est que l'on conserve l'information sur la profondeur, ce qui est particulièrement intéressant dans notre cas pour corréler la profondeur à laquelle on observe des défauts avec les profils de concentration du Mo et du Cs obtenus par SIMS.

4.1.1 Principe d'un MET

Une représentation schématique de la colonne d'un MET est présentée en Figure 45.

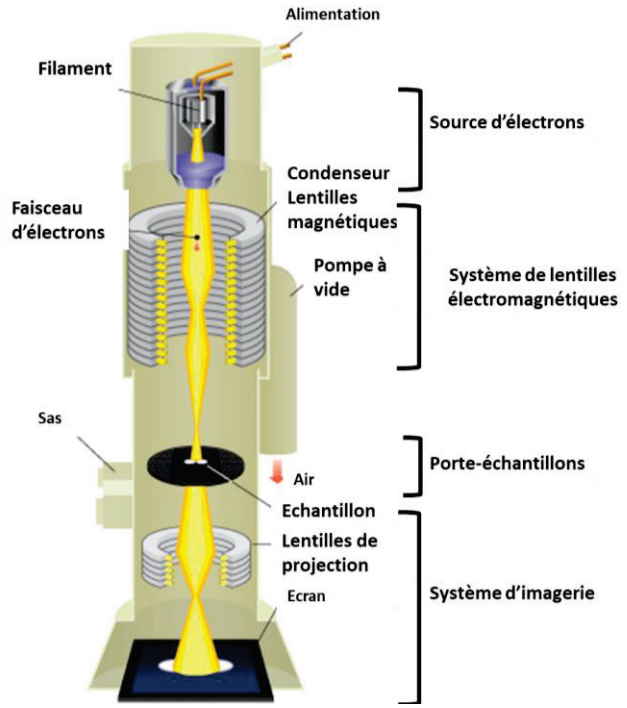

Figure 45 Schéma de la colonne d'un microscope électronique en transmission.

En haut de la colonne se trouve un filament (en général de tungstène) qui sert à produire les électrons par chauffage, on parle de canon à électrons. Ils sont ensuite accélérés par une haute tension. Un système de lentilles magnétiques, appelé condenseur, sert ensuite à focaliser le faisceau à l'aide de champs magnétiques. L'échantillon se situe au centre de la colonne. Les électrons transmis passent au travers de lentilles de projection permettant de les observer sur un écran fluorescent ou une caméra dans la chambre d'observation. La colonne est sous vide à environ 10^{-3} et 10^{-5} Pa.

4.1.2 Choix des conditions d'analyses au JRC

L'ensemble des analyses MET ont été réalisées au JRC de Karlsruhe (Allemagne) par O. Dieste lors de ma mobilité de 4 mois à JRC. Ce séjour, encadré par T. Wiss, a été financé par le programme Européen InnoEnergy.

Toutes les analyses ont été réalisées avec un faisceau d'électron de 120 keV sur un microscope Tecnai G2 TEM de la marque FEI. Une photo du microscope est présentée sur la Figure 46. Le microscope a été modifié lors de sa conception par l'ajout d'une bride autour de l'octogone comprenant le support goniométrique et l'ensemble lentille objectif. Une boîte-à-gants a été greffée sur cette bride procurant le confinement nécessaire pour le transfert des échantillons vers le microscope via un système DPTE® (Double Porte de Transfert Etanche) de la marque La Calhène. Sur la photo de la Figure 46, on peut observer la boîte-à-gants à droite ainsi que le système de transfert DTPE® sur le côté.

Figure 46 Photo du MET du JRC-Karlsruhe. Il a été adapté à l'étude des matériaux nucléaires par l'ajout d'une boîte-à-gants. Un dispositif DTPE® de La Calhène est utilisé pour transférer les échantillons vers le microscope.

Les images MET peuvent être obtenues dans deux contrastes différents : on parle d'analyses en champ clair (BF pour *Bright Field*) ou en champ sombre (DF pour *Dark Field*). Le mode en champ clair permet d'obtenir un contraste élémentaire également dépendant de la morphologie. En changeant le mode en champ sombre, il est possible de mieux observer les phases cristallines présentes dans l'échantillon. Le microscope du JRC possède une résolution inférieure au nm et une gamme de grossissement entre 22x et 930 Mx. Ce sont ces modes d'imagerie qui ont été principalement utilisés.

Le MET permet également de faire de la diffraction d'électron. Cette technique permet d'acquérir des informations sur la structure cristalline du matériau. La spectroscopie de dispersion d'énergie des électrons (EDS pour *Energy Dispersive Spectroscopy*) permet d'obtenir des informations sur la composition élémentaire des échantillons, tout comme la spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS en anglais pour *Electron Energy Loss Spectroscopy*). L'EELS permet aussi d'obtenir des informations sur l'état d'oxydation et le type de liaisons chimiques des éléments présents. Ces techniques sont toutes réalisées en mode STEM (*Scanning Transmission Electron Microscopy)* avec un détecteur annulaire en champ sombre aux grands angles (HAADF pour *High-Angle Annular Dark field*).

Ces différentes techniques n'ont pas été utilisées dans le cadre de cette thèse, excepté l'EELS pour déterminer l'épaisseur des lames minces et le STEM pour observer les lames avant analyse par MET.

Préparation des échantillons par découpe FIB

Toutes les lames minces ont été préparées par A. Benedetti. Les lames minces ont été usinées et prélevées dans les pastilles à l'aide d'une sonde ionique focalisée. A l'aide de cette technique il est possible de découper des lames suffisamment fines dans les échantillons afin de pouvoir les analyser en transmission. Les différentes étapes sont illustrées sur la Figure 47.

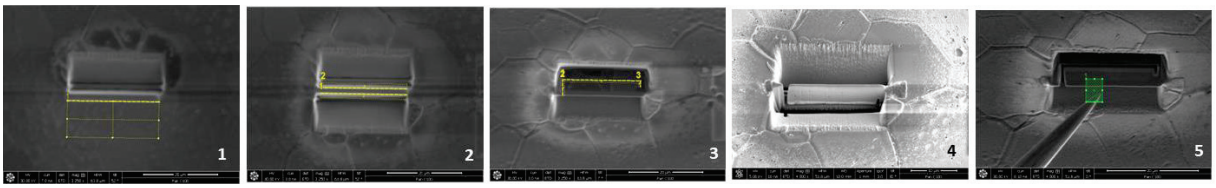

Figure 47 Clichés MEB des étapes principales lors de la préparation d'une lame mince d'UO_2 par FIB.

La première étape de la découpe par FIB consiste à repérer la zone d'intérêt et à la protéger par dépôt d'une couche mince d'un élément lourd, dans notre cas, le platine. Avant de recouvrir la zone d'intérêt avec le platine, une couche mince d'or est déposée par pulvérisation cathodique (*plasma sputtering*) sur une partie de l'échantillon. La couche de platine est ensuite déposée par un procédé de dépôt chimique en phase vapeur. Le dépôt chimique en phase vapeur (ou CVD pour l'anglais C*hemical Vapor Deposition)* est une méthode de dépôt sous vide de films minces, à partir de précurseurs gazeux ionisés à l'aide d'un faisceau d'ions. Dans notre cas, un faisceau de Ga^+ de 30 kV a été utilisé pendant quelques minutes. Le faisceau interagit avec le gaz (composé organométallique à base de platine), séparant la partie organique du platine, qui peut alors se déposer sur l'échantillon. Le courant du faisceau doit être suffisamment faible pour que les ions gallium interagissent avec les molécules du gaz et suffisamment élevé pour que l'opération ne soit pas trop coûteuse en temps. En général, le dépôt prend entre 6 et 8 minutes.

Ensuite, de part et d'autre de cette zone, l'échantillon est aminci à l'aide d'un faisceau d'ions Ga^+ d'énergie 30 keV (Figure 47(1) et (2)). Cela permet de ne conserver qu'une partie au centre, qui constituera la lame mince, dont les parois sont parallèles. La lame est ensuite découpée à sa base et sur un côté (pointillés jaunes sur les Figure 47(3) et (4)) puis extraite à l'aide de la sonde (Figure 47(5)). Elle est ensuite placée sur un support qui permet l'amincissement de la lame. Au fur et à mesure de l'amincissement, le courant est abaissé afin de limiter l'échauffement de la lame et la production de défauts. L'angle d'inclinaison (ou extra-tilt) du faisceau par rapport à la lame est également légèrement diminué au fil des étapes afin d'obtenir des parois les plus parallèles possibles. Une fois la découpe et l'amincissement effectués, la lame est déposée sur une micro-grille en cuivre prévue à cet effet et placée dans le microscope.

Les conditions utilisées pour les lames minces réalisées au JRC sont résumées dans le Tableau 16.

Tableau 16 Conditions FIB utilisées pour préparer les lames minces après extraction.

Étape	Intensité (kV)	Courant (pA)	Extra-tilt (°)
1	30	300	4
2	30	100	4
3	30	30	4
4	16	50	4
5	8	75	3
6	5	48	2,5
7	2	43	2

A l'issue de la préparation, les lames minces font en moyenne 70 nm d'épaisseur. L'épaisseur a été estimée grâce à l'EELS en calculant le rapport entre le *Zero Loss Peak* (qui correspond aux électrons n'ayant pas interagi avec l'échantillon et qui n'ont donc pas perdu d'énergie), et le nombre de coups total, en considérant le libre parcours moyen des électrons et la composition de l'échantillon.

Un exemple de cliché MET d'une lame mince d'un échantillon d'UO_2 implanté est présenté en Figure 48. Plusieurs épaisseurs ont été testées sur les lames. On peut également observer la couche protectrice de platine sur le cliché, qui est un bon indicateur pour connaitre la surface de la pastille et pouvoir corréler les défauts observés à la profondeur de l'échantillon.

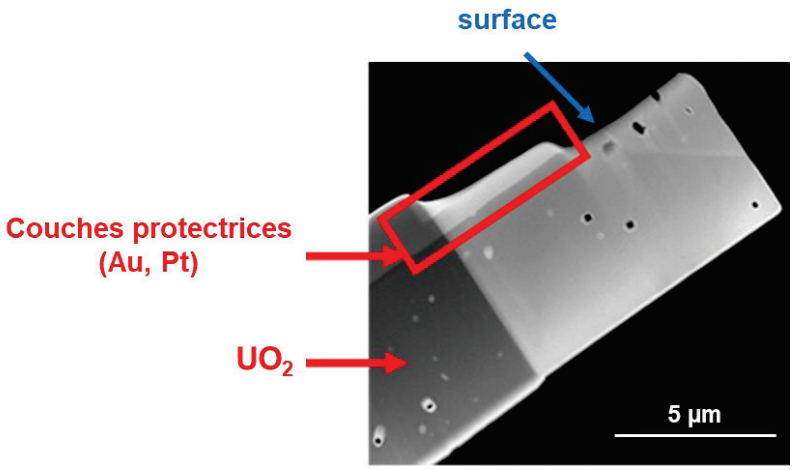

Figure 48 Lame mince d'un échantillon d'UO_2 implanté usinée par FIB et observée par STEM.

Nous présentons également des clichés MET d'un échantillon d'UO_2 vierge sur la Figure 49. Le cliché de la Figure 49(a) permet d'avoir une vue d'ensemble de l'échantillon, sur le bas de la figure nous pouvons voir les couches protectrices d'or et de platine permettant de repérer la surface de l'échantillon. La Figure 49(b) est un cliché pris à plus fort grossissement, vers la surface. Ce cliché permet d'observer de petits amas de défauts par endroits (indiqués par les flèches). Ils peuvent être le résultat de la découpe FIB ou intrinsèque à l'échantillon. Dans tous les cas, nous observons peu de défauts et qui sont de faible taille (de l'ordre du nm). Cet état de référence nous permettra de distinguer les défauts induits par les implantations et les traitements thermiques.

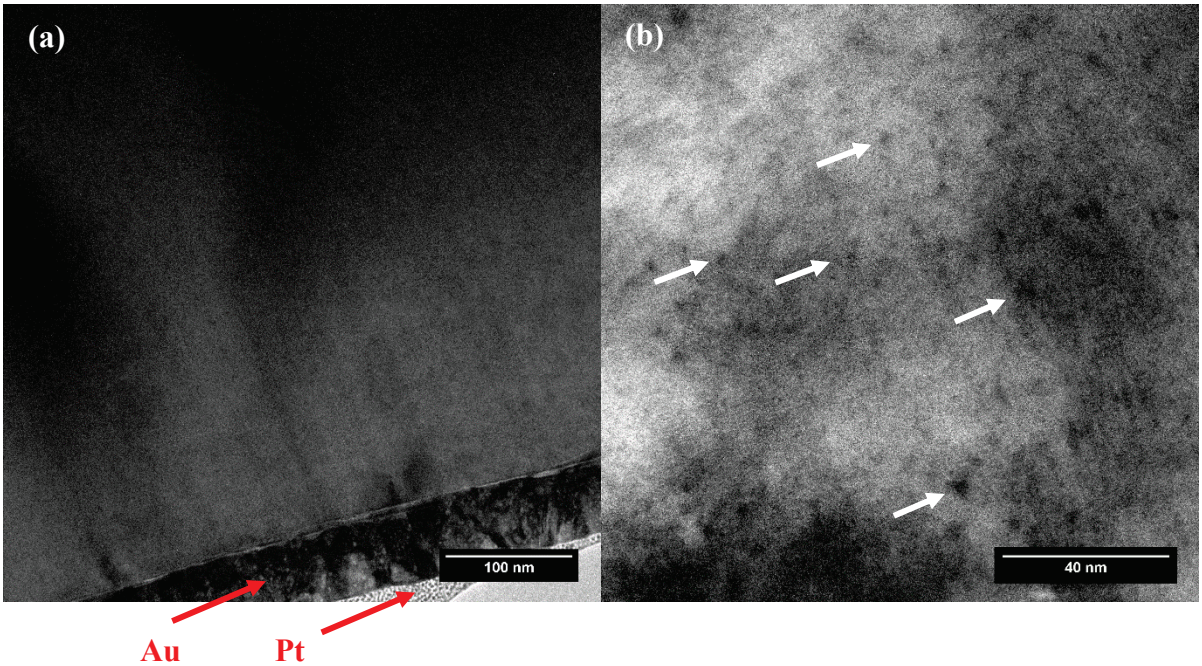

Figure 49 Clichés MET d'un UO_2 vierge. En (a), vue d'ensemble de l'échantillon, la surface est repérée par les couches protectrices. En (b) clichés HR permettant d'observer de petits amas de défauts vers la surface. Ils sont indiqués par des flèches.

4.2 Caractérisation par spectroscopie Raman

Dans le dioxyde d'uranium, la spectroscopie Raman nous permet d'identifier les changements induits dans la structure par les traitements thermiques et d'irradiation ainsi que par l'oxydation. Elle est notamment utilisée pour contrôler l'absence de formation de phases non désirées telle que la phase U_4O_9 après oxydation. Elle permet aussi de caractériser l'évolution des défauts en fonctions des différents traitements.

4.2.1 Principe de la spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse non destructive qui se base sur la diffusion inélastique. Elle permet d'obtenir des informations sur la structure et la chimie des éléments d'un composé. La diffusion est un phénomène qui prend place lorsqu'un atome ou une molécule est excité par un rayonnement électromagnétique. En général, l'excitation électromagnétique se fait via une source lumineuse monochromatique de type laser. La majorité du rayonnement va être diffusée élastiquement, c'est-à-dire que les photons diffusés ont la même énergie que les photons incidents, il s'agit de la diffusion de Rayleigh. Cependant, une faible proportion du rayonnement va être diffusé de manière inélastique, le photon diffusé repartant avec une énergie différente de celle du photon incident. Ce phénomène se traduit par l'apparition de raies spécifiques que l'on appelle raies de Stokes et d'anti-Stokes (selon que l'énergie est inférieure ou supérieure à celle du photon incident). Le phénomène de diffusion Raman est illustré sur la Figure 50.

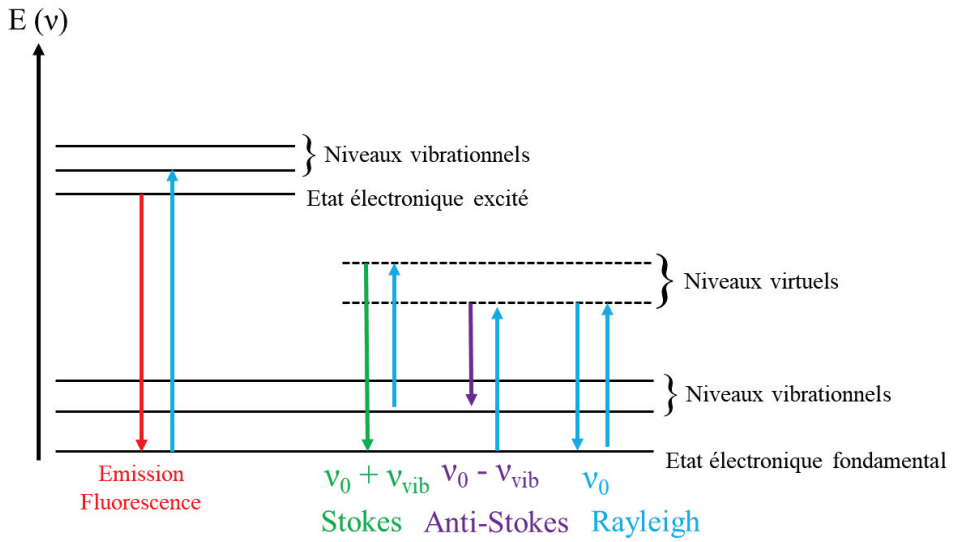

Figure 50 Illustration des processus de diffusion Raman et la fluorescence. Lors des analyses Raman, ν_0 représente la fréquence du laser et ν_{vib} la fréquence de vibrations des atomes.

L'intensité de la raie anti-Stokes est très inférieure à celle de la raie Stokes, c'est donc cette dernière qui est utilisée en Raman. Cette différence d'énergie est due aux modes de vibration et de rotation des éléments constitutifs de l'échantillon, la position (exprimée en cm^{-1}) et l'intensité des raies observées dans un spectre Raman nous permet donc d'identifier les phases dans le matériau analysé ainsi que leurs structures cristallines.

4.2.2 Conditions des analyses

Le spectroscope Raman

Les analyses ont toutes été effectuées à l'IP2I sur un spectroscope Raman Renishaw Invia Qontor. L'appareil est doté de trois lasers : un vert (532 nm), un rouge (633 nm) et un bleu (405 nm). Une photo du spectroscope est présentée sur la Figure 51. Sur cette figure, le système optique est également schématisé.

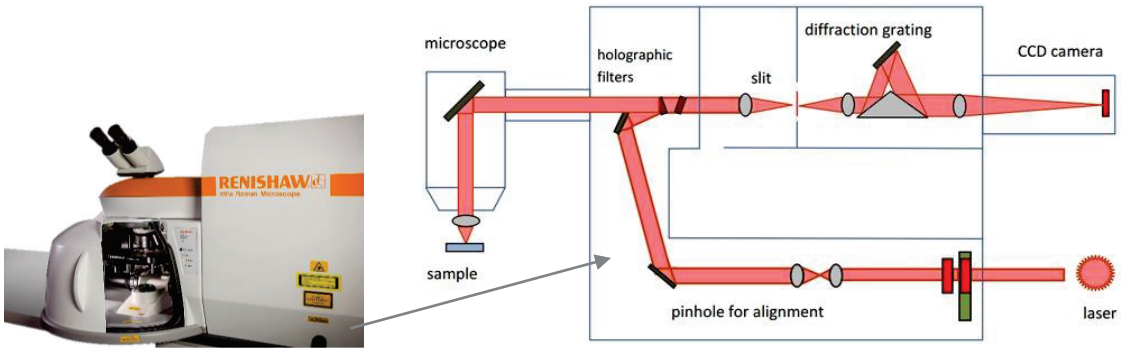

Figure 51 Photo du spectroscope Raman Renishaw Invia Qontor. Dans le boîtier se situe le système optique schématisé à droite sur la figure.

Le spectroscope est composé d'un boitier comprenant le système optique dédié aux lasers et d'un microscope optique classique permettant la focalisation du laser sur les échantillons à l'aide d'objectifs x5 à x100. Dans le boitier, la lumière du laser est guidée par un jeu de lentilles, un filtre est également présent pour ajuster son intensité. Le laser atteint l'échantillon provoquant des phénomènes de diffusion par interactions phonons-matière. La lumière diffusée par l'échantillon revient via le microscope puis passe par un filtre à rejet afin de bloquer la raie Rayleigh et ne conserver que la lumière issue de la diffusion Raman. Celle-ci est ensuite dirigée vers les réseaux holographiques permettant de sélectionner la densité de lignes (1800 ou 2400 lignes/mm selon le laser utilisé) et de disperser les photons selon leur longueur d'onde. La lumière dispersée par le réseau est ensuite récoltée par le détecteur CCD (*Charge Coupled Device*). Les signaux détectés par le CCD sont alors transmis à l'ordinateur et convertis en spectres.
Une caméra est également présente pour observer les échantillons et effectuer les réglages du laser sélectionné (centrage, astigmatisme) depuis le système d'acquisition sur l'ordinateur. Une référence interne en silicium permet de calibrer l'appareil avant toute analyse. Afin de s'affranchir des vibrations pouvant induire du bruit sur les spectres, le spectroscope est disposé sur une table à coussin d'air.

Conditions d'analyse

La spectroscopie Raman ne requiert aucune préparation particulière des échantillons, et étant non destructive, il est possible de l'utiliser à chaque étape du protocole expérimental pour avoir un historique de l'évolution des pastilles selon les différentes étapes. La plupart des analyses sont des cartographies *streamHR*, réalisées avec un objectif x50. Deux longueurs d'onde ont été utilisées : le laser rouge (633 nm) à une puissance de 50 %, et le laser vert (532 nm) à une puissance inférieure à 1 %. La gamme spectrale sondée se situe entre 200 et 1300 cm^{-1} et le temps d'acquisition par spectre est de 5 secondes. Les cartographies permettent d'avoir une information sur la distribution spatiale des intensités ou positions des différentes bandes d'intérêt. Les zones cartographiées sont donc choisies de manière à couvrir plusieurs grains afin d'évaluer les différences de distribution en fonction de la microstructure (orientation des grains, joints de grains). Les données sont traitées avec le logiciel du fabricant Renishaw WiRE 5.0.

4.2.3 Modes Raman caractéristiques du dioxyde d'uranium

Sur la Figure 52 sont présentés les spectres Raman d'un UO_2 vierge, d'un UO_2 implanté en Cs à une fluence de 10^{15} Cs/cm², d'un UO_{2+x} faiblement oxydé (x=0,01) et d'un U_4O_9. Les spectres ont été normalisés au maximum de l'intensité de la bande T_{2g} de l'UO_2 vierge, qui nous sert de référence. La Figure 52(b) présente la décomposition du spectre de l'UO_2 implanté en Cs.

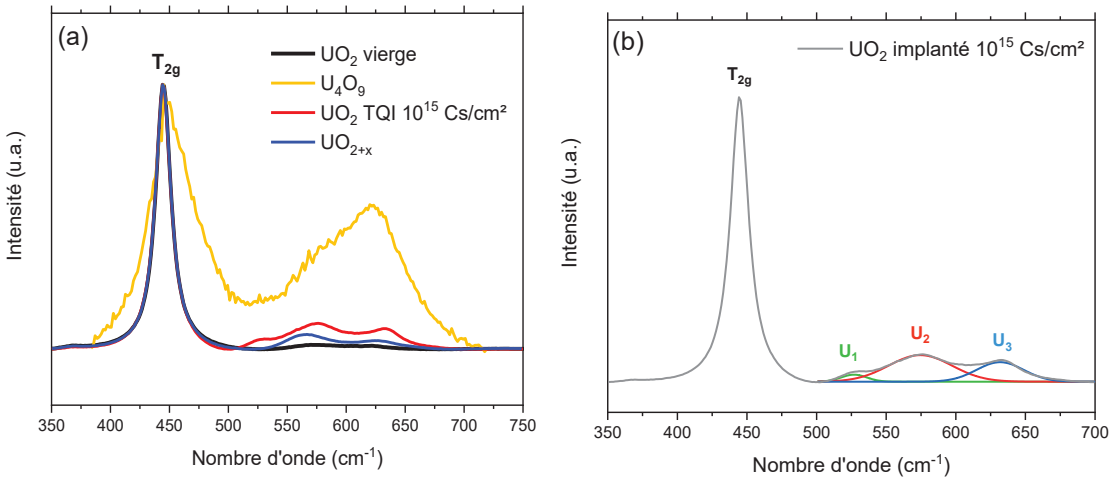

Figure 52 En (a), spectres Raman d'un UO_2 vierge, d'un UO_2 implanté en Cs à une fluence de 10^{15} Cs/cm², d'un UO_{2+x} et d'un U_4O_9. En (b), le spectre Raman de l'UO_2 implanté a été décomposé avec les bandes U_1, U_2 et U_3 situées à 527, 574 et 632 cm^{-1}.

- Le spectre de l'UO_2 vierge présente une bande fine et intense à 445 cm^{-1}. Cette bande correspond au mode T_{2g}, caractéristique de la structure fluorine. Les modifications de cette bande peuvent donc servir d'indicateur sur l'état de la structure du dioxyde d'uranium. Si son intensité diminue ou qu'elle devient plus large, cela signifie qu'il y a un désordre local au niveau de la structure atomique.

- Le spectre de l'UO_2 implanté à 10^{15} Cs/cm² présente toujours la bande T_{2g} à 445 cm^{-1} mais on observe également l'apparition de trois maximums entre 500 et 700 cm^{-1}. Cette région du spectre a été décomposée avec trois bandes nommées U_1, U_2 et U_3 comme montré sur la Figure 52(b). Elles sont respectivement situées à 527, 574 et 632 cm^{-1} et sont attribuées à un désordre local du sous-réseau oxygène (Guimbretière *et al.*, 2012). La bande U_1 est caractéristique d'une sous-stœchiométrie. Elle se révèle généralement après irradiation. La bande U_2 provient du mode LO, autorisé par le désordre et la bande U_3 est caractéristique de l'oxydation.

- Le spectre de l'UO_{2+x} ne présente pas les mêmes bandes. On observe la présence de la bande U_3 à 634 cm^{-1} ainsi qu'une une bande additionnelle : la bande U* à environ 562 cm^{-1}. L'origine de cette bande reste encore discutée car elle est aussi attribuée aux joints de grains (Guimbretière *et al.*, 2012). La bande U_3 en revanche est typique de la structure UO_{2+x}.

- Le spectre d'U_4O_9 montre également la présence d'une bande T_{2g} Cependant elle présente un fort élargissement dû au changement de phase. Le spectre montre également une bande U_3 intense et large.

CHAPITRE 3 : ETUDE PARAMETRIQUE DE LA MIGRATION DU CESIUM DANS UOX

L'objet de ce chapitre est l'étude paramétrique de la migration du Cs dans l'oxyde d'uranium UOx.

Dans un premier volet, nous avons étudié la migration thermique du Cs dans UO_2. Nous avons d'abord souhaité étudier l'influence de la température sur la migration du Cs. Pour cela, des traitements thermiques à différentes températures ont été opérés sur des pastilles implantées en Cs à une fluence référence de 10^{15} Cs/cm². Les températures ont été choisies de manière à caractériser le fonctionnement normal (1000 °C) et accidentel (jusqu'à 1600 °C) d'un REP.
Par ailleurs, l'impact de la concentration initiale en Cs dans les pastilles a également été étudié par l'implantation de Cs à différentes fluences ($2x10^{14}$ et 10^{16} Cs/cm²). Cette gamme de fluence nous permet d'être représentatifs, en terme de concentration en césium, de différents taux de combustion correspondant au début et à la fin de vie du combustible.

Dans un second volet, nous avons étudié la migration du Cs assistée par irradiation dans UO_2. Afin de simuler le dépôt d'énergie électronique lors de l'émission d'un produit de fission sur la migration du Cs, nous avons choisi d'irradier des pastilles d'UO_2 avec des ions iode de 60 MeV. Les irradiations ont été effectuées à température ambiante et à 600 et 1000 °C, ces deux dernières températures sont représentatives du bord et du centre d'une pastille en fonctionnement normal de réacteur.

Enfin, nous avons étudié l'influence de la stœchiométrie initiale du dioxyde d'uranium sur la migration du Cs. Des pastilles, dont la déviation stœchiométrique (x) est comprise entre 0,00 et 0,03, ont été recuites sous atmosphère oxydante, de manière à nous rapprocher de conditions accidentelles représentatives d'un APRP où le combustible est oxydé en UO_{2+x} sous atmosphère vapeur d'eau. La gamme des déviations stœchiométriques étudiée est volontairement faible afin de conserver une structure comparable à celle du dioxyde d'uranium stœchiométrique.

1. Migration thermique du Cs dans UO_2

Dans ce premier volet sur la migration thermique du Cs dans UO_2, nous présentons d'abord les profils de concentration du Cs obtenus par SIMS, puis les caractérisations microstructurales effectuées par MET et par spectroscopie Raman.

1.1 Evolution des profils de concentration du Cs

1.1.1 Comparaison du profil de référence avec SRIM

Les profils de concentration du Cs issus d'un échantillon tel qu'implanté (TQI) à température ambiante sont présentés sur la Figure 53. Ces profils, provenant de l'analyse SIMS de trois cratères différents, sont comparés au profil calculé par SRIM.

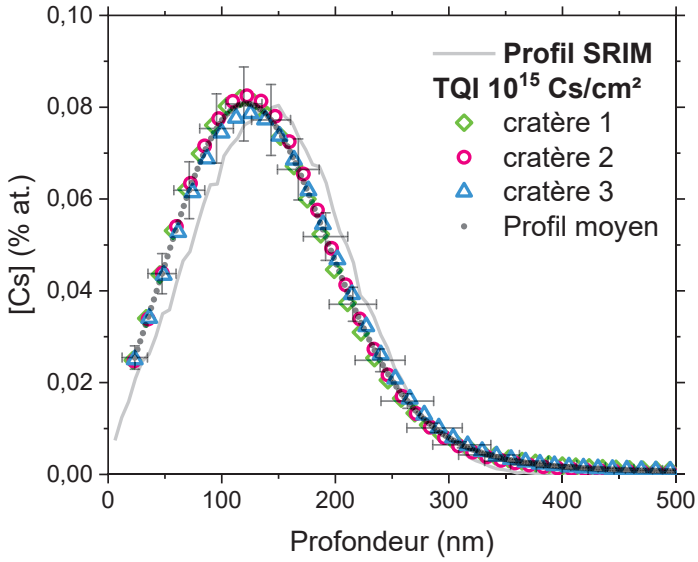

Figure 53 Comparaison des profils de concentration du Cs sur un échantillon TQI à 10^{15} Cs/cm² avec le profil de concentration du Cs dans UO_2 calculé par SRIM.

Tout d'abord, on observe que les trois profils du TQI sont superposés, démontrant la bonne répétabilité de nos analyses SIMS. Le profil moyen du TQI, obtenu avec le logiciel OriginPro 2018, présente une distribution quasi-gaussienne. Il est donc en bon accord avec les données calculées par SRIM, bien que l'on observe un léger décalage du Rp à 126 nm par rapport au Rp du profil SRIM qui est à 141 nm. Toutefois cet écart peut être expliqué par la résolution en profondeur des analyses SIMS qui est de 10 nm et la pulvérisation de l'échantillon qui se produit lors de l'implantation.

1.1.2 Effet de la température sur la migration du Cs

Afin d'étudier l'effet de la température, nous avons effectué des recuits à 1000, 1200, 1300, 1400 et 1600 °C sur des durées de 4 et 12 heures. Les recuits ont été réalisés sous atmosphère réductrice (Ar/H_2 5 %), permettant de conserver la stœchiométrie à $UO_{2,00}$. Nous présentons successivement les résultats des deux séries de recuits isochrones.

Recuits isochrones de 4 heures

Les profils de concentration du Cs obtenus après des recuits isochrones d'une durée de 4 heures pour des températures entre 1000 et 1600 °C sont présentés sur la Figure 54.

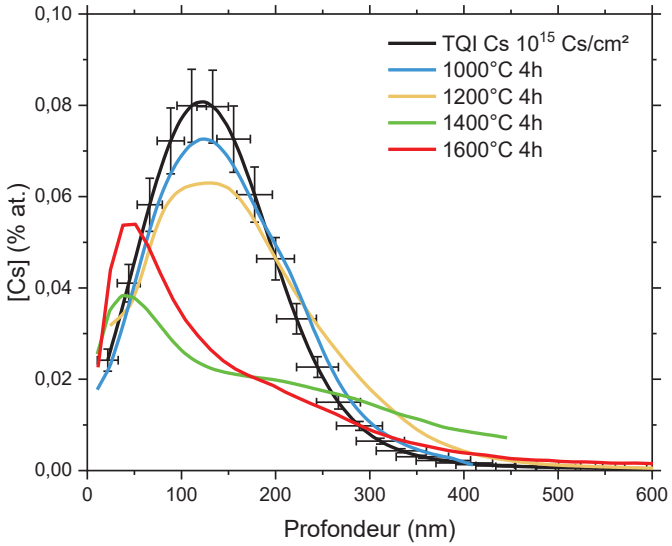

Figure 54 Profils de concentration du Cs après recuits de 4 heures sous atmosphère réductrice à 1000, 1200, 1400 et 1600 °C.

Les aires des profils ont été calculées en intégrant les intensités brutes du Cs (en cps/s), normalisées par rapport au signal moyen de la matrice (UO), sur un intervalle Δt, (la différence de temps entre deux cycles d'analyse SIMS, en secondes). A partir des aires, il est possible de calculer le relâchement global de Cs selon l'équation (30).

$$R\ (\%) = \frac{A_0 - A_i}{A_0} \times 100 \qquad (30)$$

Où A_0 représente l'aire du TQI et A_i l'aire du profil après recuit.

Les aires et les relâchements globaux calculés ainsi sont récapitulés dans le Tableau 17.

Tableau 17 Aires des profils bruts de Cs et relâchements mesurés correspondant aux recuits de 4h.

	Aires brutes (cps)	**Relâchement**
TQI	123	-
1000 °C	123	0 %
1200 °C	121	2 %
1400 °C	73	40 % *
1600 °C	80	35 %

* L'analyse SIMS de l'échantillon recuit à 1400 °C a été arrêtée prématurément. Ainsi, le relâchement calculé est probablement surestimé.

Compte-tenu que les variations du rendement d'ionisation induisent une incertitude de 15 % sur les aires mesurées, nous considérerons que seuls les relâchements supérieurs à 15 % sont significatifs.

La Figure 54 montre que le profil de concentration du Cs correspondant au recuit à 1000 °C est très semblable au profil de référence, on remarque uniquement un léger épaulement à environ 200 nm de profondeur. Il n'y a donc pas de migration du Cs à cette température.

A partir de 1200 °C, on observe des modifications notables des profils de concentration du Cs.

Le profil après recuit à 1200 °C est un peu élargi à partir de 200 nm de profondeur et le sommet de la courbe est aplati. Comme pour l'échantillon recuit à 1000 °C, il n'y a pas de relâchement significatif de Cs dans ces conditions de recuit.

Les profils du Cs après recuits à 1400 et 1600 °C présentent une évolution très marquée. Nous observons notamment deux contributions distinctes. Une première, située en surface aux alentours de 50 nm de profondeur (absente des TQI), et une seconde, montrant un important étalement des profils, signifiant que le Cs a migré en profondeur. Signalons que nous avons détecté du Cs jusqu'à 750 nm de profondeur à 1600 °C. Les aires de ces profils ont également évolué puisqu'elles sont inférieures à celle de la référence, indiquant qu'il y a eu un relâchement de Cs à ces températures. Les relâchements calculés pour ces deux recuits sont du même ordre de grandeur, respectivement de 40 et 35 %.

Recuits isochrones de 12 heures

Nous avons étudié l'effet de temps de recuit plus longs sur la migration du Cs. Nous avons donc opéré une série de recuits de 12 heures aux températures de 1200, 1300 et 1600 °C. Les résultats sont présentés sur la Figure 55(a). Sur les Figure 55(b) et (c) sont respectivement comparés les profils de concentration de Cs à 1200 et 1600 °C pour 4 h et 12 h de recuit.

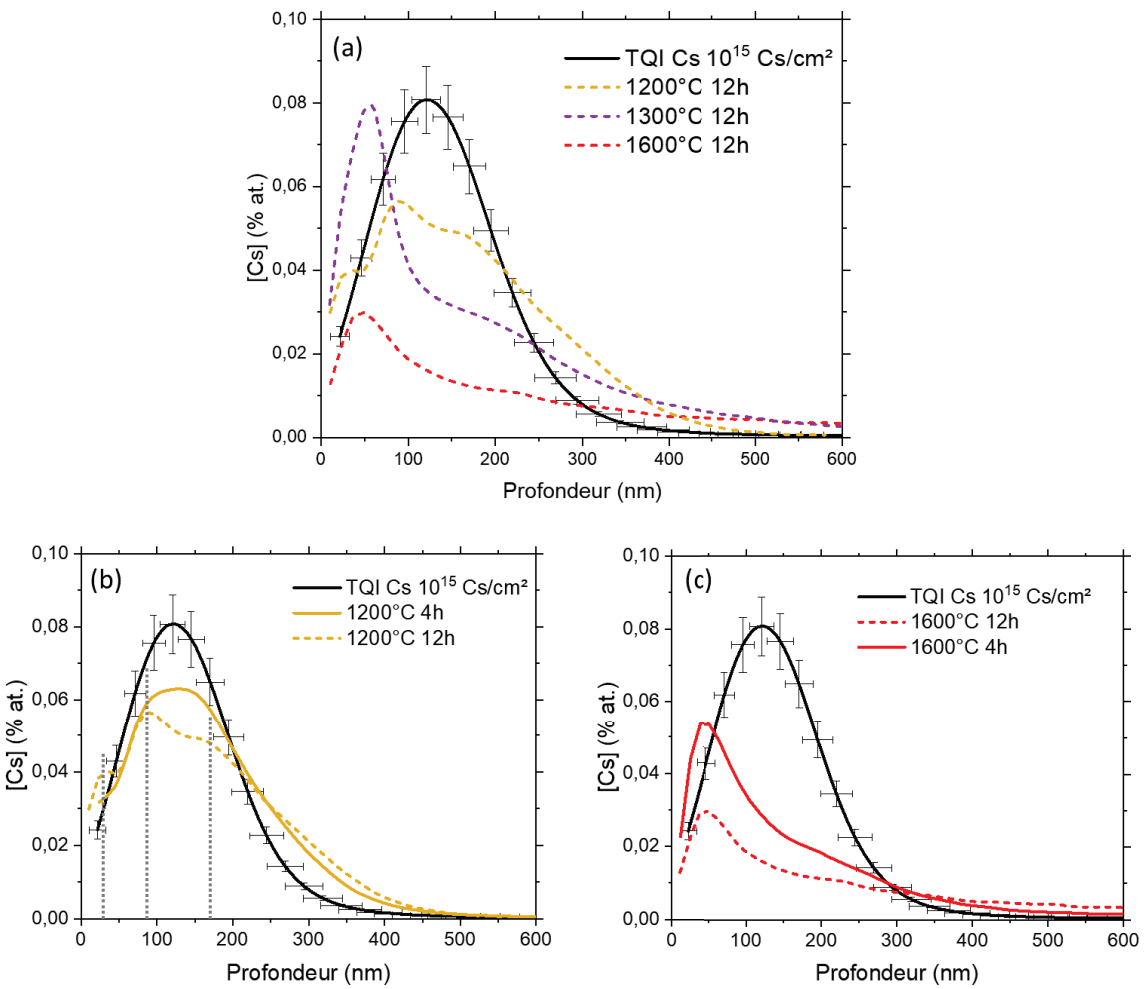

Figure 55 En (a), profils de concentration du Cs après recuits de 12 heures sous atmosphère réductrice à différentes températures. Sur les figures (b) et (c) sont comparées les évolutions entre le recuit de 4 h et de 12 h pour les températures de 1200 et 1600 °C.

Les aires des profils ainsi que les relâchements, déterminés selon l'équation (30), sont présentés dans le Tableau 18.

Tableau 18 Aires des profils bruts de Cs et relâchements correspondant aux recuits entre 1200 et 1600 °C pendant 12 h.

	Aires brutes (cps)	Relâchement
TQI	121	-
1200 °C	121	0 %
1300 °C	121	0 %
1600 °C	63	48 %

L'évolution du profil à 1200 °C est remarquable (Figure 55(b)) car après 12 heures de recuit, on observe l'apparition de trois maxima : un premier situé en extrême surface, à 30 nm de profondeur, un second vers 90 nm et le dernier aux environs de 170 nm. Aucun relâchement n'a été mesuré après ce recuit.

On peut donc conclure qu'il n'y a pas de relâchement de Cs à 1200 °C, même après 12 h de recuit.

Le profil après recuit à 1300 °C -12 h présente la même forme caractéristique des profils à 1400 et 1600 °C - 4 h. On observe une accumulation de Cs en surface, vers 50 nm de profondeur, et un étalement en profondeur. A 1300 °C, l'accumulation de Cs en surface est importante car la concentration atteint 0,08 %at. à 50 nm de profondeur, soit deux fois plus élevée que dans le TQI à cette même profondeur. D'autre part, nous n'avons mesuré aucun relâchement à cette température.

Dans les conditions de recuit testées et à la précision du SIMS près, nous pouvons ainsi conclure que le relâchement du Cs ne devient effectif qu'à partir de 1400 °C.

Le profil du Cs après le recuit à 1600 °C pendant 12 h montre également une évolution remarquable : le pic de Cs en surface a diminué de moitié par rapport au profil après 4 h de recuit et le Cs migre plus en profondeur. En effet, nous avons détecté du Cs jusqu'à 900 nm de profondeur avec une concentration comparativement plus élevée qu'à 4 h. Le relâchement augmente de 13 % après 12 h de recuit par rapport à 4 h, en accord avec la différence d'aire observée sous le pic de surface.

1.1.3 Effet de la concentration initiale en Cs initialement implantée sur sa migration

Afin d'explorer l'impact de la concentration initiale en Cs dans les échantillons d'UO_2 sur sa migration thermique, nous avons implanté des échantillons à des fluences de $2x10^{14}$ Cs/cm² et 10^{16} Cs/cm², en plus des échantillons implantés à 10^{15} Cs/cm². Ces échantillons ont été recuits à 1600 °C, température la plus élevée possible. Les profils de concentration du Cs à 10^{15} Cs/cm² serviront de référence pour la comparaison avec les échantillons implantés à plus faible et à plus haute fluence.

Effet d'une fluence dix fois plus élevée sur la migration du Cs

La Figure 56 présente les profils de concentration du Cs des échantillons implantés à une fluence de 10^{15} Cs/cm² en (a) et à 10^{16} Cs/cm² en (b), après recuit à 1600 °C pendant 4 h.

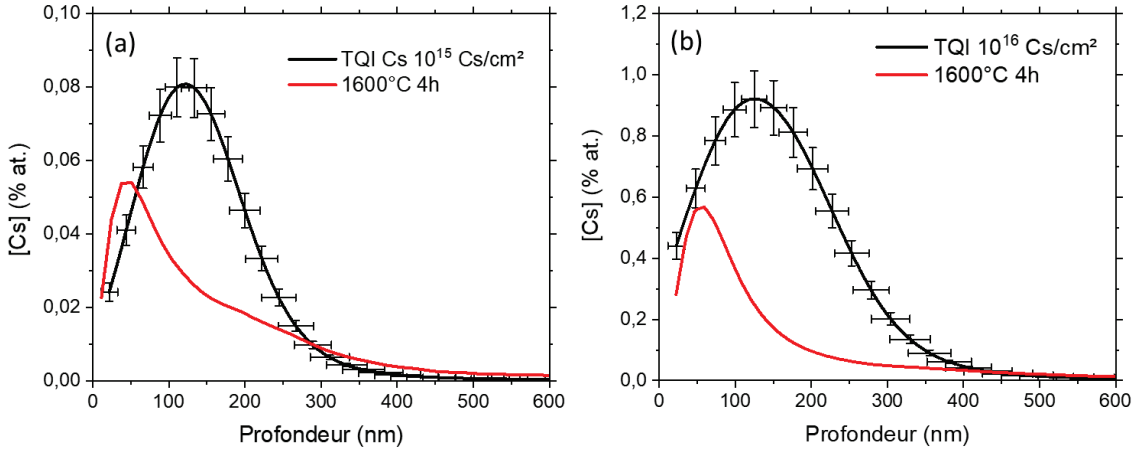

Figure 56 Profils de concentration du Cs après recuit à 1600 °C pendant 4 heures, en (a) pour une fluence de 10^{15} Cs/cm² et en (b) de 10^{16} Cs/cm².

Sur la Figure 56(b), dans l'échantillon implanté à 10^{16} Cs/cm², le profil du Cs après recuit présente une forme assez similaire à celle du profil de l'échantillon implanté à 10^{15} Cs/cm² et recuit dans les mêmes conditions. On retrouve, en particulier, un pic de Cs en surface à environ 50 nm de profondeur. La principale différence à 10^{16} Cs/cm², est l'absence d'épaulement aux alentours de 150 nm. Du Cs est détecté jusqu'à une profondeur de 750 nm. On note un fort relâchement de Cs de 62 %, quasiment deux fois plus important que celui mesuré à 10^{15} Cs/cm², qui est de 35 %.

Effet d'une fluence cinq fois plus faible sur la migration du Cs

La Figure 57 présente les profils de concentration du Cs des échantillons implantés à une fluence de 10^{15} Cs/cm² en (a) et à $2x10^{14}$ Cs/cm² en (b), après recuit à 1600 °C pendant 12 h.

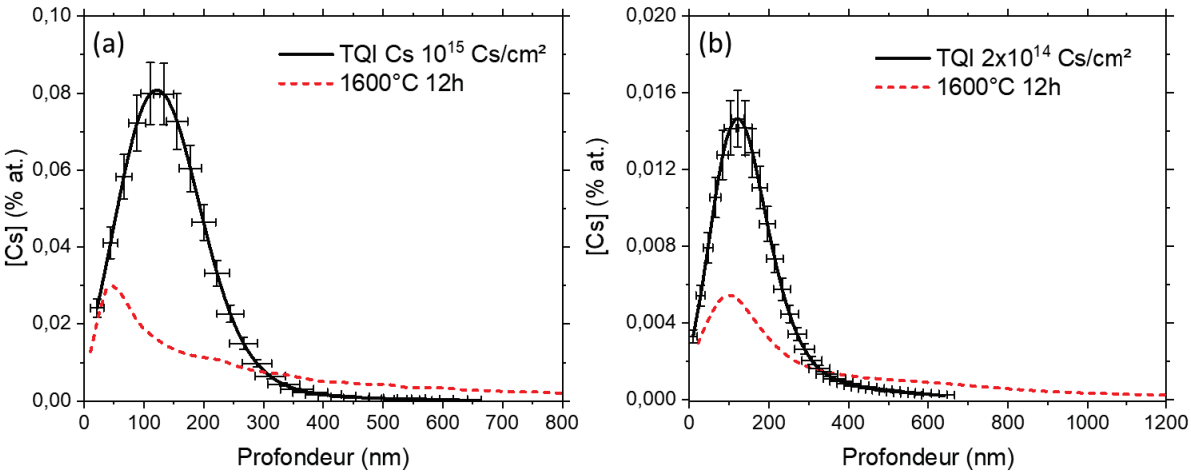

Figure 57 Profils de concentration du Cs après recuit à 1600 °C pendant 12 heures, en (a) pour une fluence de 10^{15} Cs/cm² et en (b) de $2x10^{14}$ Cs/cm².

A $2x10^{14}$ Cs/cm², le profil de Cs après 12 h de recuit ne présente pas de pic autour de 50 nm, contrairement aux plus hautes fluences. Néanmoins, le maximum de concentration du Cs est situé à 95 nm de profondeur, ce qui indique que le Cs s'est déplacé vers la surface, probablement sous l'effet du gradient de concentration du Cs. On remarque également une forte diffusion en profondeur. Du Cs a d'ailleurs été détecté jusqu'à 1700 nm de profondeur dans cet échantillon.

Un relâchement de Cs de 36 % a été calculé depuis ce profil, qui est donc plus faible que celui de l'échantillon implanté à 10^{15} Cs/cm², qui est de 48 %.

Ainsi, nous pouvons conclure que le pourcentage de relâchement est d'autant plus faible que la fluence initiale est faible.

1.2 Caractérisations microstructurales

Des caractérisations de la microstructure des échantillons avant et après recuit ont été faites par microscopie électronique en transmission et par spectroscopie Raman afin d'aider à la compréhension des mécanismes de migration du Cs mis en évidence par SIMS.

1.2.1 Caractérisations par MET des UO_2 implantés à différentes fluences de Cs

Dans le but de caractériser les différents niveaux d'endommagement induits en fonction de la concentration initiale en Cs dans les pastilles d'UO_2, nous avons analysé par MET les échantillons de référence implantés en Cs aux fluences de $2x10^{14}$ Cs/cm² et 10^{16} Cs/cm².

Caractérisation de l'endommagement créé par une implantation en Cs à 800 keV à $2x10^{14}$ Cs/cm²

La Figure 58 présente les clichés MET obtenus sur une lame mince d'UO_2 implanté en Cs à 800 keV à $2x10^{14}$ Cs/cm².

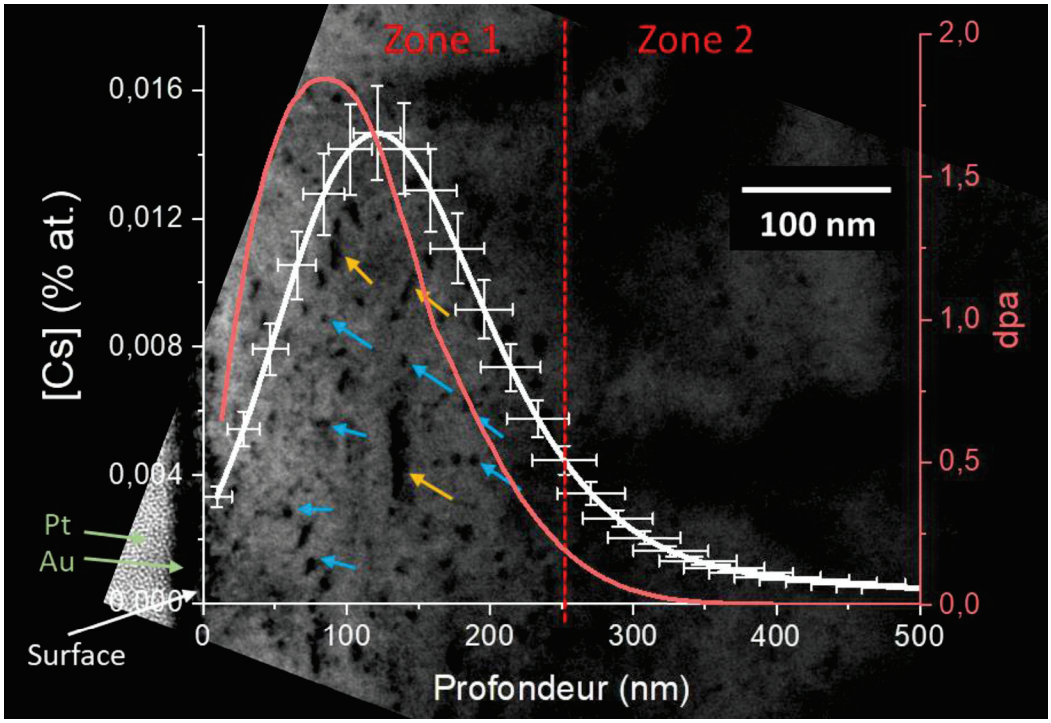

Figure 58 Cliché MET du TQI implanté en Cs à $2x10^{14}$ Cs/cm². Le profil de concentration du Cs a été superposé au cliché (en blanc), ainsi que le profil de dpa calculé par SRIM (en rouge). Les amas de défauts et lignes de dislocations sont indiqués par des flèches bleues et jaunes respectivement.

On distingue la surface de l'échantillon à l'aide des couches protectrices d'or et de platine déposée lors de la préparation FIB (cf. chapitre 2).

On observe deux zones sur le cliché. Dans la première zone, depuis la surface jusqu'à 250 nm de profondeur, nous observons la présence de plusieurs types de défauts étendus. Il s'agit majoritairement d'amas de défauts, indiqués par les flèches bleues. On observe également quelques lignes de dislocations, indiquées par les flèches jaunes. Elles sont peu nombreuses mais de taille conséquente puisqu'elles font jusqu'à 65 nm de longueur. Au-delà de 250 nm (zone 2), plus aucun défaut, excepté ceux générés par la préparation par FIB, ne sont visibles.

Le profil de défauts (en dpa) calculé par SRIM a été superposé sur la figure et permet de mettre en évidence que les défauts visibles dans la première zone sont bien corrélés au profil de dpa. La superposition du profil de concentration du Cs sur l'image permet aussi de montrer que la zone 1 correspond au profil d'implantation de Cs.

Nous avons voulu caractériser la nature des défauts observés, pour cela nous avons également réalisé un cliché MET haute résolution, présenté sur la Figure 59. Sur ce cliché, nous observons des formes ressemblant à des grains de café, indiqués par les flèches, qui sont caractéristiques de boucles de dislocations de type interstitiel (Onofri *et al.*, 2017). Elles sont de taille nanométrique dans cet échantillon. Les amas de défauts observés sur la Figure 58 correspondent donc essentiellement à des boucles de dislocations ou au stade initial de leur formation, comme montré dans la thèse de C. Onofri (Onofri, 2016).

Nous avons estimé la densité de boucles à $1{,}6 \times 10^{22}$ boucles/m^3, en comptant le nombre de boucles présentes dans un volume choisi. Ce volume a été calculé à partir de l'épaisseur moyenne de la lame mince déterminée par EELS (cf. chapitre 2), qui est d'environ 70 nm.

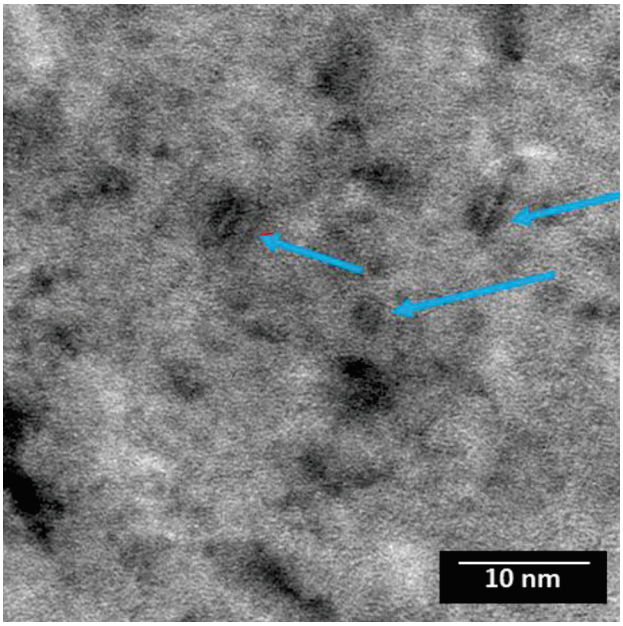

Figure 59 Cliché haute résolution pris dans la zone implantée du TQI implanté en Cs à 2×10^{14} Cs/cm². On observe les « grains de café », qui sont des boucles de dislocations, indiquées par les flèches.

Caractérisation de l'endommagement créé par une implantation en Cs à 800 keV à 10^{15} Cs/cm²

La Figure 60 présente les clichés MET obtenus sur une lame mince d'UO_2 implanté en Cs à 800 keV à 10^{15} Cs/cm².

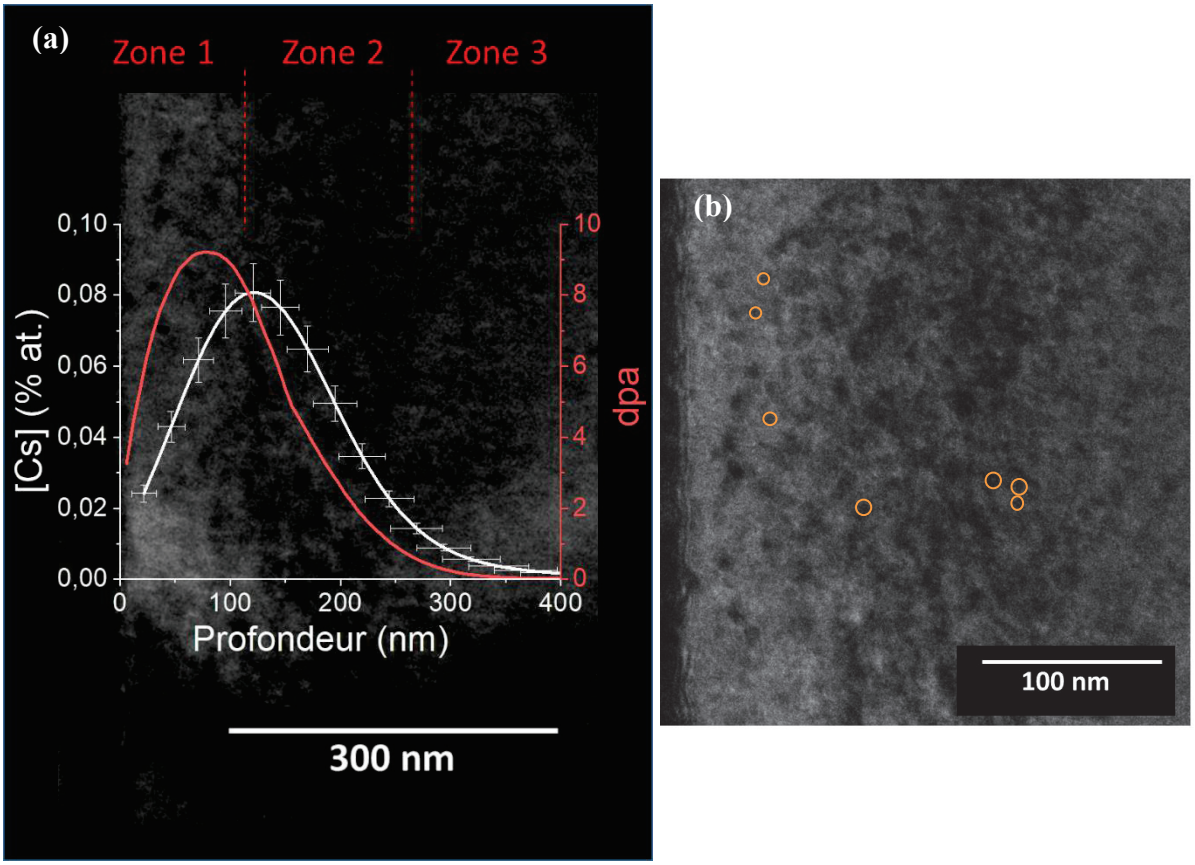

Figure 60 Clichés MET du TQI implanté en Cs à 10^{15} Cs/cm². En (a), le profil de concentration du Cs a été superposé au cliché (en blanc), ainsi que le profil de dpa calculé par SRIM (en rouge). En (b), il s'agit d'un agrandissement de la zone implantée.

Sur la Figure 60(a), nous distinguons trois zones. La zone implantée située dans les 300 premiers nm depuis la surface (zone 1 et 2), et le bulk (zone 3). Dans la zone implantée, nous observons de nombreux amas de défauts et plus particulièrement dans la zone 2, entre 100 et 250 nm. Un cliché à plus fort grossissement sur la Figure 60(b) permet de mettre en évidence la présence de petites boucles de quelques nm, dont certaines sont entourées sur la figure. Les clichés haute résolution effectués n'ont pas pu être exploités pour caractériser de manière plus précise ces défauts.

Caractérisation de l'endommagement créé par une implantation en Cs à 800 keV à 10^{16} Cs/cm²

Nous nous intéressons maintenant à la microstructure de l'échantillon implanté en Cs à 800 keV à 10^{16} Cs/cm². La Figure 61 présente un cliché MET obtenu sur une lame mince d'UO_2 prélevée dans cet échantillon.

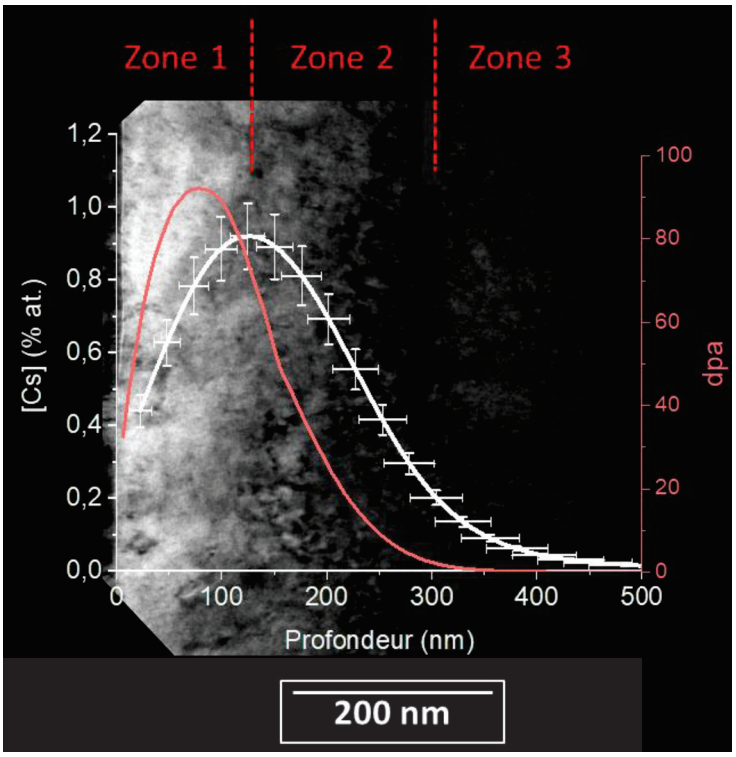

Figure 61 Cliché MET du TQI implanté en Cs à 10^{16} Cs/cm² avec superposition du profil de concentration du Cs correspondant (blanc) et du profil de dpa obtenu par SRIM (rouge).

Sur cet échantillon, nous observons, de même que dans l'échantillons implanté à 10^{15} Cs/cm², trois zones. La délimitation est plus nette encore si l'on compare au cliché de l'échantillon précédent. On observe deux zones présentant des contrastes différents dans la région implantée. Une zone claire (zone 1), en surface, qui correspond au maximum de dpa (90 dpa à 80 nm). La seconde zone, plus sombre, correspond à une densité importante de défauts entre le maximum de concentration du Cs et la fin du profil. Il s'agit d'un réseau de dislocations enchevêtrées situé entre 150 et 300 nm, où il n'est pas possible de distinguer les différents types de défauts étendus. Ce réseau a été généré par les nombreuses cascades de collisions créées lors de l'implantation. La zone 3 représente le bulk où l'on n'observe plus de défauts.

Un cliché à plus fort grossissement est présenté sur la Figure 62 qui montre plus précisément le réseau de dislocations enchevêtrées, formé au-delà de 150 nm de profondeur qui correspond au Rp du Cs.

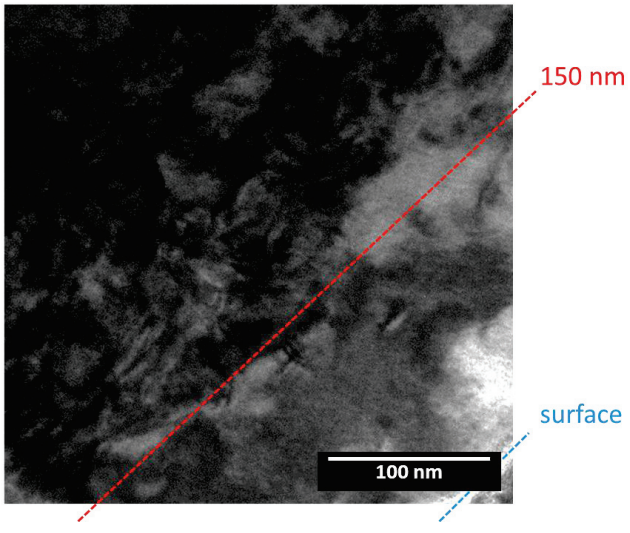

Figure 62 Cliché MET à plus fort grossissement de l'échantillon TQI implanté en Cs à 10^{16} Cs/cm² sur lequel est visible le réseau de dislocations enchevêtrées.

En résumé, l'ensemble de ces observations permet de mettre en évidence l'impact de la fluence d'implantation sur la microstructure des pastilles. Nous avons montré que 1,7 dpa (fluence de $2x10^{14}$ Cs/cm²) étaient suffisant pour créer des défauts étendus conséquents, comme des lignes de dislocations de grande taille. Dans les échantillons implantés à 10^{15} et à 10^{16} Cs/cm², deux régions distinctes ont été mises en évidence dans la zone implantée. Les défauts sont plus nombreux en fin de profil, il s'agit de l'endommagement induit par les cascades de collisions. Dans l'échantillon implanté à 10^{16} Cs/cm², les cascades plus nombreuses ont créé un réseau de dislocations enchevêtrées en fin de profil qui n'était pas observé aux plus faibles fluences.

Il est important de souligner que la formation de bulles de Cs n'a pas été mise en évidence par ces caractérisations. Cela signifie que les bulles sont de taille sub-nanométriques ou que le Cs se trouve sous forme atomique.

1.2.2 Caractérisations par MET de la microstructure des UO_2 après recuits

Nous avons choisi d'analyser les échantillons implantés à 10^{15} Cs/cm² puis recuits sous atmosphère réductrice à 1000 °C pendant 4 heures et à 1600 °C pendant 12 heures. En effet, il s'agit de notre fluence de référence et ces deux températures correspondent respectivement aux cas où l'on n'observe aucune migration de Cs et à celui où le Cs a diffusé et a été relâché depuis l'échantillon.

Analyse de l'échantillon recuit à 1000 °C

Les clichés MET de l'échantillon recuit à 1000 °C sont présentés sur la Figure 63. Sur la Figure 63(a), on distingue deux zones : une première, située depuis la surface de l'échantillon jusqu'à 200 nm de profondeur, et une seconde, située entre 200 nm et 450 nm. Dans cette seconde région on observe majoritairement la présence d'amas de défauts de type boucles de dislocations. La forme sombre aux alentours de 200 nm témoigne de contraintes fortes dans le matériau, résultant de la présence des défauts à proximité. On peut émettre l'hypothèse qu'il s'agit des défauts étendus localisés à la fin du profil d'implantation qui ont commencé à se réarranger sous l'effet de la température.

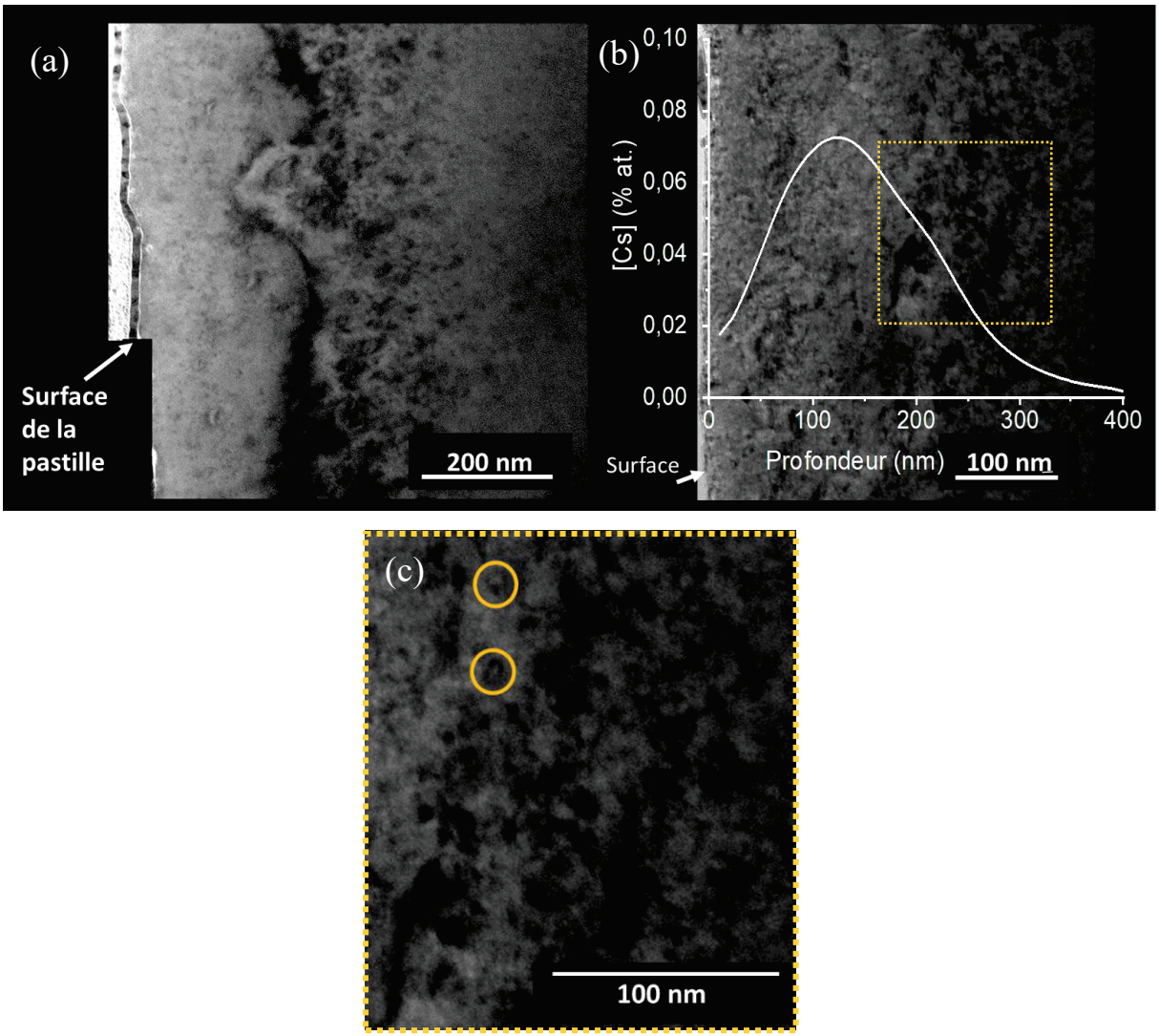

Figure 63 Clichés MET d'une lame mince provenant d'un échantillon d'UO_2 implanté en Cs à 10^{15} Cs/cm² puis recuit à 1000 °C pendant 4 h. En (b) le profil de concentration du Cs a été superposé. En (c), agrandissement de la zone encadrée sur la Figure 63(b). Des boucles de dislocations sont entourées.

Sur la Figure 63(b), nous avons superposé le profil de concentration du Cs au cliché MET. Cette image a été effectuée à un plus fort grossissement et avec un angle de prise différent. L'angle choisi permet de s'affranchir des contrastes liés aux contraintes et de mieux observer la nature des défauts présents. Dans la région située au-delà de 200 nm de profondeur, on observe des lignes et des boucles de dislocations. L'encadré en pointillés (Figure 63(c)) met en évidence les boucles de dislocations (dont certaines sont encerclées en jaune), qui font environ 5 nm de diamètre. Elles sont donc de taille plus importante que celles observées dans l'échantillon implanté à $2x10^{14}$ Cs/cm². La superposition avec le profil du Cs permet de corréler l'épaulement observé sur le profil à environ 200 nm, à la présence de ces défauts étendus. Cet épaulement est probablement le résultat d'un réarrangement local des atomes de Cs dans cette région.

Des clichés ont également été effectués à plus haute résolution sur cet échantillon et sont présentés sur la Figure 64. Il s'agit d'un cliché MET pris vers la surface, en sous-focalisation sur la Figure 64(a) et en sur-focalisation sur la Figure 64(b). Ce jeu de focalisation a permis de mettre en évidence la présence de bulles de Cs. Il s'agit des objets clairs sur la Figure 64(a), qui apparaissent dans un contraste inverse (sombre) sur la Figure 64(b). C'est un contraste de Fresnel qui n'apparait que lorsque deux phases de densité différentes coexistent.

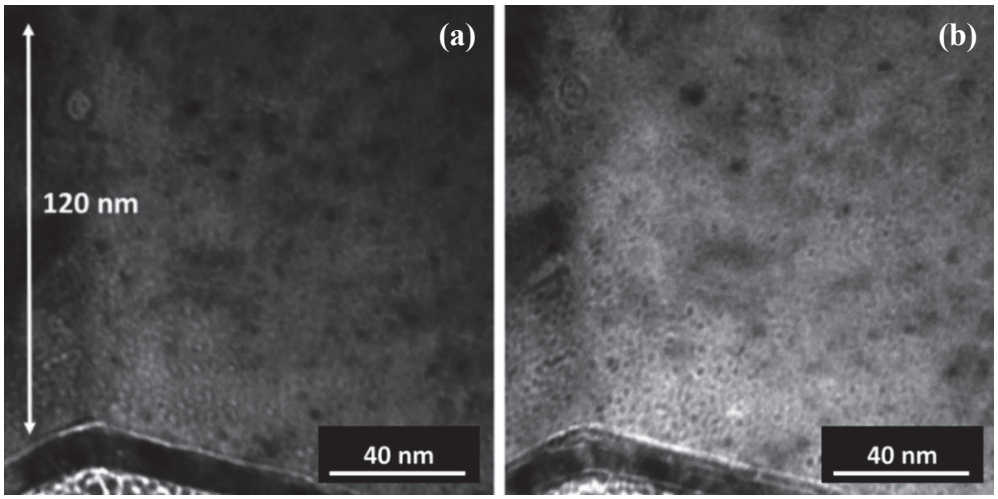

Figure 64 Clichés MET haute résolution de l'échantillon d'UO_2 implanté en Cs à 10^{15} Cs/cm² puis recuit à 1000 °C pendant 4 h. En (a) le cliché a été pris en sous-focalisation et en (b) en sur-focalisation.

On observe que les bulles sont réparties aléatoirement vers la surface dans une région qui s'étend sur un minimum de 60 nm de profondeur. Au-delà de cette profondeur, l'observation est plus difficile. La densité de bulles a été déterminée de la même manière que les densités de défauts, par comptage du nombre de bulles dans un volume choisi. Elle a été déterminée à $(4,8 \pm 1,3)x10^{23}$ bulles/m^3 à partir de trois clichés différents afin que la valeur soit représentative de l'ensemble de l'échantillon. On note que les bulles de Cs sont de taille nanométrique.

Analyse de l'échantillon recuit à 1600 °C

Sur la Figure 65 est présenté un cliché MET de l'échantillon recuit à 1600 °C pendant 12 heures. Sur ce cliché, on observe très peu de défauts sur l'ensemble de la lame. La comparaison avec les clichés des TQI indique que la température de 1600 °C permet la guérison des défauts générés par l'implantation.

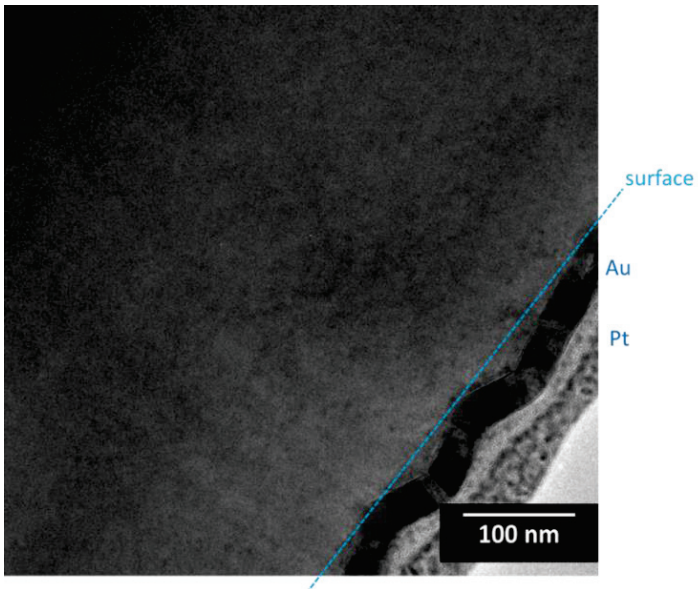

Figure 65 Cliché MET de l'échantillon implanté en Cs à 10^{15} Cs/cm² puis recuit à 1600 °C pendant 12 heures. La surface est repérée par les couches protectrices de la lame (Au + Pt).

En jouant avec la focalisation du faiscau, nous avons pu réaliser un cliché qui met en évidence une zone de bulles de Cs près de la surface de l'échantillon. Ce cliché est présenté en Figure 66(a), où nous avons superposé le profil de concentration du Cs. Un zoom sur ces bulles est présenté sur la Figure 66(b).

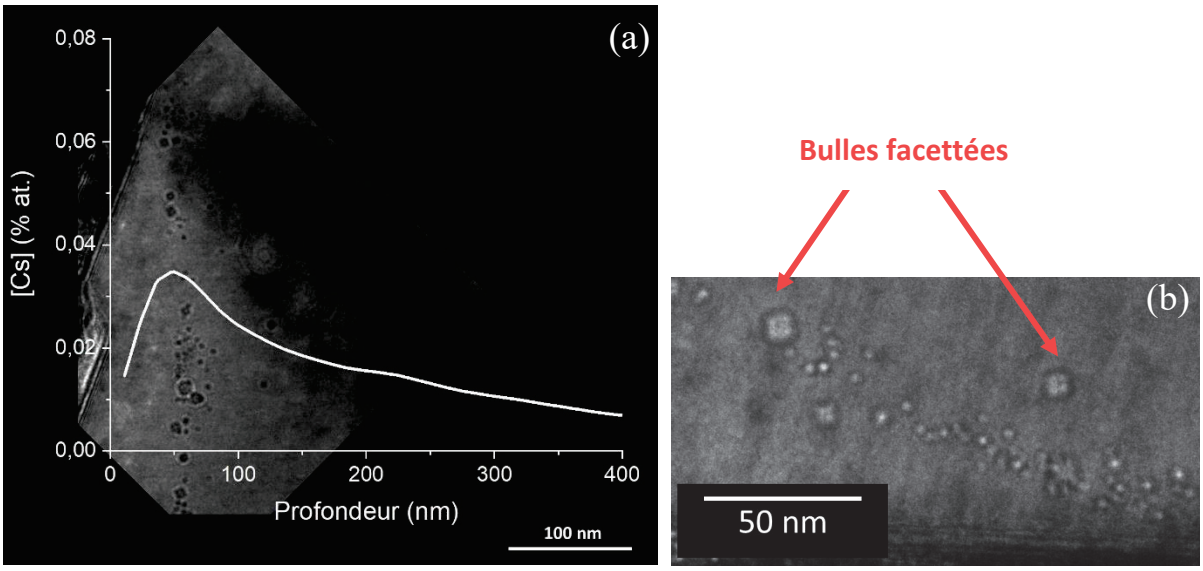

Figure 66 Cliché MET de la surface de l'échantillon implanté en Cs à 10^{15} Cs/cm² puis recuit à 1600 °C pendant 12 heures. En (a), le profil de concentration du Cs a été superposé et le cliché a été pris en sur-focalisation, permettant la mise en évidence des bulles de Cs en surface. En (b), il s'agit d'un zoom des bulles, obtenu en sous-focalisation, les faisant apparaitre dans un contraste inverse.

La Figure 66(a) met en évidence que les bulles de Cs sont alignées parallèlement à la surface, à 50 nm de profondeur. Cette observation permet de corréler le pic de surface observé sur le profil de concentration du Cs à un piégeage de Cs sous forme de bulles intragranulaires.

Le zoom de la Figure 66(b) montre qu'il y a différents types et tailles de bulles :

- Les plus grandes bulles sont polyhédrales, indiquant qu'elles se sont préférentiellement formées dans des défauts lacunaires, tels que des amas de lacunes ou des nanocavitées. Cela signifie également que la pression dans ces bulles est probablement faible. On les appelle bulles facettées.

- Les petites bulles sont sphériques et plus nombreuses que les bulles facettées, comme présenté sur l'histogramme de la Figure 67 qui montre le nombre de bulles, sphériques et facettées, en fonction de leurs tailles, d'après trois clichés différents. A partir de ce comptage, les densités de bulles ont été déterminées à respectivement $(6,3 \pm 2,2)x10^{22}$ et $(1,3 \pm 0,7)x10^{22}$ bulles/m^3 pour les bulles sphériques et les bulles facettées.

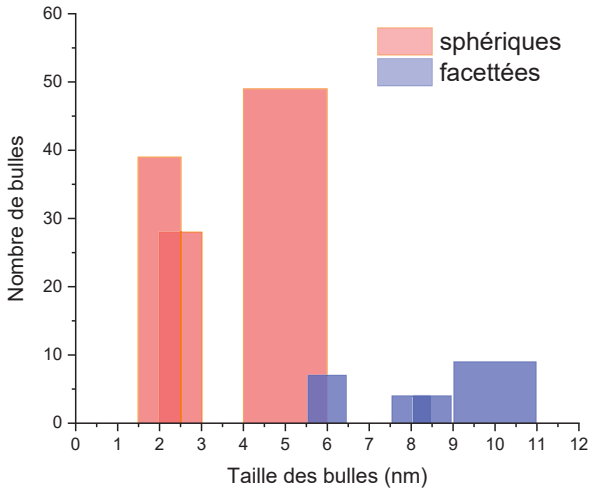

Figure 67 Histogramme du nombre de bulles en fonction de leurs tailles d'après trois régions différentes.

D'après la littérature, le diamètre typique des bulles intragranulaires est situé entre 1 et 10 nm. La densité moyenne est en général de 10^{23} bulles/m³ (Tonks *et al.*, 2018). *Nos observations sont donc en bon accord avec ces données.*

1.2.3 Caractérisations des échantillons recuits par spectroscopie Raman

Les échantillons implantés en Cs à 10^{15} Cs/cm² puis recuits pendant 12 h ont été analysés par spectroscopie Raman avec un laser vert (532 nm). Les spectres sont présentés sur la Figure 68. Afin de caractériser l'endommagement induit par l'implantation en Cs et son évolution selon les différentes températures de recuit, un UO_2 vierge, poli et qui a subi un recuit des défauts de polissage, a également été analysé.

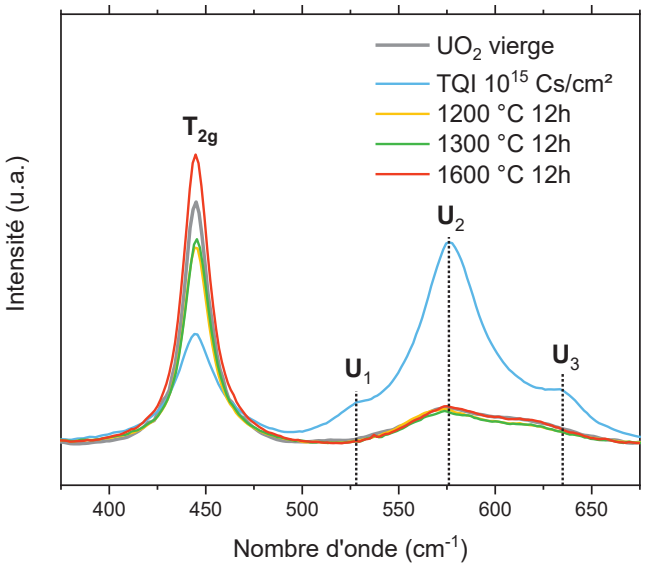

Figure 68 Spectres Raman des UO_2 implantés en Cs à 10^{15} Cs/cm² puis recuits pendant 12 h. Ils sont comparés au spectre d'un UO_2 vierge et d'un TQI.

Sur le spectre de l'UO_2 vierge, nous observons la bande T_{2g} à 445 cm^{-1}, caractéristique de la structure fluorine. Elle est fine et intense, indiquant une structure parfaite de l'UO_2. L'évolution de cette bande donne des indications sur l'état de la microstructure des échantillons. Après implantation, sur le spectre du TQI, elle devient moins intense et plus large, montrant le désordre induit dans la structure par l'implantation. Nous observons également l'apparition de trois maxima à 528, 576 et 635 cm^{-1}. Ils correspondent respectivement aux bandes U_1, U_2 et U_3 attribuées à la présence de défauts dans la structure fluorine. La bande U_1 est notamment caractéristique des défauts créés par irradiation (Guimbretière *et al.*, 2012). Après recuits, l'augmentation de l'intensité de la T_{2g} et l'abaissement de l'intensité du triplet de bandes de défauts indiquent que la structure fluorine se restaure. Le rapport des aires du massif de défaut par rapport à l'aire de la T_{2g} a été calculé pour chaque spectre afin d'évaluer l'évolution de l'endommagement en fonction des différents traitements. Ces rapports sont présentés dans le Tableau 19.

Tableau 19 Rapports des aires du triplet de défauts sur l'aire de la T_{2g} des spectres après recuit.

	$U_{1,2,3}$ / T_{2g}
UO_2 vierge	0,5
TQI	3,2
1200 °C	0,5
1300 °C	0,4
1600 °C	0,4

Ces rapports confirment qu'après implantation la structure fluorine de UO_2 est fortement désordonnée, ce qui est en accord avec les prédictions SRIM et les résultats MET sur la caractérisation des TQI. A partir de 1200 °C, la structure est restaurée puisque le rapport est comparable à celui de l'UO_2 vierge, ce qui signifie que dès cette température la structure fluorine se restaure sous l'effet du recuit. Ces résultats viennent donc compléter ce qui avait été observé par MET où nous avions observé la guérison des défauts d'implantation sur l'échantillon recuit à 1600 °C.

En résumé, l'ensemble des résultats obtenus par profilométrie SIMS mettent en évidence des phénomènes de relâchement et de migration du Cs dans UO_2 à partir de 1200 °C. Les caractérisations Raman et MET permettent d'associer la migration du césium à la migration des défauts et au piégeage du Cs dans des bulles dont la taille et la densité dépendent de la température.

Notre objectif principal est d'extraire des coefficients de diffusion apparents du Cs. Nous allons donc proposer par la suite des méthodes d'extraction qui dépendront des températures.

1.3 Extraction des coefficients de diffusion apparents du Cs dans UO_2

1.3.1 Généralités sur la diffusion

Les coefficients de diffusion peuvent être déterminés à partir de la deuxième loi de Fick donnée par l'équation (31). Cette loi traduit l'évolution d'un gradient de concentration chimique en fonction du temps par l'intermédiaire d'un coefficient de diffusion « D » exprimé en cm²/s.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\ \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (31)$$

L'une des solutions analytiques de cette équation est l'équation d'une gaussienne dont l'écart-type est proportionnel à $\sqrt{2Dt}$. En considérant que l'état final et l'état initial sont chacun caractérisés par une gaussienne d'équation (32).

$$y = y_0 + \frac{A}{(\sigma\sqrt{2\pi})}\ e^{-2\left(\frac{x-x_c}{2\sigma}\right)^2} \quad (32)$$

Avec, A l'aire de la gaussienne. Le paramètre σ correspond à l'écart-type, qui est égal à la largeur à mi-hauteur divisée par $2\sqrt{2ln2}$ ($\approx 2{,}35$). La gaussienne est centrée en x_c correspondant à la profondeur du maximum de concentration (Rp) et y_0 est le bruit de fond, égal à 0 dans notre cas.

L'ajustement des profils initiaux et finaux par des gaussiennes, nous permet d'extraire les coefficients de diffusion apparents selon l'équation (33).

$$\mathrm{D\ (cm^2/s)} = \frac{{\sigma_f}^2 - {\sigma_i}^2}{2t} \quad (33)$$

Avec σ_i l'écart-type de l'état initial de référence (TQI), σ_f l'écart-type final (après recuit), en cm, et t, le temps du recuit en secondes.

1.3.2 Ajustement des profils par des gaussiennes

Le profil de concentration de Cs d'un TQI à 10^{15} Cs/cm² et le profil calculé par SRIM ont été ajustés par une gaussienne avec le logiciel OriginPro 2018. Les paramètres d'ajustement de ces gaussiennes sont comparés dans le Tableau 20.

Tableau 20 Caractéristiques des gaussiennes ajustant le profil de concentration de Cs d'un TQI et le profil SRIM.

	x_c	Ecart-type (σ_i)
Profil du TQI	126 nm	74 nm
Profil SRIM	141 nm	71 nm

D'après les données du Tableau 20, les deux gaussiennes présentent des paramètres très proches, l'écart-type est le même à quelques nm près, validant la méthode d'ajustement par une gaussienne.

En revanche, la queue du profil de référence est plus étalée en profondeur par rapport à l'ajustement gaussien, comme montré sur la Figure 69. Cette traine est typique de profils de concentration d'éléments implantés (Dearneley, 1973).

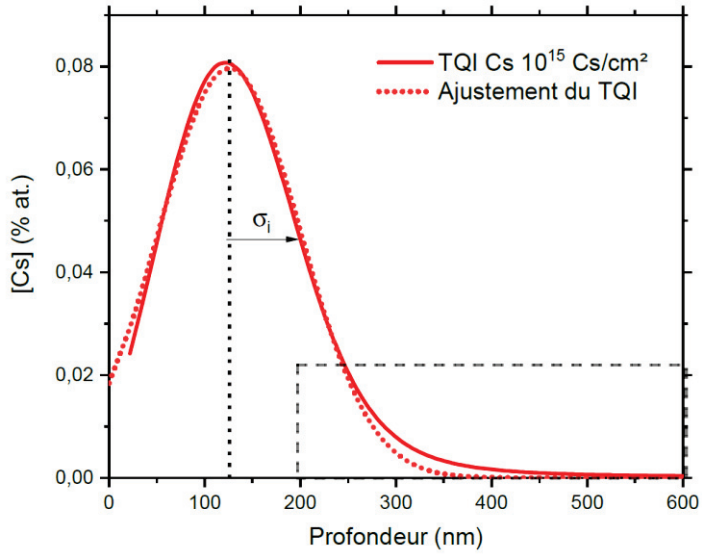

Figure 69 Profil de concentration de référence (TQI) et l'ajustement par une gaussienne. L'encadré montre que la queue du profil n'est pas bien ajustée par la gaussienne.

Dans la partie 1.1.2, nous avons vu, que les profils de concentration du Cs différaient fortement avec la température. Nous allons donc, par la suite, différencier 3 cas : 1000 °C, 1200 °C et les températures allant de 1300 à 1600 °C.

1.3.3 Extraction du coefficient de diffusion limite à 1000 °C

Nous rappelons que le profil de concentration à 1000 °C était similaire au profil du TQI, on en déduit que $\sigma f \sim \sigma i$.

On émet l'hypothèse que s'il y a eu une diffusion, nous n'avons pas pu l'identifier en raison des limitations de résolution en profondeur des analyses SIMS. Cela nous permet de déterminer un coefficient de diffusion aux limites qui indique la valeur maximale à laquelle le Cs a pu diffuser.

Selon notre hypothèse, on considère donc que la différence d'écart-type entre le profil de référence et le profil final est égale à la résolution en profondeur u(x) (équation (34)).

$$\sigma_{f,max} - \sigma_i = u(x) \quad (34)$$

Ainsi, l'écart-type final maximal est égal à la somme de l'écart-type initial et de la résolution en profondeur (équation (35))

$$\sigma_{f,max} = \sigma_i + u(x) \quad (35)$$

Ainsi, en remplaçant σ_f par $\sigma_{f,max}$ dans l'équation (33), on obtient l'équation (36).

$$D_{max} = \frac{u^2(x)+2\times u(x)\sigma_i}{2t} \quad (36)$$

La résolution en profondeur u(x) est fixée à 10 nm et si l'on approxime que les écart-types initiaux de tous les TQI sont strictement identiques (74 nm), on remarque que le coefficient de diffusion aux limites du Cs ne dépend que du temps quelles que soient les conditions et vaut ainsi 790 (nm²)/t (s).

Ainsi, pour le recuit à 1000 °C, d'une durée de 4 h, nous obtenons un coefficient de diffusion qui sera strictement inférieur à $6x10^{-16}$ cm²/s.

1.3.4 Extraction des coefficients de diffusion à 1200 °C

Après les recuits à 1200 °C, il est possible d'ajuster les profils de concentration avec une seule gaussienne pour déterminer σ_f, comme présenté sur la Figure 70(a).

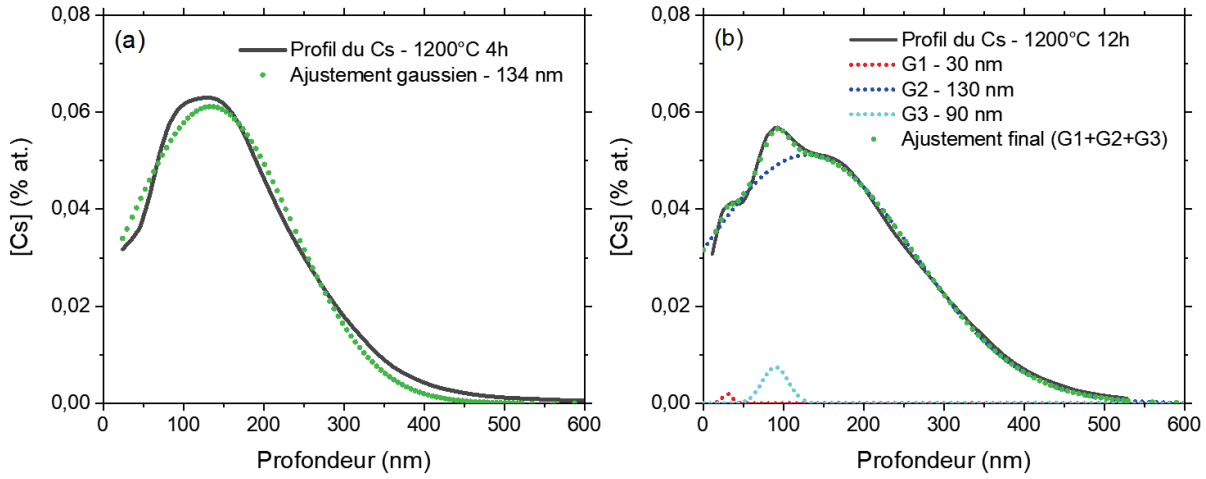

Figure 70 Ajustements des profils de concentration du Cs après recuit à 1200 °C, en (a) pendant 4 h et en (b) pendant 12 h.

Après le recuit de 12 h (Figure 70(b)), les deux pics observables à 30 nm et à 90 nm ont également été ajustés par des gaussiennes, (nommées G1 et G3 sur la figure), mais n'influent pas sur l'écart-type de la gaussienne centrée au Rp du Cs (G2).

D'après l'équation (33), en prenant σi = 74 nm, nous obtenons des coefficients de diffusion apparents du Cs après 4 et 12 h qui valent respectivement de $(1,7 \pm 0,9)x10^{-15}$ cm²/s et $(1,4 \pm 0,4)x10^{-15}$ cm²/s (Tableau 21).

L'incertitude sur les coefficients de diffusion a été calculée à partir de la formule (37).

$$u^2(D) = \frac{u^2(x)}{t^2} \times \left(\sigma_i^2 + \sigma_f^2\right) \quad (37)$$

Avec u(x) la résolution en profondeur (cm), σ_i et σ_f l'écart-type initial et final (cm), et t le temps du recuit (s).

Tableau 21 Coefficients de diffusion apparents du Cs après recuit à 1200 °C pendant 4 et 12 h.

Stœchiométrie initiale	Fluence (Cs/cm²)	T (°C)	Durée	D x10^{-15} (cm²/s)
UO_2	10^{15}	1200	4h	1,7 ± 0,9
			12h	1,4 ± 0,4

1.3.5 Extraction des coefficients de diffusion pour la gamme [1300-1600] °C

Les profils de concentration à 1300, 1400 et 1600 °C ont une forme qui ne permet pas de les ajuster avec une seule gaussienne. Nous avons mis en évidence la présence d'un pic en surface, aux alentours de 50 nm, après les recuits compris entre 1300 et 1600 °C. Les caractérisations par MET nous ont permis de corréler ce pic de surface à un piégeage du Cs dans des bulles formées dans les défauts en surface. Nous avons également mis en évidence un étalement du césium dans le bulk, synonyme de diffusion. Nous avons donc décidé d'ajuster cette composante par une gaussienne centrée au Rp (à 130 nm). La Figure 71 présente ces deux composantes d'ajustement (G1 et G2) sur le profil de concentration du Cs après recuit à 1300 °C.

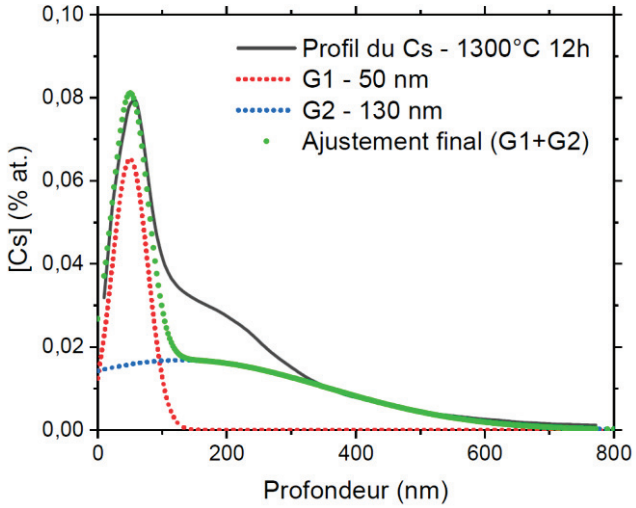

Figure 71 Exemple de décomposition du profil de concentration du Cs après recuit à 1300 °C avec deux gaussiennes centrées à 50 et 130 nm.

Comme on peut le voir, ces deux composantes sont insuffisantes pour ajuster le profil. Nous avons donc ajouté une troisième gaussienne centrée entre 80 et 100 nm que nous attribuons au maximum de la distribution des défauts calculés par SRIM.

La Figure 72 résume l'ajustement des profils de concentration effectué avec trois gaussiennes, nommées G1, G2 et G3.

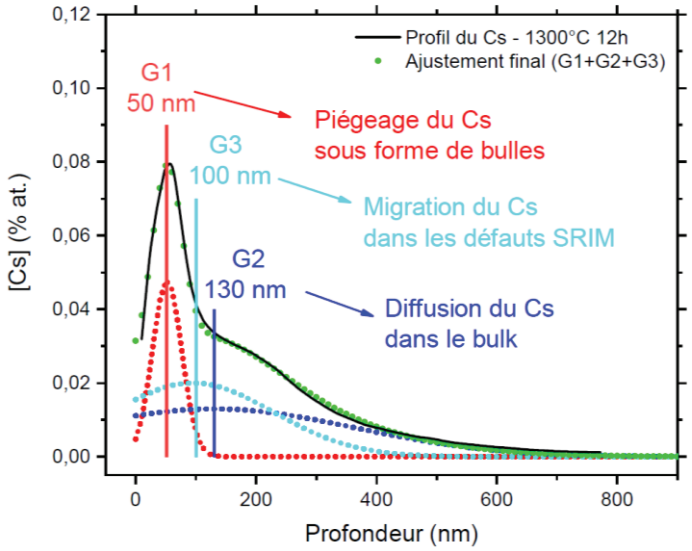

Figure 72 Exemple d'ajustement d'un profil de concentration de Cs (1300 °C 12 h) avec le modèle à trois gaussiennes.

On montre avec l'exemple de la Figure 72 que ce modèle permet de bien ajuster le profil du Cs à 1300 °C. Il en est de même pour les profils après recuit à 1400 et 1600 °C. Dans ce modèle, l'écart-type final est donc déterminé avec la gaussienne nommée G2 qui modélise la diffusion du Cs dans le bulk. Le même ajustement est réalisé pour le profil de concentration du Cs implanté à 10^{16} Cs/cm² et recuit à 1600 °C.

Le profil de concentration du Cs implanté à $2x10^{14}$ Cs/cm² et recuit à 1600 °C ne présente pas de pic d'accumulation à 50 nm mais seulement un décalage du maximum à 95 nm de profondeur. Il a donc été ajusté avec uniquement deux gaussiennes, centrées à 95 nm et 130 nm comme présenté sur la Figure 73.

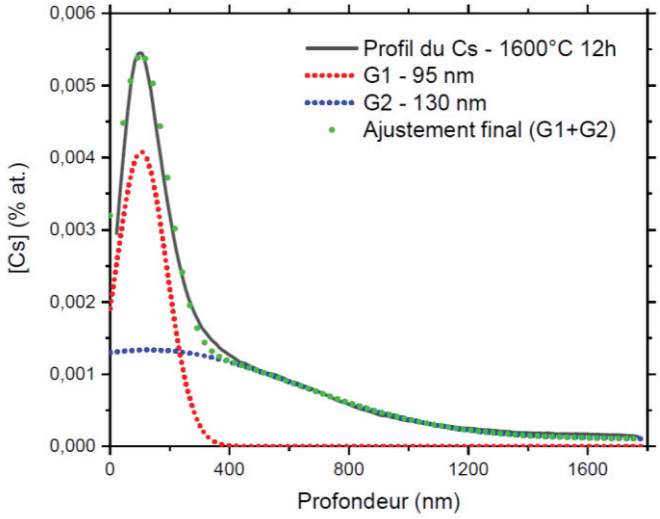

Figure 73 Ajustement du profil de concentration du Cs de l'échantillon implanté à $2x10^{14}$ Cs/cm² et recuit à 1600 °C pendant 12 h. Deux gaussiennes suffisent dans ce cas car il n'y a pas de pic en surface.

Il faut souligner que l'extraction de σ_f se fait systématiquement à partir de la gaussienne G2, qui s'étale vers des profondeurs importantes dans le bulk (jusqu'à 2 µm), pour lesquelles la concentration en Cs est

très faible. C'est pourquoi nous avons redéfini l'ajustement du TQI pour prendre en compte la queue du profil. Une gaussienne supplémentaire a donc été ajoutée comme montré sur la Figure 74.

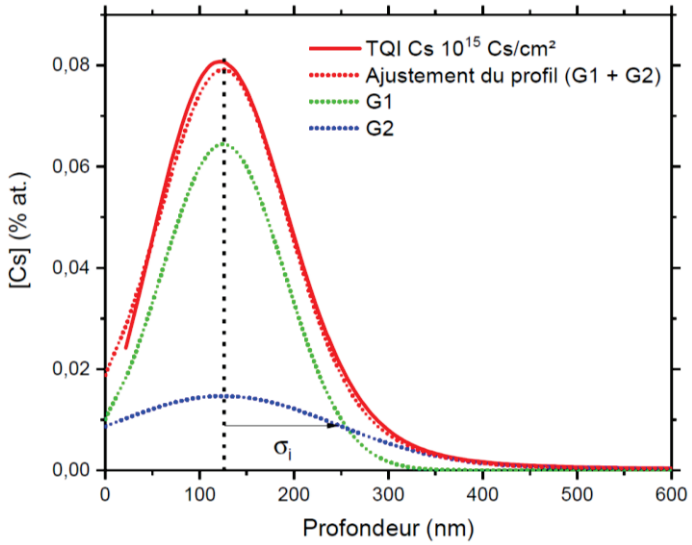

Figure 74 Ajustement du profil de référence (TQI) avec deux gaussiennes. La seconde gaussienne n'a pas de sens physique et ne sert qu'à ajuster la queue du profil.

L'écart-type déterminé à partir de cette seconde gaussienne est de 120 nm. Nous postulons donc que dans nos conditions expérimentales, la diffusion est significative sur les profils de concentration après recuits uniquement lorsque σ_f est supérieur à 120 nm.

D'autre part, l'erreur associée aux coefficients de diffusion sera majoritairement due à l'ajustement de la gaussienne G2 dans les échantillons recuits. Nous avons donc pris le parti de chercher l'ajustement minimum acceptable et l'ajustement maximum acceptable en faisant varier l'écart-type de G2. Nous avons ainsi obtenu un encadrement des valeurs possibles de σ_f nous permettant de calculer l'erreur sur les coefficients de diffusion du Cs.

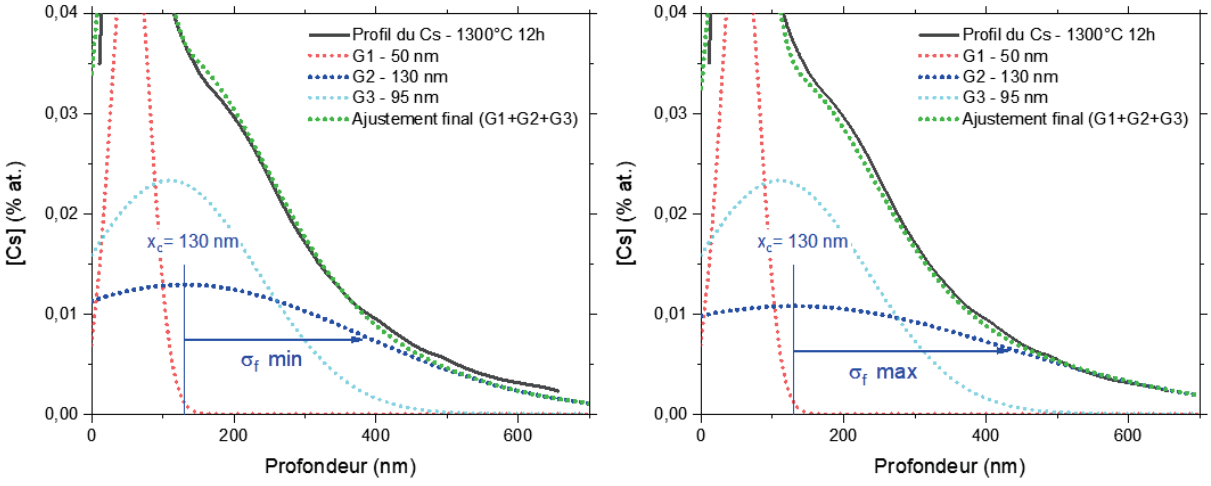

Figure 75 Exemple d'ajustement des bornes min et max d'écart-type de la gaussienne de diffusion pour le calcul des incertitudes.

Les coefficients de diffusion apparents du Cs obtenus à l'aide des modèles présentés précédemment (deux ou trois gaussiennes) et pour les deux écart-type σ_i possibles sont présentés dans le Tableau 22. On note qu'il n'y a pas d'effet de la fluence d'implantation sur la valeur des coefficients de diffusion apparents du Cs dans UO_2 pour des conditions de recuit identiques.

Tableau 22 Coefficients de diffusion apparents du Cs dans UO_2 dans la gamme [1300-1600] °C en fonction du σ_i.

Stœchiométrie initiale	Fluence (Cs/cm²)	T (°C)	Durée	D (x10^{-14} cm²/s) σ_i = 74 nm	D (x10^{-14} cm²/s) σ_i = 120 nm
UO_2	10^{15}	1300	12h	0,8 ± 0,2	0,7 ± 0,2
		1400	4h	2,2 ± 1,3	1,9 ± 1,3
		1600	4h	8,5 ± 3,8	8,2 ± 3,8
		1600	12h	4,6 ± 3,7	4,5 ± 2,7
	10^{16}	1600	4h	5,3 ± 1,4	5,6 ± 0,8
	$2x10^{14}$	1600	12h	4,6 ± 1,8	4,2 ± 2,0

L'ensemble des coefficients de diffusion obtenus à une fluence de 10^{15} Cs/cm² dans la gamme [1300-1600] °C sont rassemblés sous forme de diagramme d'Arrhenius présenté en Figure 76.

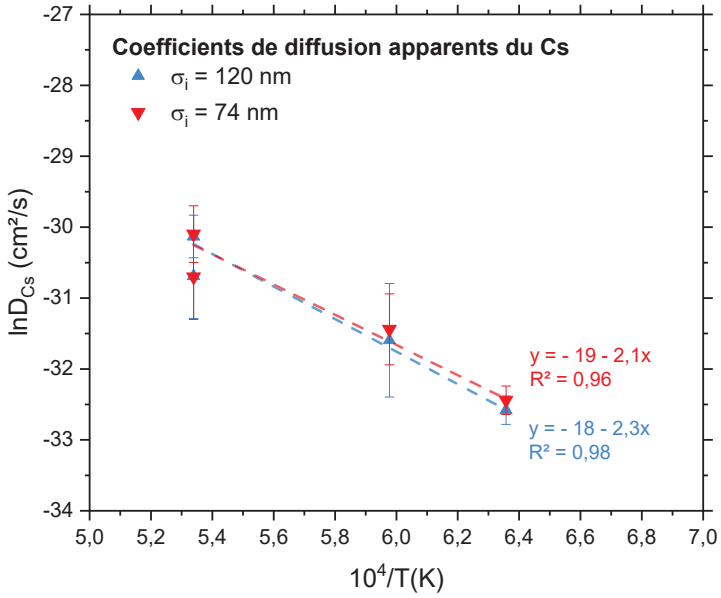

Figure 76 Diagramme d'Arrhenius des coefficients de diffusion apparents du Cs implantés à 10^{15} Cs/cm² dans UO_2 pour la gamme de température 1300-1600 °C obtenus pour σ_i égal à 74 nm et 120 nm.

D'après l'équation (4), une régression linéaire des points correspondants aux coefficients de diffusion apparents du Cs dans UO_2 permet de déterminer l'énergie d'activation du Cs. Il s'agit de l'énergie nécessaire pour activer thermiquement la diffusion du Cs dans UO_2.

$$D = D_0 \, e^{-\frac{E_a}{KT}} \quad (38)$$

Avec D, le coefficient de diffusion (cm²/s), D_0 le facteur pré-exponentiel (cm²/s), E_a l'énergie d'activation (eV), T la température (K) et K la constante de Boltzmann (K = 8,62x10^{-5} eV/K).

En considérant le modèle qui ajuste la traine du profil TQI (où σ_i vaut 120 nm), nous avons calculé une énergie d'activation de 2,7 ± 0,2 eV dans la gamme [1300-1600] °C. Le modèle qui ne prend pas en compte la traine, c'est-à-dire avec σ_i égal à 74 nm, donne une énergie d'activation de 2,5 ± 0,3 eV. Le facteur pré-exponentiel, estimé avec ce dernier modèle, a été déterminé à (8,4 ± 5,6)x10^{-9} cm²/s.

On note que le choix du σ_i a un effet marginal sur les valeurs de D obtenues.

1.3.6 Discussion sur les résultats

Au-delà de 1200 °C, l'ajustement des profils nécessite forcément l'utilisation d'une contribution au Rp (130 nm) et d'une contribution au maximum des défauts d'implantation (~ 90 nm). Un modèle d'ajustement similaire a été utilisé par Hocking *et al.* lors de l'étude de la migration de l'iode implanté à 10^{13} I/cm² dans UO_2. Ils ont distingué trois phénomènes de migration. Le premier est la migration de l'iode dans la queue du profil. Ils ont ainsi établi que la migration de l'iode ne prenait place qu'en-dessous d'une certaine concentration seuil. Ce premier phénomène correspondrait à la gaussienne G2 qui modélise la diffusion du Cs aux basses concentrations. Ils ont également observé un décalage du profil de l'iode vers les défauts créés par l'implantation, attribué à une migration assistée par irradiation de l'iode. C'est également notre constat, particulièrement visible dans l'échantillon implanté à $2x10^{14}$ Cs/cm² où en l'absence du pic de surface nous avons clairement mis en évidence un décalage du profil de Cs vers les défauts d'implantation (dpa), à environ 95 nm. C'est le phénomène que nous avons modélisé avec la gaussienne G3. Ils mentionnent également un mécanisme de piégeage de l'iode, qui correspondrait, dans notre cas, au pic de surface de Cs que nous avons modélisé par G1. Cependant, le type de piégeage diffère de celui d'Hocking *et al.* puisque nous observons un relâchement dès la fluence de $2x10^{14}$ Cs/cm² et la formation de bulles de Cs à 10^{15} Cs/cm².

Concernant la température de 1200 °C, nous n'avons pas observé de contribution due aux défauts d'implantation après les recuits à cette température. Néanmoins, après le recuit de 12 h, nous avons observé deux pics (30 nm et 90 nm) qui sont probablement les prémices du mécanisme précédemment décrit. C'est pourquoi nous émettons l'hypothèse que l'élargissement de la gaussienne n'est pas dû au même phénomène de migration que pour les températures supérieures.

La Figure 77 présente le diagramme d'Arrhenius précédent (Figure 76) sur lequel nous avons ajouté les valeurs de D à 1200 °C. Il apparait que ces valeurs sont trop faibles pour pouvoir être ajustées sur la même droite d'Arrhenius. Cela semble confirmer que les phénomènes de migration caractérisés à 1200 °C sont différents de ceux observé au-delà de 1300 °C.

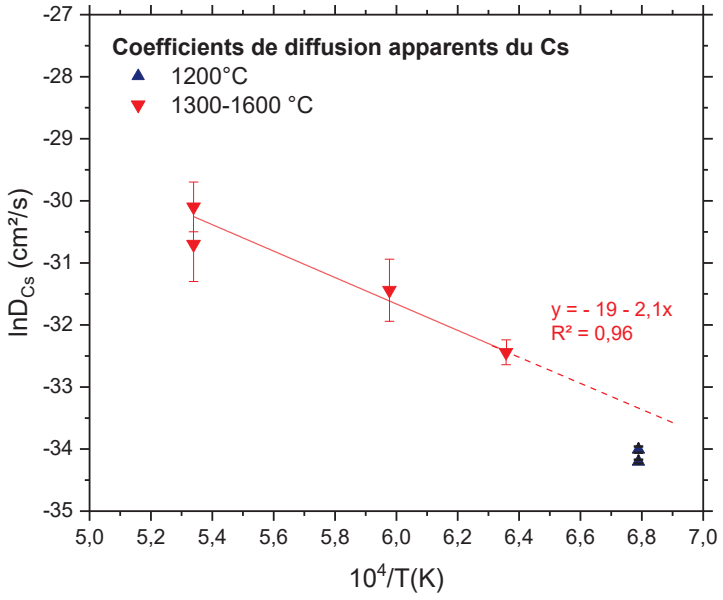

Figure 77 Diagramme d'Arrhenius des coefficients de diffusion apparents du Cs implantés à 10^{15} Cs/cm² dans UO_2 pour les températures de 1200 à 1600 °C (σ_i = 74 nm).

2. Migration du Cs assistée par irradiation dans UO_2

2.1 Evolution des profils de concentration du Cs après irradiation aux ions lourds

Notre étude sur la migration du Cs dans UO_2 comprend également un volet sur la migration du Cs assistée par irradiation. Des pastilles d'UO_2 implantées en Cs à une fluence de 10^{15} Cs/cm² ont été irradiées avec des ions lourds (iode I^{8+}) d'une énergie de 60 MeV à une fluence de 10^{15} I/cm² avec un flux moyen de $9x10^{10}$ I/cm²/s. Chaque irradiation a duré environ 4 h. Ces conditions d'irradiation sont représentatives de la création d'un PF dans le combustible. On rappelle que l'endommagement créé lors de ces irradiations est majoritairement de type électronique (cf. chapitre 2).

Ces irradiations ont été réalisées à trois températures : RT, 600 °C et 1000 °C. Ces deux dernières températures sont respectivement représentatives du bord et du centre d'une pastille de combustible en fonctionnement normal de réacteur. Les profils de concentration du Cs obtenus par SIMS après ces irradiations sont présentés sur la Figure 78.

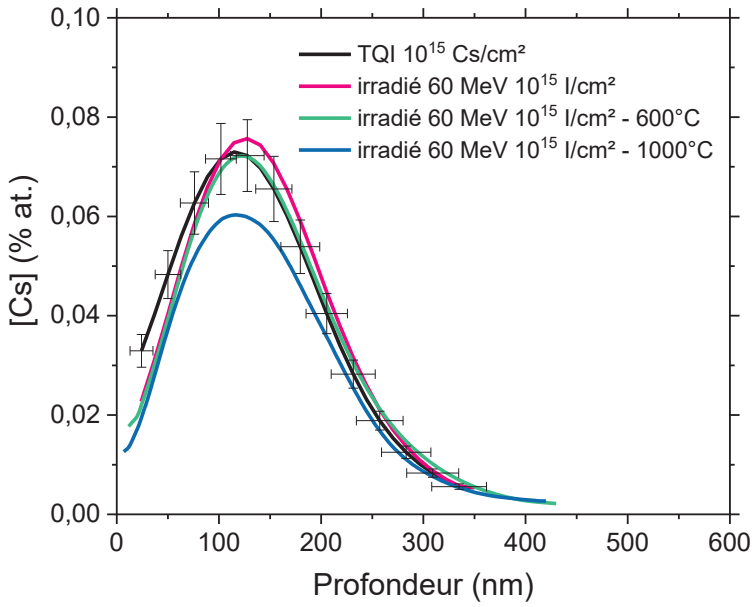

Figure 78 Profils de concentration du Cs après irradiation (I 60 MeV) à RT, 600 et 1000 °C d'UO_2 implantés en Cs à 10^{15} Cs/cm².

On observe qu'après irradiation, quelle que soit la température, la forme des profils reste identique à la référence, indiquant que le Cs n'est pas mobile pour ces conditions d'irradiation. Il est à noter que la diminution de l'aire observée sur le profil des irradiations à 1000 °C est de 20 %, donc proche de l'erreur de la mesure. Il est donc difficile de conclure sur le relâchement de Cs à cette température.

2.2 Evolution microstructurale des échantillons d'UO_2 irradiés

Afin de compléter ces résultats et caractériser l'endommagement induit par l'irradiation, les pastilles irradiées ont été analysées par spectroscopie Raman.

Les spectres Raman sont présentés sur la Figure 79. Ils ont été réalisés avec un laser vert (532 nm). Ils sont comparés au spectre d'un UO_2 vierge et à celui d'un TQI.

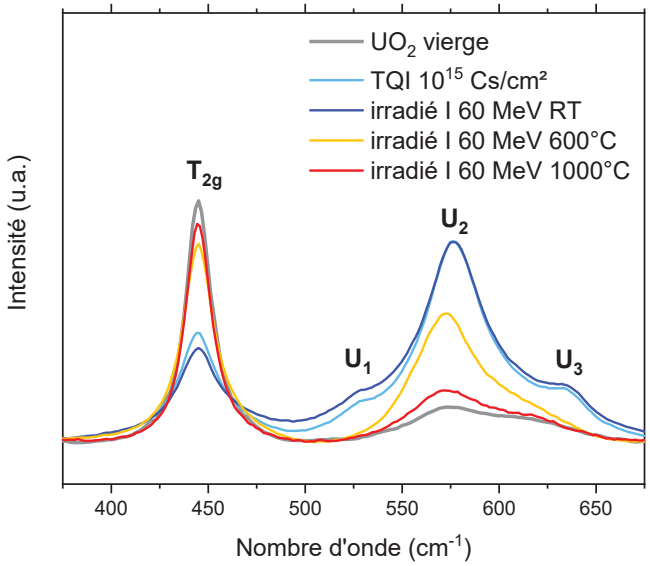

Figure 79 Spectres Raman des échantillons implantés en Cs à 10^{15} Cs/cm² puis irradiés avec des ions iode de 60 MeV à trois températures différentes : RT, 600 °C et 1000 °C.

Sur la Figure 79, on observe que la bande T_{2g} à 445 cm^{-1} et les bandes U voient leur intensité et leur élargissement varier en fonction des différentes conditions d'irradiation. Afin d'évaluer l'évolution de l'endommagement sous irradiation en fonction de la température, le rapport des aires du triplet de bandes de défaut par rapport à l'aire de la bande T_{2g} ont été calculés. Ils sont présentés dans le Tableau 23.

Tableau 23 Rapports des aires du triplet de défauts sur l'aire de la T_{2g} des spectres après irradiation.

	$U_{1,2,3}$ / T_{2g}
UO_2 vierge	0,5
TQI	3,2
Irrad. RT	3,5
Irrad. 600 °C	1,3
Irrad. 1000 °C	0,7

Le spectre de l'échantillon irradié à température ambiante est similaire à celui de l'échantillon TQI. Le rapport des aires des bandes U/T_{2g} est identique pour ces deux échantillons. Ainsi, cette comparaison nous indique que les dégâts structuraux générés par l'irradiation avec les ions iode à température ambiante sont négligeables par rapport à ceux créés lors de l'implantation de Cs.

A mesure que la température couplée aux irradiations augmente, on voit la structure de l'UO_2 se restaurer avec l'affinement de la bande T_{2g} et la diminution de l'intensité des bandes de défauts. Après l'irradiation à 1000 °C, le spectre est quasiment identique à celui de l'UO_2 vierge, montrant que la structure a été quasiment complètement restaurée comme l'indique le rapport des aires dans le Tableau 23, qui est de nouveau comparable à celui de l'UO_2 vierge. On note toutefois qu'il subsiste certainement des défauts créés par irradiation puisque le massif de défauts présente une aire plus importante que celle du spectre de l'UO_2 vierge.

Lors de l'irradiation en température il y a un phénomène de compétition entre la guérison thermique des défauts et l'endommagement induit par irradiation. L'analyse Raman a permis de mettre en évidence que les irradiations ont peu d'effet sur l'endommagement. En effet, même à température ambiante, les dommages créés par irradiation dans la microstructure sont négligeables par rapport aux défauts créés par implantation. C'est donc la température qui prévaut dans nos conditions d'irradiation : à mesure qu'elle augmente, la structure fluorine est restaurée. Il serait donc intéressant de faire des irradiations à plus fort flux et/ou fluence d'irradiation.

Néanmoins nous voyons que la restructuration du matériau n'a pas entrainé de mobilité du Cs, même à 1000 °C, ce qui est cohérent avec nos résultats sur la migration thermique du Cs à 1000 °C. A cette température nous avons pu corréler l'absence de migration thermique du Cs à la formation de bulles. Il serait donc intéressant d'effectuer une analyse par MET de l'échantillon irradié à 1000 °C. En effet, si l'irradiation n'a pas eu d'effet sur la microstructure d'UO_2, peut-être a-t-elle eu un effet sur la formation de bulles ?

3. Migration thermique du Cs dans UO_{2+x}

Notre étude s'attache également à explorer la migration du Cs en conditions représentatives des conditions accidentelles, telles que les conditions typiques d'un APRP, où les pastilles sont oxydées en UO_{2+x} à haute température. Pour cela, nous avons étudié deux effets : celui de la stœchiométrie initiale du dioxyde d'uranium et celui d'une atmosphère oxydante sur la migration du Cs dans UO_{2+x} (avec initialement x = 0 ou 0,03).

3.1 Evolution des profils de concentration du Cs dans UO_{2+x}

Afin d'étudier l'effet de la stœchiométrie initiale, des pastilles d'UO_2 ont été oxydées en UO_{2+x} (x = 0,03) à une pO_2 de 10^{-6} atm sous atmosphère humide H_2O/Ar et implantées en Cs à une fluence de 10^{15} Cs/cm². L'influence de la température sur la migration du Cs dans $UO_{2,03}$ a été étudiée en effectuant des recuits à deux températures différentes : 1400 °C et 1600 °C pendant 4 heures sous atmosphère oxydante (Ar + 1 ppm d'O_2), qui est une atmosphère sèche (on parlera donc d'argon sec) correspondant à une pO_2 de 10^{-6} atm. La pression partielle d'oxygène est donc identique à celle des recuits d'oxydation, assurant que la stœchiométrie des pastilles ne varie pas dans la zone implantée lors de ces recuits. Les profils de concentration du Cs dans $UO_{2,03}$ sont présentés sur la Figure 80(a).

Ils sont comparés aux profils de la Figure 80(b), provenant des pastilles d'UO_2 stœchiométriques, implantées en Cs à la même fluence et qui ont subi deux types de recuit oxydant différents : l'un à 1600 °C pendant 4 h sous atmosphère d'Ar sec et l'autre à 950 °C pendant 6 h sous atmosphère humide H_2O/Ar. Dans les deux cas, la pression partielle d'oxygène est de 10^{-6} atm lors de ces recuits, ils sont donc comparables. La stœchiométrie des pastilles d'UO_2 après ces deux recuits a été déterminée par la mesure du gain de masse à $UO_{2,01}$.

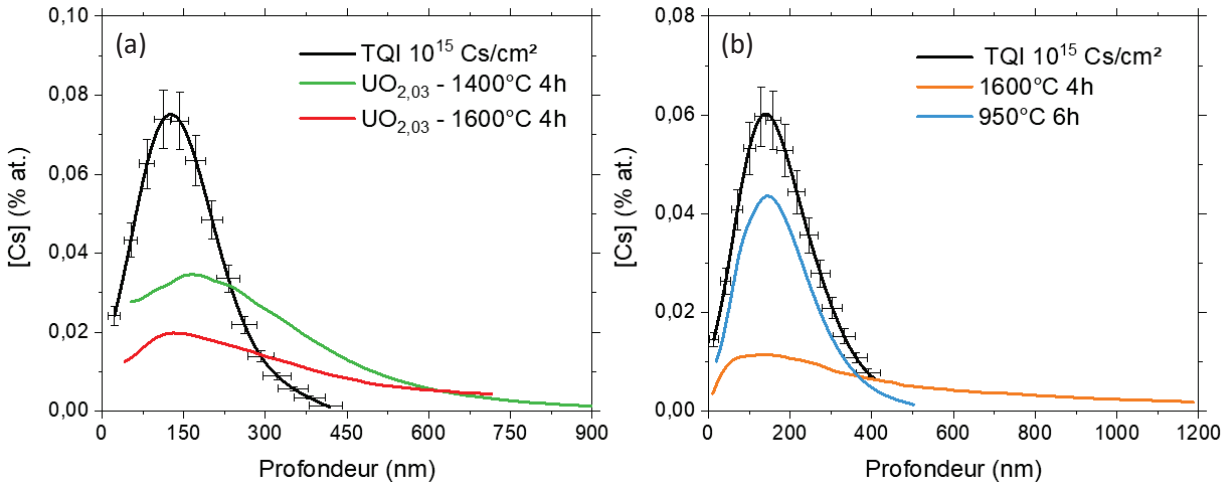

Figure 80 Profils de concentration du Cs après recuits sous atmosphère oxydante (à une pO_2 de 10^{-6} atm) . En (a) dans $UO_{2,03}$ et en (b) dans UO_2.

Sur la Figure 80(a), on observe que les profils du Cs dans $UO_{2,03}$ après recuits à 1400 et 1600 °C s'élargissent en profondeur au-delà du maximum de concentration, proche du Rp initial du Cs. Il n'y a pas de pic de Cs vers la surface. A 1400 °C, du Cs a été détecté jusqu'à une profondeur de 900 nm. L'analyse SIMS de l'échantillon recuit à 1600 °C a été arrêtée de manière prématurée, mais il y a encore

une concentration non négligeable de Cs à 700 nm de profondeur, où le profil s'arrête. Un relâchement de Cs de 29 % a été mesuré à 1600 °C alors qu'il n'y a pas de relâchement à 1400 °C. Il y a donc un effet notable de la température sur la diffusion et le relâchement du Cs.

Si l'on s'intéresse à présent aux UO_2 recuits sous atmosphère oxydante, dont les profils sont présentés sur la Figure 80(b), le profil du Cs obtenu après recuit oxydant à 950 °C présente une allure similaire à la référence mais avec une aire plus faible, correspondant à un relâchement de 29 %. Pour comparaison dans $UO_{2,03}$, nous n'avons observé un relâchement de Cs qu'à 1600 °C.

Après recuit à 1600 °C, on remarque que le profil de concentration de Cs dans UO_2 a une allure similaire à celle observée dans $UO_{2,03}$ et que le Cs est présent jusqu'à 1200 nm de profondeur. Nous avons mesuré un relâchement de Cs de 59 %, donc supérieur à celui mesuré dans $UO_{2,03}$.

Nous mettons donc en évidence un effet de la stœchiométrie initiale des pastilles sur le comportement du Cs en conditions oxydantes.

Effet d'une fluence cinq fois plus faible sur la migration du Cs sous atmosphère oxydante

Des échantillons d'UO_2 implantés en Cs à une fluence de $2x10^{14}$ Cs/cm² ont également été recuits sous atmosphère oxydante dans les mêmes conditions. Les profils de concentration du Cs issus de ces échantillons sont présentés sur la Figure 81.

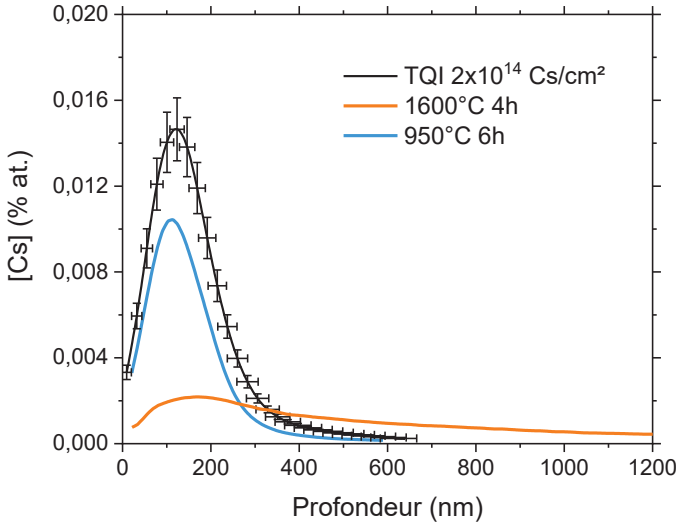

Figure 81 Profils de concentration du Cs provenant d'UO_2 implantés à $2x10^{14}$ Cs/cm² recuits sous atmosphère oxydante.

L'évolution des profils de concentration du Cs à $2x10^{14}$ Cs/cm² est similaire à celle obtenue à 10^{15} Cs/cm². A 950 °C, le relâchement de Cs est du même ordre de grandeur (37 %). A 1600 °C, le profil présente un fort élargissement en profondeur et du Cs a été détecté jusqu'à 2 µm de profondeur. De plus, un relâchement de Cs de 47 % a été mesuré.

Le comportement migratoire du Cs dans UO_2 sous atmosphère oxydante ne semble donc pas dépendre de la fluence d'implantation du Cs.

3.2 Caractérisations microstructurales des UO_{2+x} par spectroscopie Raman

Nous nous sommes intéressés aux effets de l'oxydation sur les pastilles avant et après implantation.

3.2.1 Evolution des spectres Raman lors des recuits d'oxydation

Les échantillons précédents ont été caractérisés par spectroscopie Raman (laser vert, 532 nm). Les spectres sont présentés sur la Figure 82. Ils sont comparés au spectre d'un UO_{2+x} vierge et aux spectres des UOx TQI.

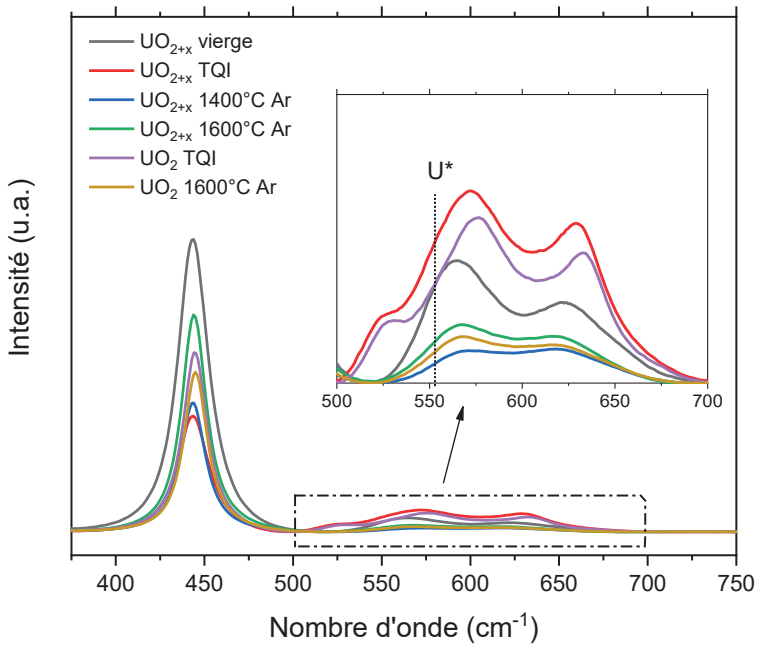

Figure 82 Spectres Raman des pastilles implantées à 10^{15} Cs/cm² recuites sous atmosphère oxydante. Un zoom a été fait dans la région du massif de défaut pour mettre en exergue leurs évolutions.

Sur le spectre de l'UO_{2+x} vierge, nous observons la bande T_{2g}, ainsi qu'un massif de bandes de défauts entre 525 et 700 cm^{-1}. Il s'agit des bandes U*, U_2 et U_3, centrées à respectivement 555, 565 et 623 cm^{-1}. Comme nous l'avons expliqué précédemment, les bandes U_2 et U_3 sont respectivement caractéristiques d'un mode LO autorisé par le désordre et d'une sur-stœchiométrie d'oxygène. L'origine de la bande U* n'est pas claire, elle est souvent associée aux joints de grain mais elle est également présente sur les spectres Raman d'UO_2 sur-stœchiométrique (Guimbretière *et al.*, 2012; Elorrieta *et al.*, 2016).

Les spectres de l'UO_{2+x} et de l'UO_2 TQI ont une allure similaire avec l'apparition de la bande U_1 à 525 cm^{-1} liée à l'implantation.

Après recuits sous atmosphère oxydante, l'intensité de la bande T_{2g} augmente, la bande U_1 disparait et l'intensité des bandes de défauts diminue, indiquant la restructuration de la matrice et la guérison des défauts.

3.2.2 Evolution de la microstructure d'UO_2 et d'UO_{2+x} sous recuit oxydant

Des cartographies Raman couvrant plusieurs grains ont été réalisées sur les échantillons d'UO_2 et d'UO_{2+x} vierge, puis après implantation et recuit sous atmosphère oxydante. Chaque point d'une cartographie correspond à un spectre Raman. Il est ainsi possible d'obtenir des informations spatiales sur l'intensité et la largeur des bandes Raman.

Evolution de la microstructure d'UO_2

La Figure 83 présente les cartographies d'un échantillon d'UO_2 vierge stœchiométrique : la largeur de la bande T_{2g} et l'intensité des bandes U_2 et U_3. Il faut noter que nous n'avons pas détecté la présence de la bande U*, contrairement à Maslova *et al.* qui l'avaient mis en évidence sur certains joints de grains dans un échantillon comparable (Maslova *et al.*, 2017).

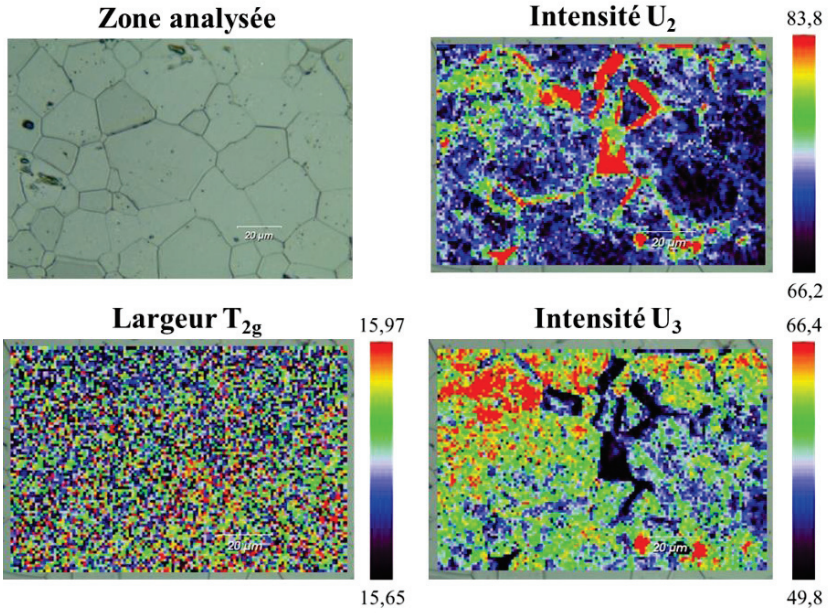

Figure 83 Cartographies Raman d'un UO_2 vierge.

Nous observons que la largeur de la bande T_{2g} est homogène sur tout l'échantillon. Sa valeur moyenne est de 15,7 cm^{-1}. On remarque que la bande U_2 est plus intense dans certains joints de grains alors que la bande U_3 est plus intense dans les grains.

Les cartographies de la Figure 84 ont été obtenues sur un UO_2 implanté en Cs à $2x10^{14}$ Cs/cm² puis recuit à 950 °C pendant 6 h sous argon humide à une pO_2 de 10^{-6} atm. La stœchiométrie finale est $UO_{2,01}$. Nous avons détecté dans cet échantillon, la présence des bandes U*, U_2 et U_3 respectivement à 555, 575 et 620 cm^{-1}.

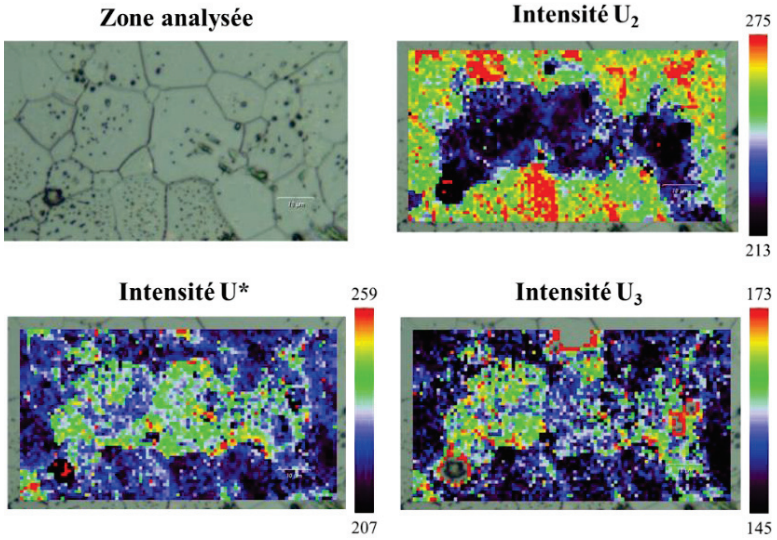

Figure 84 Cartographies Raman d'un échantillon d'UO_2 implanté en Cs à une fluence de $2x10^{14}$ Cs/cm² puis recuit à 950 °C pendant 6 h sous atmosphère oxydante (Ar humide).

Dans cet échantillon, le recuit a entrainé une augmentation de la largeur de la bande T_{2g} par rapport à l'UO_2 stœchiométrique (16,8 cm^{-1}), signe de l'oxydation du matériau. Néanmoins, la valeur obtenue est très inférieure à celle correspondant à l'oxyde U_4O_9 (d'environ 40 cm^{-1}) ce qui montre l'absence de formation de cet oxyde.

On observe que l'intensité des bandes U_2 et U_3 varie en fonction des grains mais est homogène au sein de chaque grain. La bande U* est principalement détectée dans les grains même si elle apparait un peu plus intense sur certains joints de grains.

La Figure 85 présente un échantillon similaire au précédent sauf que le recuit d'oxydation a été effectué à 1600 °C sous Ar sec, la stœchiométrie finale de cet échantillon est de 2,01. La largeur de la T_{2g}, homogène sur tout l'échantillon, est comprise entre 15,6 et 16,2 cm^{-1}. Nous observons les mêmes bandes U que précédemment mais leur répartition est différente. Dans ce cas, on observe clairement que la bande U* est plus intense aux joints de grains qu'à l'intérieur des grains.

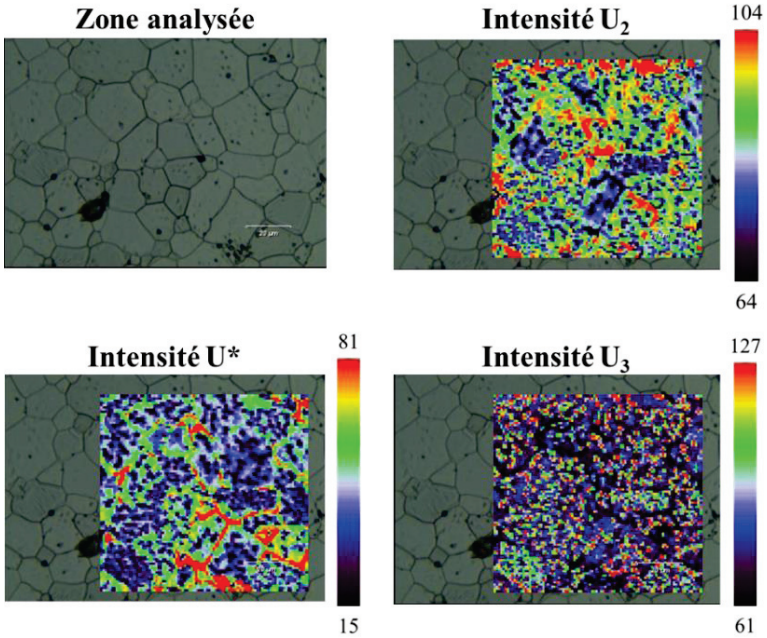

Figure 85 Cartographies Raman d'un échantillon d'UO_2 implanté en Cs à une fluence de 10^{15} Cs/cm² puis recuit à 1600 °C pendant 4 h sous atmosphère oxydante.

Nous mettons donc en évidence l'influence des conditions de recuit oxydant (température et type d'atmosphère) sur la microstructure des UO_{2+x} obtenue à stœchiométrie équivalente.

Evolution de la microstructure d'UO_{2+x} sous recuit oxydant

Nous avons analysé un échantillon d'UO_{2+x} vierge, obtenu par recuit à 950 °C sous Ar humide, dont la déviation stœchiométrique est de x = 0,03. Les cartographies Raman sont présentées sur la Figure 86. Comme précédemment, nous avons détecté les bandes T_{2g}, U*, U_2 et U_3.

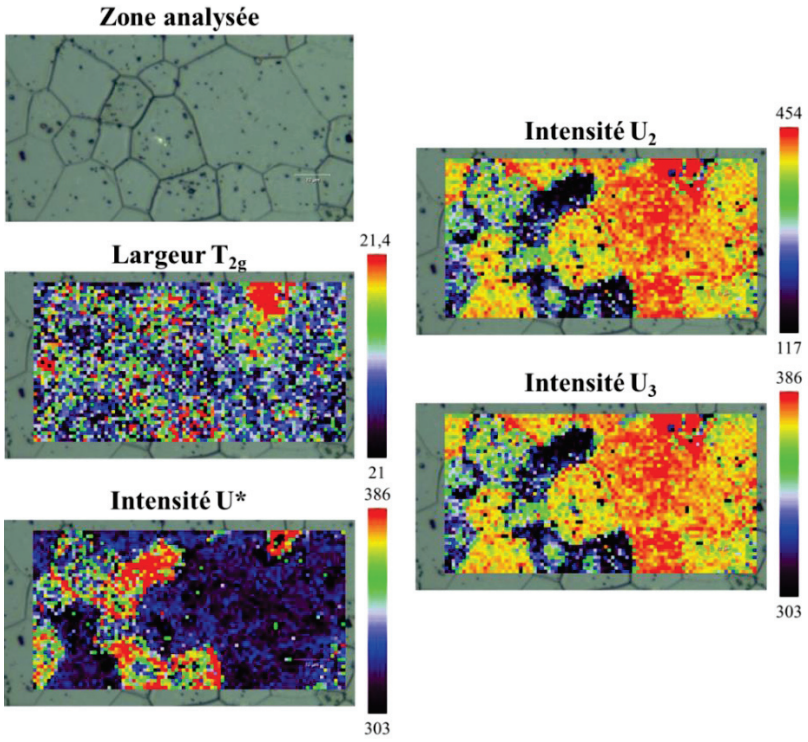

Figure 86 Cartographies Raman d'un échantillon d'$UO_{2,03}$ vierge.

Il est à noter que le spot rouge en haut à droite de la cartographie « largeur T_{2g} » correspond à une impureté qui s'est déposée sur l'échantillon lors de l'analyse.

La largeur de la bande T_{2g} est homogène sur l'ensemble de la cartographie. Sa valeur (21,2 cm^{-1}) est légèrement supérieure à celle d'un UO_2 stœchiométrique vierge (environ 15 cm^{-1}) mais très loin de celle d'U_4O_9 (environ 40). Cela confirme qu'il n'y a pas eu formation d'U_4O_9 dans cet échantillon.

La bande U* est principalement détectée dans les grains et son intensité varie selon les grains. Nous avions fait le même type d'observation sur l'échantillon d'UO_2 recuit à 950 °C sous atmosphère Ar humide (cf. Figure 84).

La Figure 87 présente les cartographies Raman réalisées sur l'échantillon d'$UO_{2,03}$ implanté en Cs à 10^{15} Cs/cm² puis recuit à 1600 °C sous Ar sec ($pO_2 = 10^{-6}$ atm).

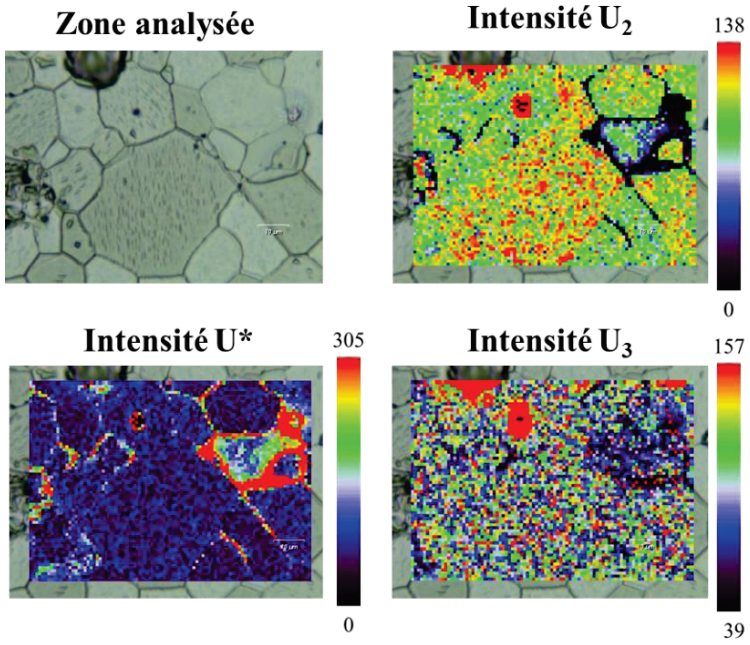

Figure 87 Cartographies Raman d'un échantillon d'$UO_{2,03}$ implanté en Cs à une fluence de 10^{15} Cs/cm² puis recuit à 1600 °C pendant 4 h sous atmosphère oxydante.

Dans cet échantillon la largeur de la bande T_{2g} n'a pas évolué lors des recuits, elle est toujours égale à 21,2 cm^{-1}. En revanche, on observe une forte différence sur le comportement de la bande U* qui se révèle seulement aux joints de grains. La même observation avait été faite sur l'échantillon d'UO_2 après recuit à 1600 °C sous Ar sec.

Pour conclure, ces analyses microstructurales ont permis de mettre en évidence plusieurs observations notables.

- Nos traitements d'oxydation n'entrainent pas de formation d'U_4O_9.

- Sur tous les échantillons ayant subi un recuit oxydant, nous avons détecté la bande U en plus des bandes U_2 et U_3. La localisation de la bande U* dépend du traitement oxydant : elle est principalement aux joints de grains après des recuits à haute température (1400-1600 °C) sous atmosphère sèche alors qu'elle est dans les grains après recuit à 950 °C sous atmosphère humide. Cela signifie que la nature du traitement d'oxydation influe sur la microstructure finale d'UO_{2+x} indépendamment de la stœchiométrie atteinte (jusqu'à x =0,03).*

- Nous avons observé deux types de comportement du Cs selon le type de recuit : un relâchement d'environ 33 % après recuit à 950 °C sous atmosphère humide et une diffusion à forte profondeur après les recuits à 1400 et 1600 °C sous atmosphère sèche. Il est difficile de savoir si ces deux types de comportement sont uniquement liés à la différence de température ou si les différences de microstructure mises en évidence dans les échantillons oxydés ont un impact également. Des expériences complémentaires seront mises en œuvre pour étudier ces effets.

3.3 Extraction des coefficients de diffusion apparents du Cs dans UO_{2+x}

3.3.1 UO_2 après recuit oxydant à 950 °C

Pour rappel, après recuit à 950 °C pendant 6 h sous atmosphère humide (Ar/H_2O) des échantillons d'UO_2 implantés en Cs, à 10^{15} et à $2x10^{14}$ Cs/cm², nous avions observé un relâchement de Cs.

Les profils de concentration du Cs après recuit ont été ajustés avec une seule gaussienne comme le montre la Figure 88.

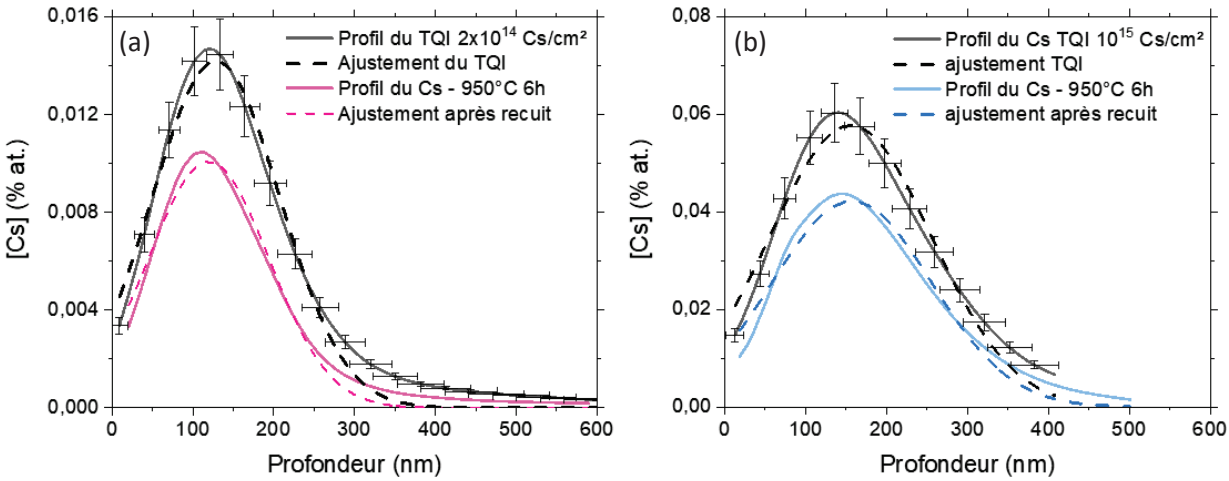

Figure 88 Ajustements des profils de concentration du Cs après recuits à 950 °C sous atmosphère Ar humide pendant 6 h, en (a) à $2x10^{14}$ Cs/cm² et en (b) à 10^{15} Cs/cm².

Les paramètres des gaussiennes obtenus pour les profils des TQI et ceux après recuits sont présentés dans le Tableau 24.

Tableau 24 Paramètres des gaussiennes d'ajustement des échantillons recuits à 950 °C sous atmosphère Ar humide pendant 6 heures.

Fluence (Cs/cm²)	Traitement	Paramètres des gaussiennes d'ajustement		
		x_c (nm)	σ (nm)	A (u.a.)
$2x10^{14}$	TQI	129	79	2,8
	950 °C 6 h	120	75	1,9
10^{15}	TQI	156	100	14,4
	950 °C 6 h	157	99	10,4

Les recuits n'induisent pas de modification de la position du maximum ni de l'écart-type des distributions. Cela signifie que le relâchement de Cs quantifié par la diminution de l'aire des gaussiennes après recuit est le résultat d'une volatilisation.

Dans ces conditions de recuit, et pour les deux fluences de 10^{15} et $2x10^{14}$ Cs/cm², nous avons calculé un coefficient de diffusion apparent du Cs aux limites, à partir de l'équation (36), qui est de $5x10^{-16}$ cm²/s.

3.3.2 UO_2 et UO_{2+x} après recuit oxydant à 1400 et 1600 °C

Dans UO_2 et $UO_{2,03}$, recuits à haute température et sous atmosphère oxydante (Ar sec), nous avions observé une diffusion importante de Cs en profondeur.

Comparativement au recuit dans UO_2 sous atmosphère réductrice, nous n'avons pas observé d'accumulation de Cs à 50 nm de la surface. Nous avons donc ajusté les profils de concentration du Cs dans UO_{2+x} par deux gaussiennes, comme montré sur la Figure 89. Un ajustement satisfaisant des différents profils est obtenu seulement si les deux gaussiennes sont centrées à la même profondeur, au Rp du Cs.

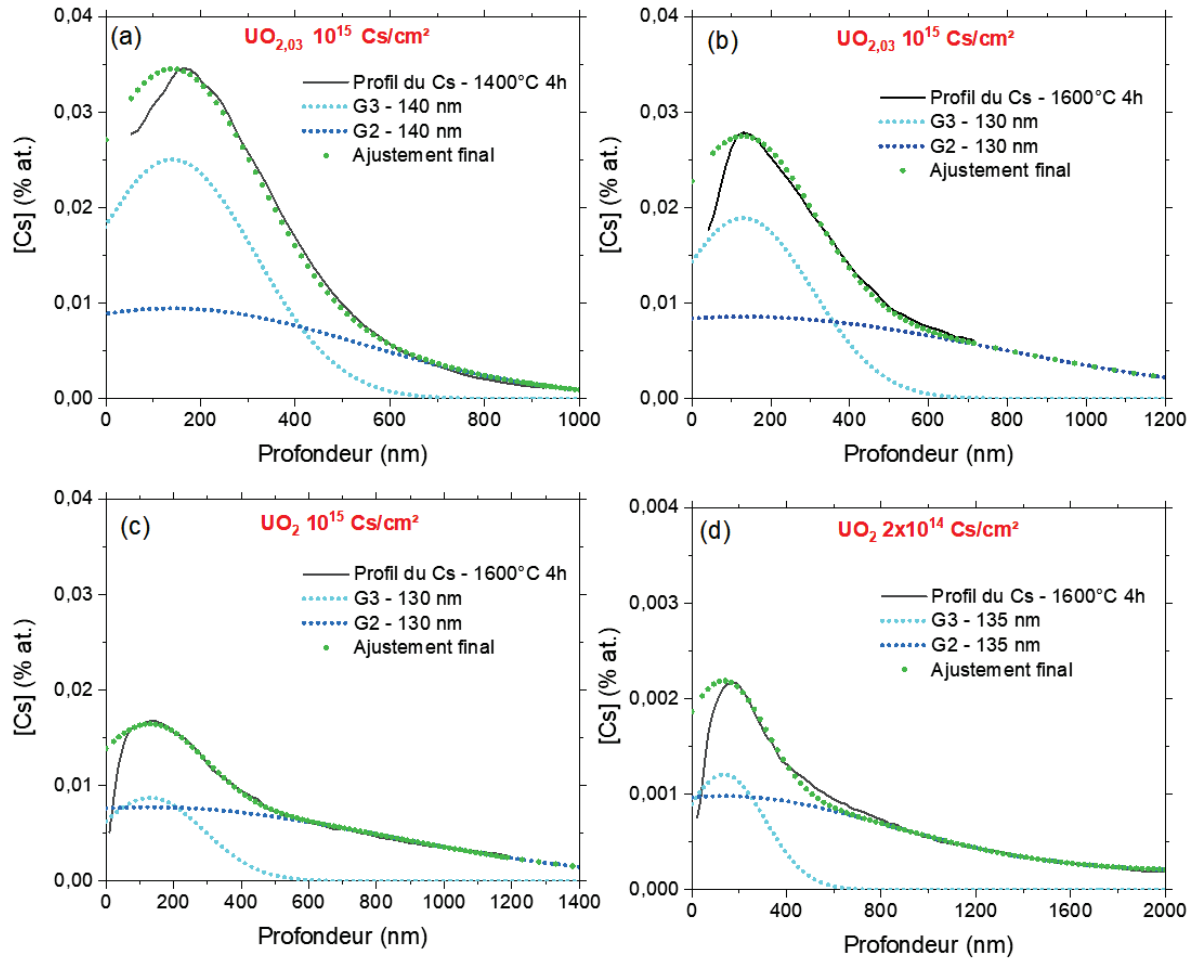

Figure 89 Ajustement des profils de concentration de Cs avec un modèle à deux gaussiennes après recuit d'un $UO_{2,03}$ à 1400 °C 4 h en (a) et 1600 °C 4 h en (b). En (c) et en (d) après recuit à 1600 °C 4 h d'un UO_2 implanté à respectivement 10^{15} Cs/cm² et $2x10^{14}$ Cs/cm².

Comme dans le traitement des profils de Cs dans UO_2, la seconde gaussienne (G2), représente la diffusion atomique du Cs en profondeur. C'est donc l'écart-type de cette gaussienne que nous avons utilisé pour calculer les coefficients de diffusion apparents du Cs. Dans UO_2, la gaussienne G3 était identifiée comme du Cs immobilisé dans les défauts d'implantation, elle était donc centrée vers 80 nm (au maximum de dpa calculé par SRIM). Dans UO_{2+x}, cette gaussienne est centrée au Rp du Cs. Cette différence est probablement liée à la présence des interstitiels oxygène, répartis sur l'ensemble du profil de Cs. Ce dernier pourrait donc s'immobiliser dans les défauts créés par l'oxydation.

Les coefficients de diffusion apparents du Cs dans UO_{2+x} sont récapitulés dans le Tableau 25. On rappelle que les incertitudes sont déterminées en prenant la borne minimale et la borne maximale de l'écart-type final qu'il est possible d'utiliser pour ajuster les profils (cf. Figure 75 partie 1.3.5).

Tableau 25 Coefficients de diffusion apparents du Cs dans UO_{2+x}.

Stœchiométrie initiale	Fluence (Cs/cm^2)	T (°C)	Durée	D ($x10^{-13}$ cm^2/s)
$UO_{2,03}$	10^{15}	1400	4h	0,4 ± 0,1
		1600	4h	1,4 ± 0,5
UO_2 → $UO_{2,01}$	10^{15}	950	6h	< $5x10^{-3}$
		1600	4h	2 ± 0,4
	$2x10^{14}$	950	6h	< $5x10^{-3}$
		1600	4h	1,9 ± 0,8

Le Tableau 24 met en évidence que la stœchiométrie initiale de UO_2, la stœchiométrie finale de UO_{2+x} et la fluence de Cs implanté n'ont pas d'impact significatif sur les valeurs des D_{app} à 1600 °C. Pour rappel, le D_{app} du Cs dans UO_2 atmosphère réductrice était de $1,9x10^{-14}$ cm^2/s à 1400 °C et $6x10^{-14}$ cm^2/s à 1600 °C. La présence d'oxygène accélère la diffusion du Cs.

Les coefficients de diffusion apparents du Cs dans UO_{2+x} sont comparés à ceux dans UO_2 sur le diagramme d'Arrhenius présenté sur la Figure 90.

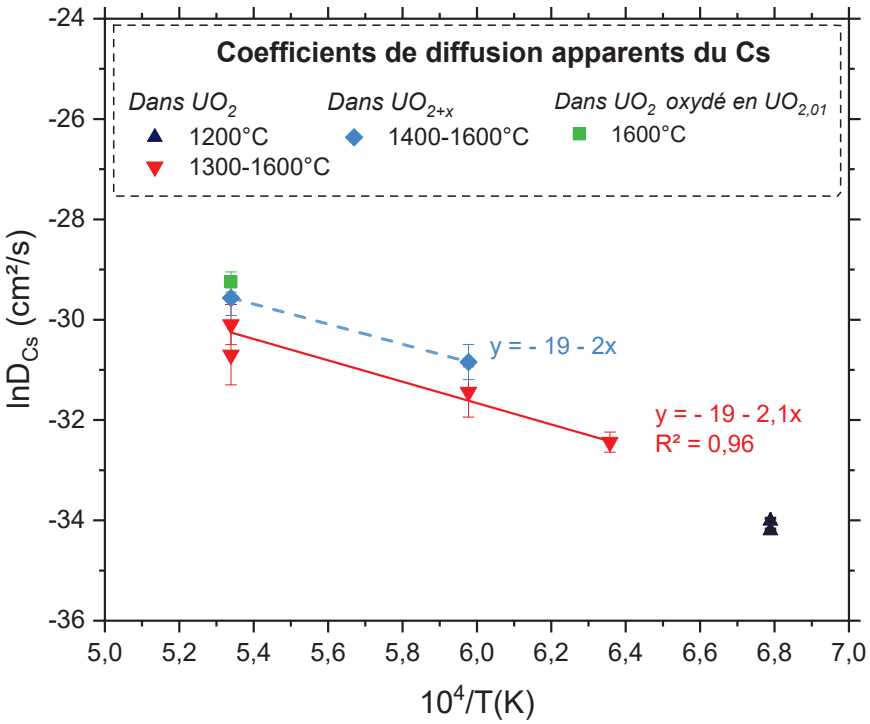

Figure 90 Diagramme d'Arrhenius des coefficients de diffusion apparents du Cs dans UO_2 et UO_{2+x} implanté à 10^{15} Cs/cm^2.

Nous avons estimé à 2,3 eV l'énergie d'activation de la diffusion du Cs dans UO_{2+x} à partir des points obtenus à 1400 °C et à 1600 °C. Elle est donc du même ordre de grandeur que celle obtenue dans UO_2 (2,5 ± 0,3 eV).

4. Conclusion

Nous avons effectué une étude paramétrique de la migration du Cs dans le dioxyde d'uranium. Les différents paramètres étudiés sont la température, l'effet de fortes excitations électroniques par irradiation aux ions lourds et la nature de l'atmosphère de recuit réductrice ou oxydante.

Dans UO_2 stœchiométrique implanté à 10^{15} Cs/cm² et recuit sous atmosphère réductrice, le Cs se comporte différemment selon la température.

Après un recuit de 4 h à 1000 °C, nous n'avons pas observé la migration de cet élément. Néanmoins, les études MET montrent la formation de bulles de Cs réparties uniformément au moins jusqu'à 60 nm.

De 1300 à 1600 °C, la mobilité du Cs est fortement accrue avec notamment une accumulation à la surface et une diffusion en profondeur. A 1400 et 1600 °C, ces phénomènes conduisent à un relâchement de Cs compris entre 35 et 48 %. Nous avons montré que l'accumulation de Cs à 50 nm de la surface est liée à la présence de bulles à cette profondeur. Ces observations nous ont permis de proposer un modèle à trois gaussiennes pour l'ajustement des profils de distribution du Cs après recuit. La première gaussienne, centrée à 50 nm, modélise le piégeage du Cs sous forme de bulles, la seconde centrée au Rp du Cs, modélise la diffusion atomique du Cs et la troisième, centrée à environ 80 nm, correspond au maximum de dpa créés par l'implantation. L'énergie d'activation de la diffusion du Cs ainsi obtenue est de 2,5 eV.

Le comportement du Cs à 1200 °C est particulier. Après 4 h de recuit nous observons un élargissement global du profil de concentration, couplé, après 12 h de recuit, à l'apparition de deux maxima de concentration, respectivement à la surface et à 80 nm. L'ajustement a été effectué avec une seule gaussienne et la valeur du D_{app} obtenue laisse penser que les phénomènes de migration à 1200 °C sont différents de ceux observés aux températures supérieures. Les analyses MET mises en œuvre prochainement permettront de déterminer si ce comportement est lié à la formation de bulles comme à 1000 °C.

Nous avons mis en évidence un effet de la fluence sur les pourcentages de Cs relâchés lors de recuits à 1600 °C. De plus, à faible fluence ($2x10^{14}$ Cs/cm²) nous n'avons pas observé d'accumulation de Cs à la surface. Néanmoins, nous avons calculé des D_{app} identiques quelle que soit la fluence ce qui signifie que la diffusion atomique du Cs n'est pas impactée par la concentration initiale de cet élément. Mais il semblerait que le piégeage du Cs sous forme de bulles à 50 nm de la surface nécessite une concentration seuil.

L'utilisation d'une atmosphère oxydante (Ar sec) pour le recuit d'UO_2 stœchiométrique à 1600 °C entraine un relâchement de Cs plus important que sous atmosphère réductrice. Aucune accumulation à la surface n'est mise en évidence sur les profils de concentration, mais une diffusion est observée en profondeur. Le même type de profil de concentration est obtenu sur des échantillons initialement sur-stœchiométriques. Nous proposons un modèle d'ajustement de ces profils avec deux gaussiennes centrées au Rp du Cs. Les valeurs de D_{app} obtenues sont supérieures à celles obtenues dans UO_2 alors que l'énergie d'activation est estimée à 2,3 eV, donc est du même ordre de grandeur.

Des recuits oxydants ont été effectués à 950 °C sous atmosphère humide. Dans ce cas nous n'observons qu'une volatilisation du Cs mais pas de diffusion. Les analyses Raman montrent que les deux types de recuit oxydants (1600 °C Ar sec et 950 °C Ar humide) entrainent la formation d'UO_{2+x} ayant des caractéristiques microstructurales différentes. D'autres recuits devront être effectués afin de déterminer si les différences de comportement observés du Cs sont dues uniquement à la différence de température ou si l'atmosphère de recuit joue un rôle.

Enfin, nous avons essayé de mettre en évidence l'effet de l'endommagement par excitations électroniques dans UO_2 sur la migration du Cs. Il s'avère que nos conditions expérimentales d'irradiation n'ont induit aucune mobilité du Cs.

Une analyse plus détaillée des mécanismes impliqués sera présentée dans la discussion générale (cf. chapitre 6). A présent que le comportement migratoire du Cs dans UOx est bien connu, nous allons pouvoir nous intéresser à l'effet de la présence de Mo sur son comportement.

CHAPITRE 4 : MIGRATION DU CS DANS UOX EN PRESENCE DE MO

L'objectif de ce chapitre est d'étudier l'impact de la présence de Mo sur la migration du Cs dans UOx.

Afin d'observer d'éventuelles interactions avec le molybdène ou des modifications de son comportement migratoire en présence de celui-ci, des pastilles d'UOx ont été implantées consécutivement en Cs et en Mo à une même fluence. On appellera ces échantillons les co-implantés par souci de simplification. La fluence référence pour cette étude est 10^{15} ions/cm².

Les implantations du Cs et du Mo se faisant de manière séquentielle, on a tout d'abord vérifié si leur implantation conjointe avait un effet sur leurs profils de concentration expérimentaux respectifs par rapport à ceux calculés par SRIM.

Nous avons ensuite mené une étude similaire à celle du chapitre 3.

- Dans UO_2, nous avons étudié l'influence de la température, de la concentration initiale en éléments implantés et de l'endommagement par excitations électroniques (irradiation avec des ions I^{8+}), couplée ou non à la température, sur la migration du Cs.

- Nous avons également étudié les effets de la stœchiométrie initiale du dioxyde d'uranium et de recuits sous atmosphère oxydante sur le comportement du Cs et du Mo dans UO_{2+x} (avec x = 0 ou x = 0,01).

Afin d'interpréter l'impact de la présence de Mo sur le Cs, et réciproquement, sur leurs comportements migratoires, quelques rappels sur la migration du Mo dans UO_2 seront faits. Dans UO_{2+x} nous avons également analysé des pastilles seulement implantées en Mo, les résultats de ces analyses seront donc présentés dans ce chapitre.

1. Migration thermique du Cs dans UO_2 en présence de Mo

1.1 Evolution des profils de concentration

1.1.1 Profils de référence du Cs et du Mo co-implantés

Nous présentons d'abord les profils de concentration du Cs et du Mo provenant d'échantillons co-implantés à température ambiante à des énergies respectives de 800 et 400 keV. Les échantillons d'UO_2 ont été implantés en Cs, puis en Mo, à une fluence de 10^{15} ions/cm² chacun. Sur la Figure 91, des profils de trois différentes pastilles co-TQI, nommés ainsi pour faire la distinction avec les TQI implantés avec un seul élément, sont présentés. Ils sont comparés aux profils de concentration du Cs et du Mo calculés par SRIM.

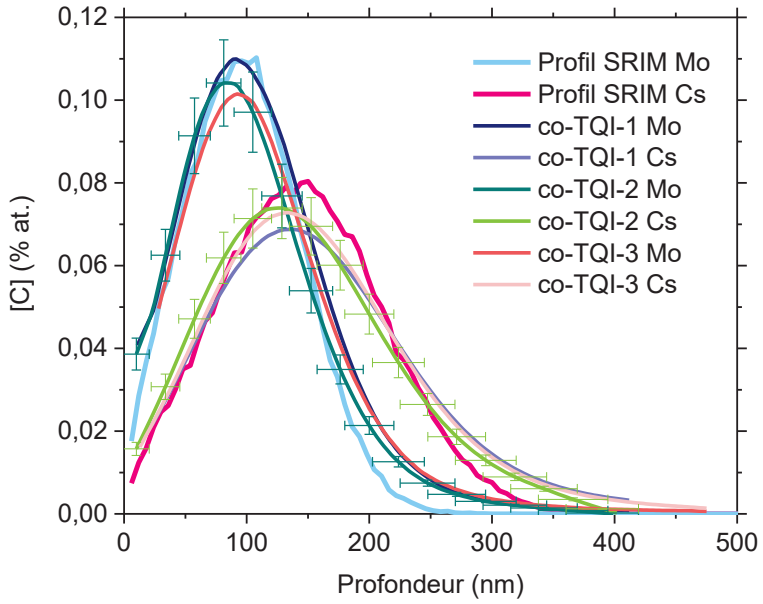

Figure 91 Comparaison des profils de concentration du Cs et du Mo de différents échantillons TQI à 10^{15} ions/cm² avec les profils calculés par SRIM.

Les profils de concentration du Cs et du Mo issus des trois co-TQI sont reproductibles entre eux bien que chaque échantillon ait été analysé lors de différentes campagnes SIMS. Ils sont également en bon accord avec les profils calculés par SRIM. Ainsi, la co-implantation, du Cs en premier, puis du Mo, ne modifie par leurs profils respectifs dans UO_2 par rapport aux prédictions du logiciel SRIM.

Etude de la séquence d'implantation

Nous nous sommes également assurés que l'implantation dans l'ordre inverse n'affecte pas non plus leurs distributions respectives. Nous avons donc étudié l'impact de la séquence d'implantation sur les profils de concentration des deux éléments. Pour cela, des échantillons ont été implantés en Cs, puis en Mo, à une fluence de 10^{15} ions/cm², et inversement. Les profils du Cs et du Mo des co-TQI, dans les deux ordres possibles, sont présentés sur la Figure 92.

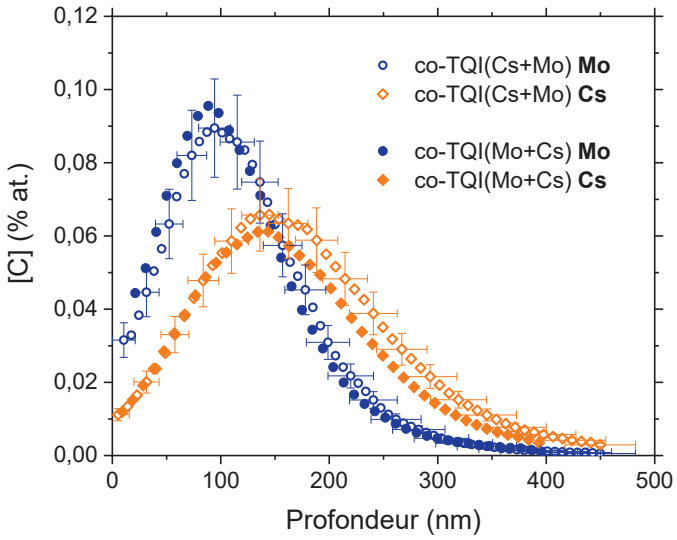

Figure 92 Comparaison des deux ordres d'implantation possibles pour la co-implantation du Cs et du Mo dans UO_2. Les profils du co-TQI-(Cs+Mo) correspondent à une implantation où le Cs est d'abord implanté, suivi du Mo, et les profils du TQI-(Mo+Cs) à la séquence inverse.

Les profils sont identiques quel que soit l'ordre choisi. On en déduit que l'ordre d'implantation n'a pas d'impact sur la distribution en profondeur du Mo et du Cs dans les UO_2 co-TQI.

1.1.2 Migration thermique du Mo dans UO_2 sous atmosphère réductrice

Pour rappel, lors de la thèse de L. Sarrasin portant sur la migration du Mo dans UO_2, des pastilles d'UO_2 implantées en Mo à une fluence de 10^{15} Mo/cm² ont été recuites à 1600 °C sous atmosphère réductrice (Ar/H_2 5 %) jusqu'à 20 heures (Sarrasin, 2018). Les conditions sont donc comparables à nos expériences. Les profils de concentration du Mo après les recuits à 1600 °C de 4 et 20 heures sont présentés sur la Figure 93.

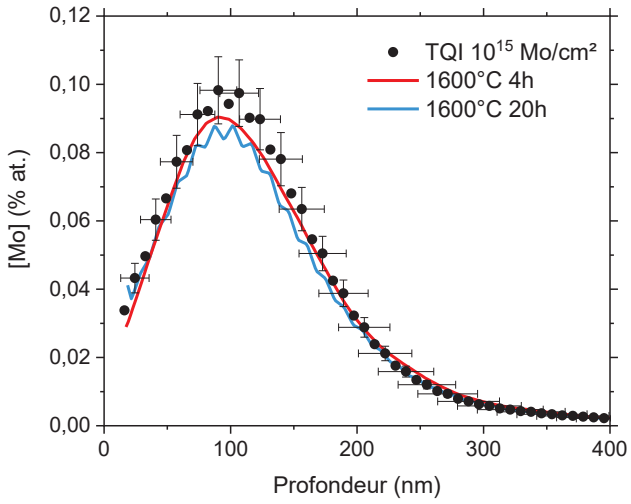

Figure 93 Profils de concentration du Mo après recuit à 1600 °C sous atmosphère réductrice pendant 4 et 20 heures (Sarrasin, 2018).

On observe que le Mo ne migre pas dans UO_2 à 1600 °C sous atmosphère réductrice car les profils de concentration du Mo sont parfaitement superposés à la référence, à l'erreur près. Les mêmes observations ont été faites dans des échantillons d'UO_2 implantés en Mo à une fluence de 10^{16} Mo/cm² (Sarrasin, 2018).

1.1.3 Effet de la température sur la migration du Cs en présence de Mo

Des pastilles co-implantées à 10^{15} ions/cm² (Cs en premier) ont été recuites à différentes températures afin d'étudier l'influence de la température sur la migration du Cs en présence de Mo. A des fins comparatives, les recuits ont été faits dans des conditions similaires à celles appliquées dans les pastilles seulement implantées en Cs. Les échantillons d'UO_2 ont été recuits sous atmosphère réductrice (Ar/H_2 5 %) pendant 4 heures à trois températures : 1000 °C, 1400 °C et 1600 °C. Les profils du Cs et du Mo correspondants sont présentés sur la Figure 94.

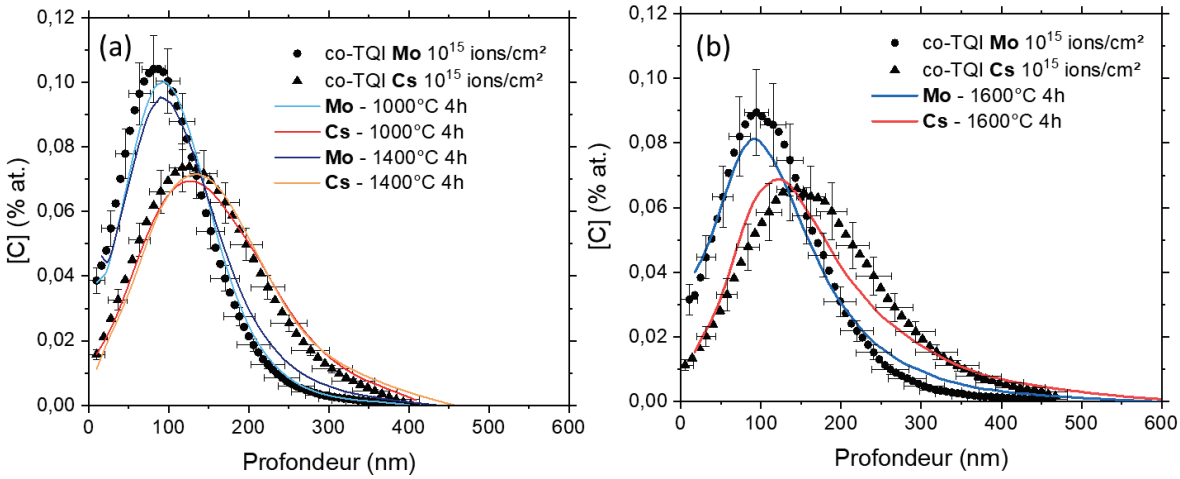

Figure 94 Profils de concentration du Cs et du Mo co-implantés après recuits de 4 heures sous atmosphère réductrice à différentes températures. En (a) pour les températures de 1000 et 1400 °C, en (b) pour 1600 °C.

Sur la Figure 94(a), on observe qu'après les recuits à 1000 et 1400 °C, les profils de concentration du Cs et du Mo sont identiques à la référence. Sur la Figure 94(b), les écarts observés entre les profils après recuit à 1600 °C et les TQI, ne semblent pas significatifs.

En conclusion, nous n'observons pas de mobilité du Mo et du Cs jusqu'à 1600 °C. Pour comparaison, nous avons observé qu'en l'absence de Mo le Cs migre à partir de 1200 °C. Nous mettons donc ici en évidence un fort effet de la présence de Mo sur le comportement du Cs.

1.1.4 Effet de la concentration initiale des co-implantés sur la migration du Cs et du Mo

Des échantillons d'UO_2 ont été co-implantés en Mo puis en Cs à une fluence de 10^{16} ions/cm² afin d'étudier l'effet de la concentration initiale en Cs et en Mo sur leur comportement migratoire. On note qu'il n'a pas été possible d'étudier de plus faible fluence dans le cas des co-implantés car le rendement d'ionisation du Mo est trop faible pour pouvoir le détecter en SIMS s'il est implanté à une fluence inférieure à 10^{15} Mo/cm².

Sur l'échantillon co-implanté à 10^{16} ions/cm², un recuit sous atmosphère réductrice pendant 4 heures a été opéré à 1600 °C. Les profils sont présentés sur la Figure 95.

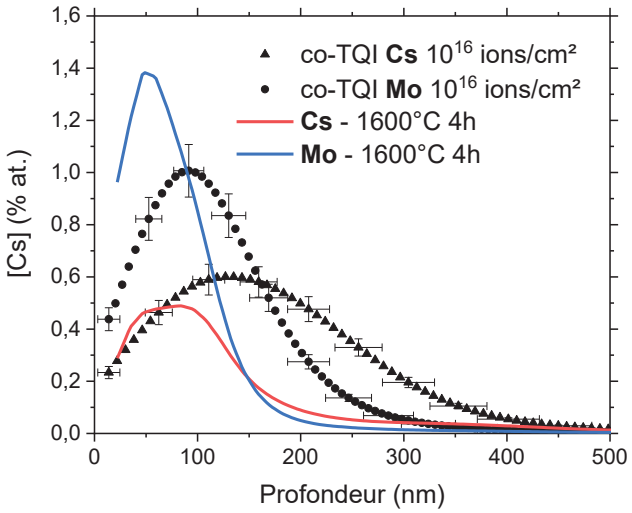

Figure 95 Profils de concentration du Cs et du Mo après recuit de 4 heures à 1600 °C sous atmosphère réductrice d'un échantillons co-implanté à 10^{16} ions/cm².

Sur cette figure, on observe que les profils de concentration du Cs et du Mo après recuit sont très différents par rapport aux profils de référence. Le Cs et le Mo ont tous deux migré vers la surface, dans les 200 premiers nm de l'échantillon. Le Mo présente un profil affiné, avec un maximum de concentration plus élevé que la référence, d'environ 1,4 %at. à 50 nm de profondeur. Il semblerait donc que le Mo se soit accumulé à cette profondeur. L'aire sous le profil du Mo reste cependant inchangée par rapport à celle du co-TQI, il n'y a donc pas de relâchement. Le profil du Cs présente également une allure particulière, le sommet semble aplati entre 40 et 100 nm, il est donc réparti de manière égale dans cette zone. L'aire sous le profil du Cs est plus faible que celle du co-TQI, ce qui correspond à un relâchement de 57 %. Le Mo et le Cs sont donc tous deux présents en surface mais il y a deux fois plus de Mo que de Cs.

On peut donc constater que le comportement de ces deux éléments est très impacté par leur fluence d'implantation puisque nous n'avions pas observé de mobilité à une fluence de 10^{15} ions/cm².

De plus, à 10^{16} ions/cm² nous mettons en évidence l'effet de la co-implantation sur la migration du Mo, ce dernier n'étant pas mobile lorsqu'il est implanté seul dans UO_2.

La Figure 96 présente la comparaison entre les profils de concentration de Cs après recuit à 1600 °C pendant 4 h, en présence ou en l'absence de Mo.

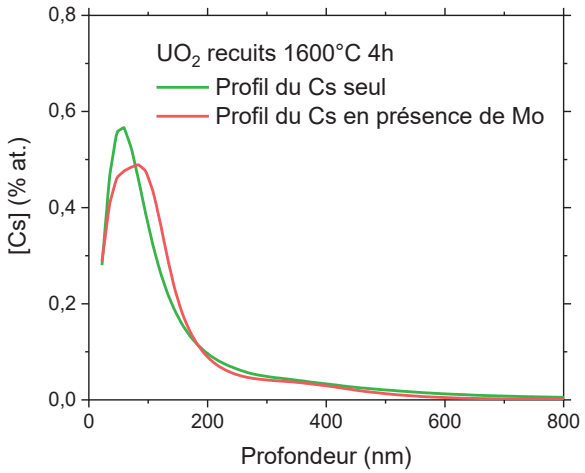

Figure 96 Profils de concentration du Cs après recuit de 4 heures à 1600 °C sous atmosphère réductrice d'un échantillon, seul et en présence de Mo co-implanté à 10^{16} ions/cm².

On observe dans les deux cas que le Cs est présent majoritairement dans les 200 premiers nm et que la diffusion en profondeur a visiblement la même ampleur. Le relâchement de Cs est aussi identique : 62 % lorsqu'il est seul et 57 % lorsqu'il est co-implanté.

Afin d'essayer de comprendre les phénomènes de migration et les interactions en jeu dans les échantillons co-implantés à 10^{16} ions/cm², nous avons effectué des caractérisations microstructurales de ces échantillons par MET.

1.2 Caractérisations microstructurales des échantillons co-implantés à 10^{16} ions/cm² par MET

Afin d'évaluer l'endommagement induit par la co-implantation, nous avons d'abord caractérisé l'échantillon d'UO_2 co-TQI en Cs à 800 keV et en Mo à 400 keV à une fluence de 10^{16} ions/cm². Nous avons ensuite caractérisé la microstructure de l'échantillon co-implanté et recuit à 1600 °C pendant 4 h sous atmosphère réductrice. Les caractérisations par MET de ces deux échantillons sont donc successivement présentées.

Caractérisation de l'échantillon co-implanté de référence

Un premier cliché MET de l'échantillon co-TQI est présenté sur la Figure 97.

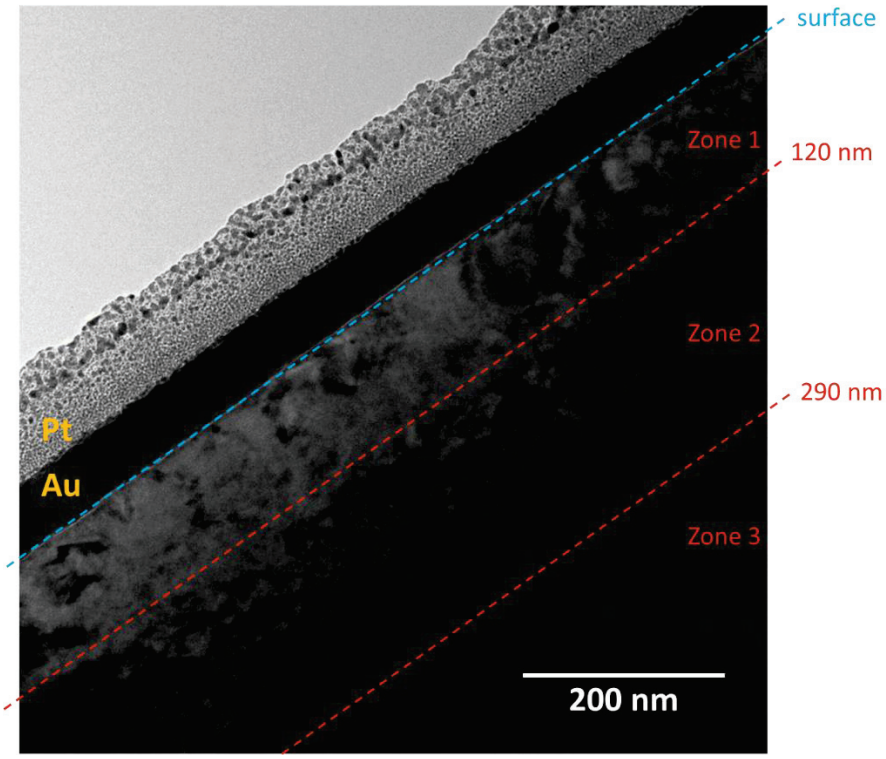

Figure 97 Cliché MET de l'échantillon d'UO_2 co-implanté en Cs et en Mo à 10^{16} ions/cm².

Sur la Figure 97, nous distinguons 3 zones depuis la surface, qui sont délimitées par des traits pointillés rouges. La zone 1, proche de la surface, montre un contraste plus clair, signifiant qu'il y a peu de défauts étendus dans cette région. Nous observons tout de même quelques lignes de dislocations de taille importante. La zone 2 est la région la plus dense en défauts étendus. Ces deux premières zones correspondent à la zone implantée. Au-delà de 290 nm, il n'y a plus de défauts. C'est la zone 3 qui correspond au bulk de l'échantillon.

Nous nous intéressons maintenant à la Figure 98 qui présente un second cliché de cet échantillon sur lequel sont superposés les profils de concentration du Cs et du Mo ainsi que les profils de défauts calculés par SRIM.

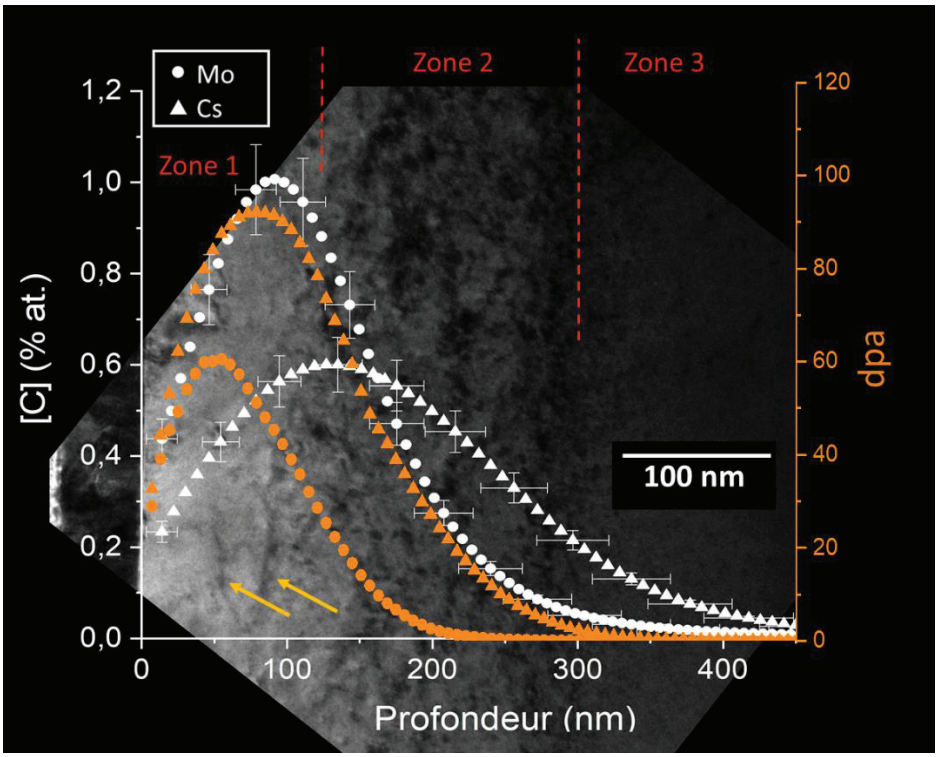

Figure 98 Cliché MET de l'échantillon d'UO_2 co-implanté en Cs et en Mo à 10^{16} ions/cm². Les profils de concentration du Cs et du Mo ont été superposés (en blanc), ainsi que les profils de défauts calculés par SRIM (en orange).

Sur ce cliché, les zones sont délimitées de la même manière que dans la figure précédente. On remarque ainsi que les profils de concentration du Cs et du Mo correspondent bien aux zones 1 et 2 et les profils de défauts (en dpa) calculés par SRIM sont corrélés à la zone 1. Les mêmes observations avaient été faites sur l'échantillon contenant seulement du Cs (cf. chapitre 3 Figure 61). Peu de défauts sont visibles au-delà de 300 nm (zone 3).

De même que dans l'échantillon seulement implanté en Cs à une fluence de 10^{16} Cs/cm², la majorité des défauts étendus sont présents entre 150 et 300 nm. Ils ont été créés suite aux cascades de collisions lors de l'implantation. Dans cette zone 2, malgré la grande densité de défauts, il est possible d'isoler des lignes de dislocations ainsi que quelques amas de défauts, qui correspondent surement à des boucles de dislocations (Onofri, 2016). Nous n'avons cependant pas pu caractériser de manière précise la présence de ces boucles.

Sur les 150 premiers nm de l'échantillon (zone 1) où l'implantation a créé le plus de défauts (de type lacunaire), on remarque quelques lignes de dislocations indiquées par les flèches sur la Figure 98. Elles ont été caractérisées en faisant un cliché haute résolution dans cette région, qui est présenté sur la Figure 99. Les lignes de dislocations font environ 40 nm de longueur. Leur densité, calculée à partir de ce cliché, est de $1{,}3 \times 10^{22}$ lignes/m³. Des lignes de même taille avaient été observées dans l'échantillon implanté en Cs à 2×10^{14} Cs/cm². Les clichés de l'échantillon implanté à 10^{16} Cs/cm² n'avaient pas permis de les mettre en évidence.

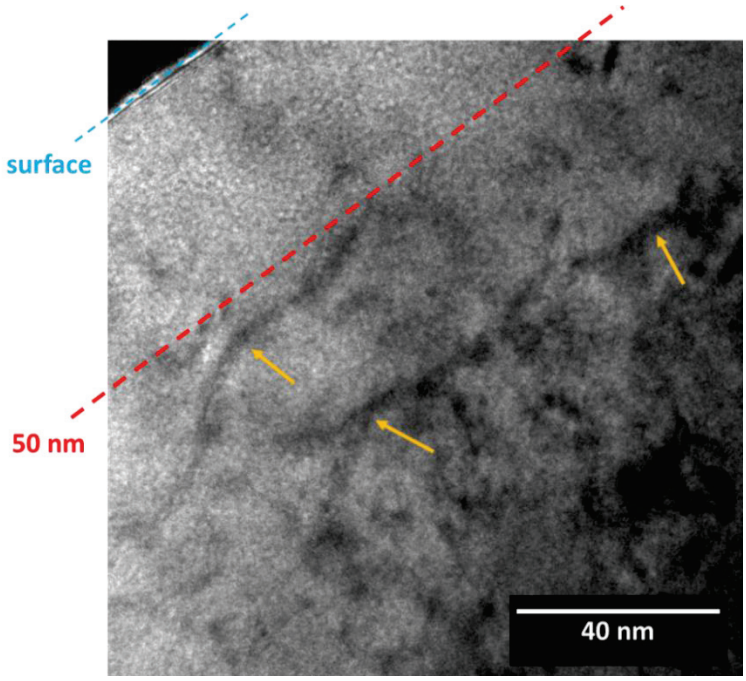

Figure 99 Cliché MET haute résolution de l'échantillon d'UO_2 co-implanté en Cs et en Mo à 10^{16} ions/cm².

Sur ce cliché, il est intéressant de noter que l'on observe également la présence d'objets clairs et sphériques dans les 50 premiers nm depuis la surface. Afin de vérifier la possible formation de bulles de Cs, nous avons effectué des clichés en sur- et sous-focalisation vers la surface, ils sont présentés sur la Figure 100.

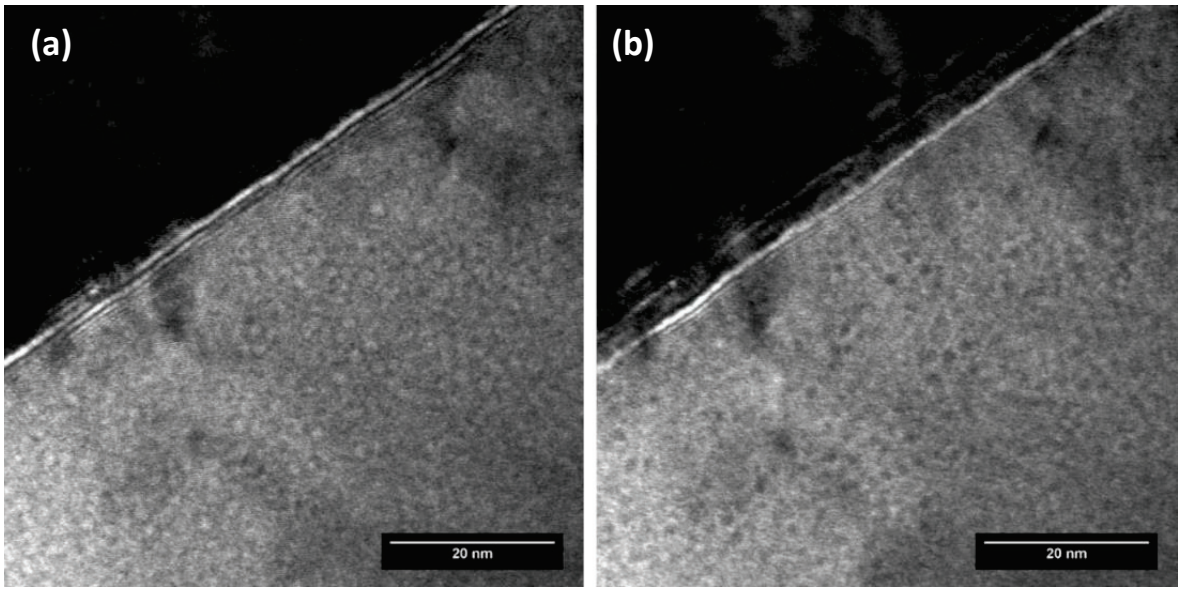

Figure 100 Clichés MET haute résolution du TQI implanté en Cs et en Mo à 10^{16} ions/cm². En (a) le cliché a été pris en sous-focalisation et en (b) en sur-focalisation.

Nous observons sur la Figure 100(a) que les objets clairs, deviennent sombres sur la Figure 100(b). Le jeu de focalisation permet donc de confirmer qu'il s'agit de bulles de Cs que l'on observe près de la surface. Ces bulles sont de taille inférieure au nanomètre, bien qu'il soit difficile d'être précis à cette échelle. D'après ce cliché, nous avons estimé la densité de bulles à $6{,}8 \times 10^{23}$ bulles/m^3.

Ce résultat est remarquable car dans les échantillons seulement implantés en Cs, nous n'avions pas observé la formation de bulles. Il est important de noter que cet échantillon a d'abord été implanté en

Mo, puis en Cs. Notre hypothèse est que les lacunes formées vers la surface lors de l'implantation en Mo ont permis la nucléation des bulles de Cs. En effet, lors des cascades de collisions, de nombreuses lacunes sont créées au cœur des cascades. Des calculs de DM montrent qu'une grande partie de ces lacunes sont directement piégées dans des amas de lacunes et peuvent former des nano-cavités, qui constituent l'amorce de la formation de bulles (Martin *et al.*, 2010).

Caractérisation de l'échantillon co-implanté après recuit à 1600 °C

Nous présentons maintenant les clichés MET de l'échantillon co-implanté en Cs et en Mo, puis recuit à 1600 °C pendant 4 h sous atmosphère réductrice.

La Figure 101 présente un cliché pris à faible grossissement. Il montre une structuration particulière des bulles de Cs, de taille plus importante que dans l'échantillon non recuit. En effet nous distinguons deux populations de bulles différentes. Une première, soulignée par l'encadré orange, répartie près de la surface dans les 100 premiers nm, et une seconde, plus en profondeur, constituée de bulles facettées de tailles plus importantes, désignées par les flèches. Cette seconde population de bulles est associée à un alignement de dislocations parallèles à la surface, située à environ 350 nm de profondeur. Cette ligne semble être ancrée par les bulles facettées. Hormis l'alignement de dislocations, nous n'observons aucun défaut sur le cliché, signifiant qu'ils ont été guéris lors du recuit. Cette observation est cohérente avec les analyses MET et Raman que nous avions effectuées dans l'échantillon implanté en Cs à 10^{15} Cs/cm² et recuit à la même température (cf. chapitre 3).

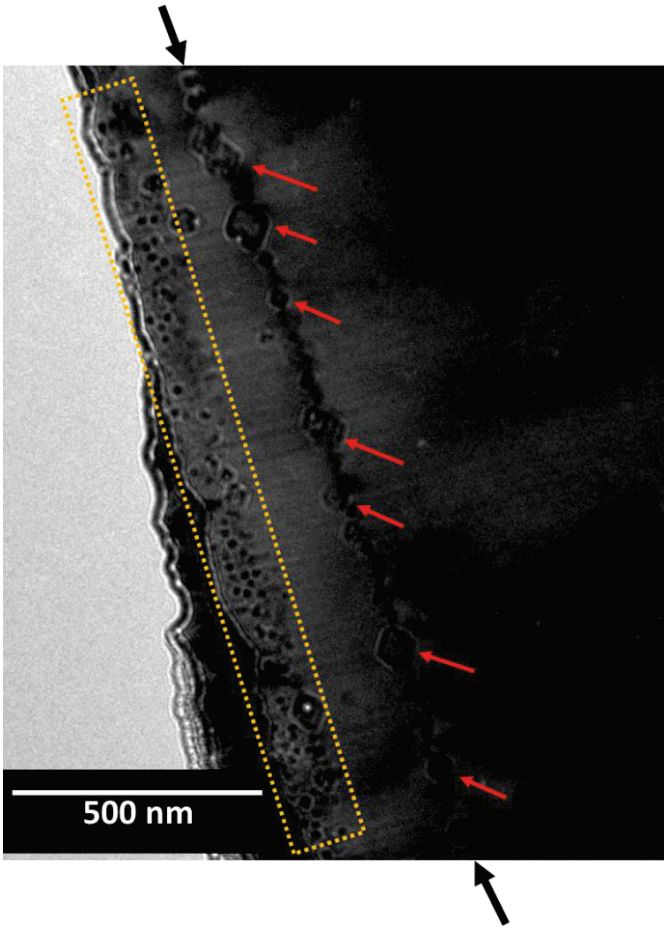

Figure 101 Cliché MET de l'échantillon co-implanté à 10^{16} ions/cm² et recuit à 1600 °C pendant 4 heures sous atmosphère réductrice.

La Figure 102 présente un cliché à plus fort grossissement où sont superposés les profils de concentrations du Cs et du Mo, ce qui permet de mettre en évidence que la distribution des bulles est

bien corrélée au profil du Cs. Ce cliché, effectué à plus fort grossissement, montre que les bulles situées sur les 150 premiers nm sont facettées. On distingue également des cercles sombres, de taille variable, associés aux bulles de Cs. Une analyse haute résolution de ces objets a permis de mettre en évidence qu'il s'agit de précipités métalliques de Mo, reconnaissables par les franges de Moiré visibles sur la Figure 103. La taille des précipités est comprise de quelques nm jusqu'à environ 30 nm. Dans cette zone de surface, le Cs et le Mo s'associent donc sous forme de paires bulles-précipités (aussi appelées paires bulles-particules). Ce résultat est en accord avec celui de Sarrasin *et al.* qui avaient montré que le Mo a un degré d'oxydation zéro dans UO_2 après implantation et après recuit sous atmosphère réductrice (Sarrasin *et al.*, 2019).

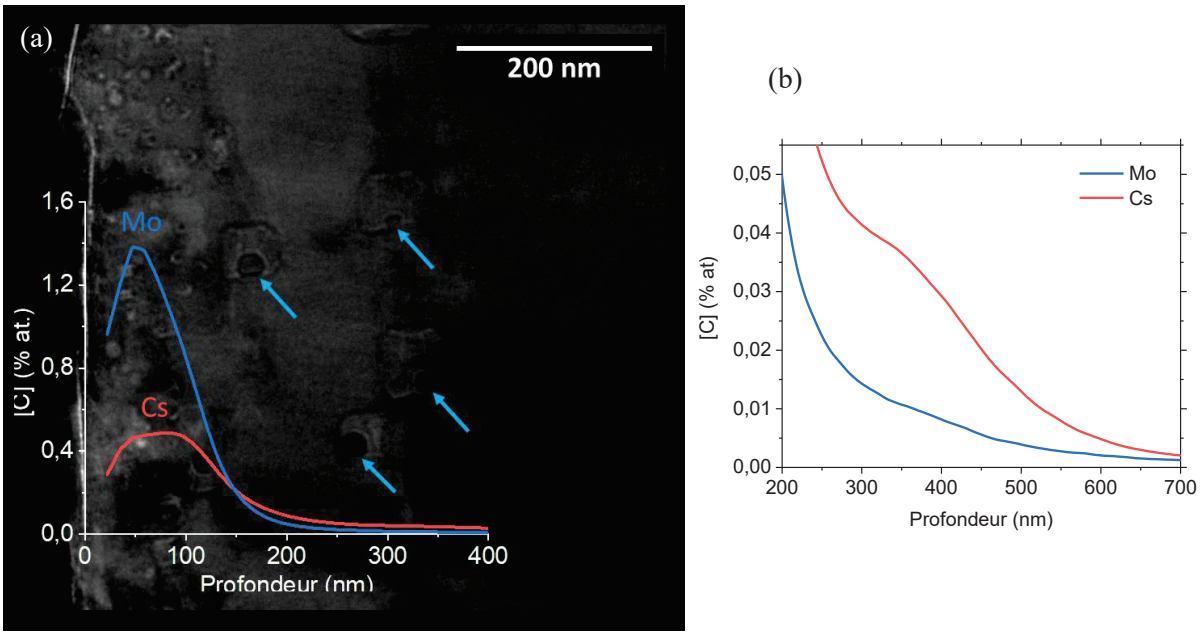

Figure 102 (a) Cliché MET de l'échantillon co-implanté à 10^{16} ions/cm² et recuit à 1600 °C pendant 4 heures sous atmosphère réductrice. Les profils de concentration du Cs et du Mo ont été superposés. En (b), un agrandissement de la fin des profils entre 200 et 700 nm de profondeur est montré.

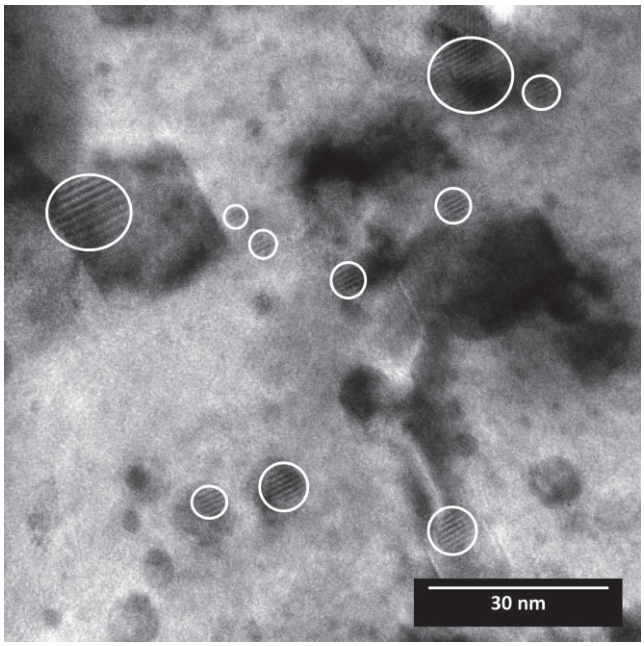

Figure 103 Cliché haute résolution montrant les paires bulles-précipités vers la surface. Les franges de Moiré sont repérées par les cercles.

Sur la Figure 102(a), au-delà de 100 nm, on observe la présence de quelques bulles facettées de grande taille, elles aussi associées à des précipités de Mo. La plupart sont situées sur une ligne de dislocations à 350 nm de profondeur, qui marque la fin de la zone implantée. Il est intéressant de noter que le profil de concentration de Cs présente un maximum à cette profondeur comme montré sur la Figure 102(b). Un léger épaulement est observé sur le profil de concentration de Mo.

Un histogramme du nombre de bulles en fonction de leur taille est présenté sur la Figure 104.

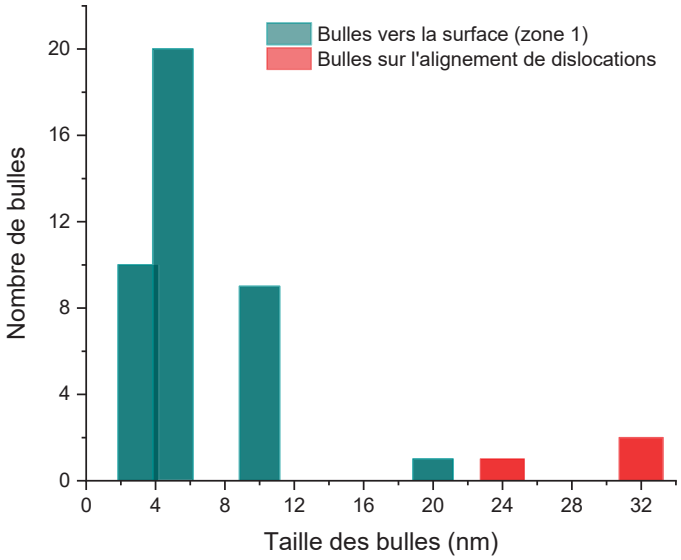

Figure 104 Histogramme du nombre de bulles, en surface ou sur la ligne de dislocations, en fonction de leur taille.

Il confirme que très peu de bulles sont présentes sur l'alignement de dislocations mais elles sont de taille importante (jusqu'à 32 nm). Leur densité a été déterminée à $1{,}4 \times 10^{21}$ bulles/m^3. Les plus petites bulles en surface font essentiellement entre 3-4 nm et 10 nm. Leur densité est de $3{,}8 \times 10^{22}$ bulles/m^3.

Sur le co-TQI, nous avions observé la présence de bulles nanométriques, au moins sur les 100 premiers nm de l'échantillon. Aucun précipité de Mo n'avait été observé. Le recuit à 1600 °C a donc entrainé un grossissement des bulles dans cette zone (en moyenne 5 et 10 nm) et l'apparition de quelques bulles de taille importante (jusqu'à 32 nm) en profondeur. Les bulles sont associées à des précipités de Mo métalliques qui n'avaient pas été observés avant recuit. Il est intéressant de comparer ces observations avec celles effectuées sur les échantillons d'UO_2 implantés en Cs et recuits à 1600 °C (cf. chapitre 3). Sur ce dernier, les bulles de Cs sont uniquement concentrées à 50 nm de profondeur.

Il semble donc que la nucléation et le grossissement des bulles de Cs soient corrélés à la formation de précipités métalliques de Mo. La présence de ces derniers explique aussi pourquoi cet élément n'est pas relâché lors du recuit.

2. Migration du Cs assistée par irradiation dans UO_2 en présence de Mo

De même que dans le chapitre précédent, nous avons étudié la migration assistée par irradiation du Cs dans UO_2, cette fois-ci en présence de Mo, en irradiant les pastilles co-implantées en Cs et en Mo à une fluence de 10^{15} ions/cm² dans les mêmes conditions.

Pour rappel, les irradiations ont été effectuées avec un faisceau d'ion iode I^{8+} d'une énergie de 60 MeV avec un flux moyen de $7{,}7x10^{10}$ I/cm²/s pour une fluence finale de 10^{15} I/cm². Ces expériences d'irradiation permettent de s'intéresser à l'effet d'un dépôt d'énergie électronique (Se = 18 keV/nm) dans la matrice UO_2 sur la mobilité du Cs et du Mo lorsqu'ils sont co-implantés. Le paramètre de la température a également été étudié en couplant les irradiations à trois températures différentes : RT, 600 et 1000 °C.

Les profils de concentration du Cs et du Mo obtenus après ces irradiations en régime électronique à température ambiante, 600, et 1000 °C sont présentés sur la Figure 105.

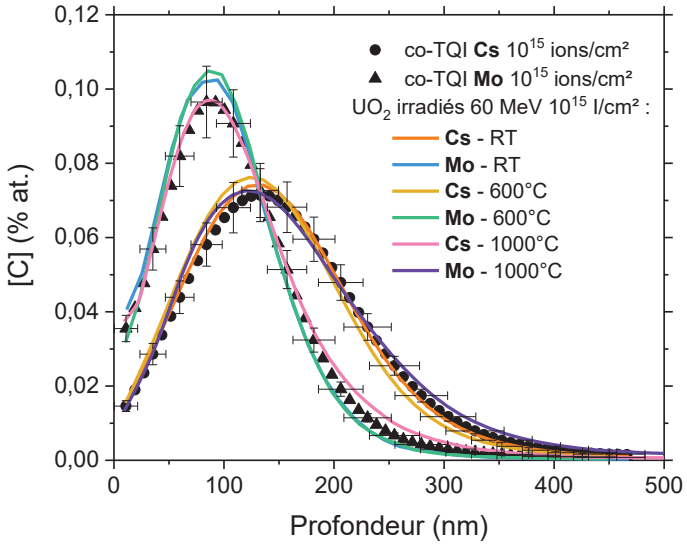

Figure 105 Profils de concentration du Cs après irradiation (I 60 MeV) à température ambiante d'un échantillon d'UO_2 implanté à 10^{15} ions/cm² en Cs et en Mo.

L'irradiation n'induit aucune modification des profils de concentration du Cs et du Mo, quelle que soit la température. En régime thermique, nous avons déjà constaté qu'il n'y avait pas de migration ni du Cs ni du Mo jusqu'à 1600 °C. Il semble donc cohérent que nous n'observions pas de migration dans ces conditions d'irradiation, où comme nous l'avions vu dans le chapitre 3 via les analyses Raman, la température est prépondérante par rapport aux effets de l'irradiation. Il serait donc intéressant, dans ce cas aussi, d'étudier les effets de flux et de fluence d'irradiation sur la migration du Cs assistée par irradiation, en présence de Mo.

3. Migration thermique du Cs et du Mo dans UO_{2+x}

Nous nous sommes intéressés à l'effet de la stœchiométrie initiale du dioxyde d'uranium et de recuits sous atmosphère oxydante sur la migration du Cs et du Mo dans les pastilles co-implantées.

Ainsi, des pastilles d'UO_2 ont été oxydées en $UO_{2,01}$ à 950 °C sous atmosphère humide H_2O/Ar, qui correspond à une pression partielle d'oxygène 10^{-6} atm, puis co-implantées avec du Cs et du Mo à la fluence référence de 10^{15} ions/cm². Nous avons ensuite opéré des recuits oxydants à 1400 et 1600 °C sous Ar sec. Des pastilles initialement UO_2 ont également été recuites à 1600 °C sous Ar sec et d'autres sous atmosphère Ar humide à 950 °C.

Nous avons également étudié le comportement du Mo seul dans $UO_{2,01}$. Nous présentons d'abord ces résultats puis nous présenterons l'évolution des profils de concentration du Cs et du Mo après recuits dans $UO_{2,01}$ et dans UO_2 sous atmosphère oxydante lorsqu'ils sont co-implantés.

3.1 Evolution des profils de concentration du Mo seul dans UO_{2+x}

Le profil de concentration du Mo issu d'un $UO_{2,01}$ implanté à 10^{15} Mo/cm² puis recuit à 1600 °C sous atmosphère oxydante (Ar sec) est présenté sur la Figure 106.

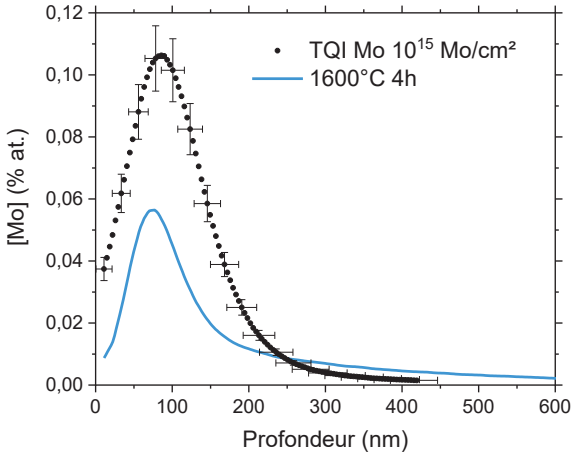

Figure 106 Profil de concentration du Mo après recuit à 1600 °C pendant 4 h sous atmosphère oxydante ($pO_2 = 10^{-6}$ atm).

Le profil de concentration du Mo après recuit à 1600 °C présente une évolution très marquée par rapport au profil de référence.

Tout d'abord, nous remarquons une importante diminution de l'aire, correspondant à un relâchement de Mo de 39 %. Le relâchement mesuré est probablement dû à la formation d'un oxyde de Mo volatile (MoO_2) mis en évidence par des analyses Raman et XANES (Sarrasin *et al.*, 2019) sur des échantillons de même nature et recuits dans les mêmes conditions.

Nous observons également une composante de diffusion, qui est assez importante puisque du Mo a été détecté jusqu'à environ 800 nm de profondeur. En utilisant le même modèle à deux gaussiennes que celui utilisé pour extraire les coefficients de diffusion du Cs dans UO_{2+x} (cf. chapitre 3), nous avons déterminé un D_{app} du Mo dans $UO_{2,01}$ de $(2,5 \pm 0,5)\times10^{-14}$ cm²/s. L'ajustement qui a servi à déterminer le D_{app} est montré sur la Figure 107 et les paramètres des gaussiennes sont présentés dans le Tableau 26.

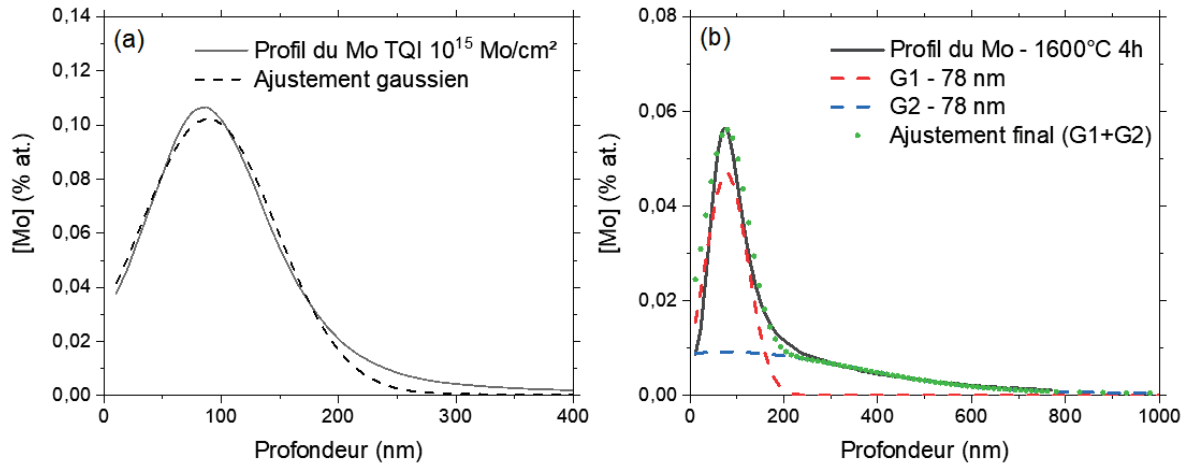

Figure 107 Ajustements en (a) du profil TQI de Mo, en (b) du profil du Mo après recuit oxydant à 1600 °C avec le modèle à deux gaussiennes.

Tableau 26 Paramètres des gaussiennes d'ajustement des profils de Mo.

Echantillon	gaussienne	Paramètres des gaussiennes d'ajustement		
		x_c (nm)	σ (nm)	A (u.a.)
TQI	-	89	58	14,8
Recuit 1600 °C 4h	G1	78	90	5,3
	G2	78	550	6

La diffusion du Mo dans UO_{2+x} est plus faible que celle du Cs environ d'un facteur 5. Notons cependant que la déviation stœchiométrique était plus élevée dans le cas du Cs (x = 0,03).

Ces expériences montrent l'effet de la sur-stœchiométrie et de l'atmosphère de recuit sur le comportement du Mo. Dans UO_2 sous atmosphère réductrice, le Mo ne diffuse pas alors que dans $UO_{2,01}$, sous atmosphère oxydante, il montre une diffusion et un relâchement notables.

3.2 Effet de la stœchiométrie initiale de UO_2 sur l'évolution des profils de concentration du Cs et du Mo sous atmosphère oxydante

UO_2 initialement sur-stœchiométrique

Des pastilles d'$UO_{2,01}$ co-implantées en Cs et en Mo à 10^{15} ions/cm² ont été recuites sous atmosphère oxydante (Ar sec). Dans le but d'étudier l'effet de la température dans ces conditions, des recuits à deux températures, 1400 °C et 1600 °C, ont été réalisés. Les profils de concentration du Cs et du Mo obtenus après ces recuits sont présentés sur la Figure 108.

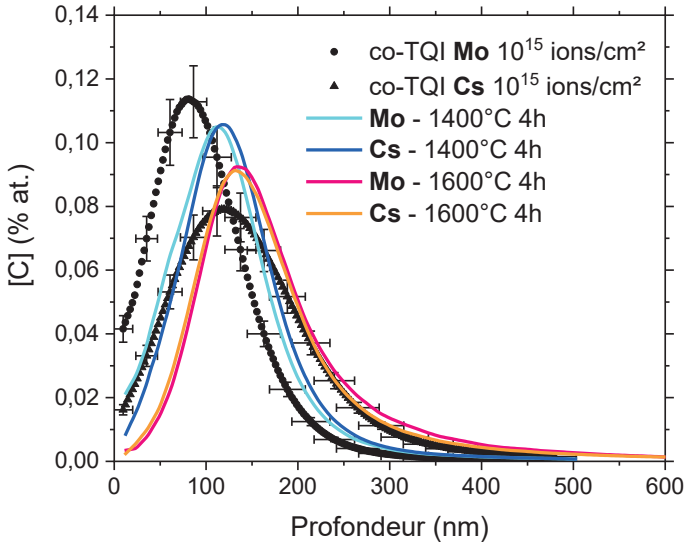

Figure 108 Profils de concentration du Cs et du Mo issus de pastilles $UO_{2,01}$ co-implantées à 10^{15} ions/cm² puis recuites à 1400 °C et 1600 °C sous atmosphère oxydante (Ar sec).

Nous observons que les profils du Cs et du Mo sont parfaitement superposés entre eux que ce soit après le recuit à 1400 °C ou à 1600 °C. Après le recuit à 1400 °C, les profils du Cs et du Mo sont centrés à 115 nm de profondeur. Aucun relâchement n'a été mesuré. Le profil du Cs s'est affiné et est légèrement décalé vers la surface, signifiant peut-être qu'il s'est accumulé à cette profondeur. On observe un décalage significatif du profil du Mo, montrant qu'un transport de Mo vers le Cs s'est produit.

A 1600 °C, les profils du Mo et du Cs sont centrés à 135 nm et il n'y a toujours pas de relâchement à cette température. Cela indique qu'un transport du Mo a eu lieu à cette température également. On remarque que les deux profils présentent un aspect dissymétrique en profondeur avec une concentration de Cs et de Mo quasi-nulle à 600 nm de profondeur. Cependant ces évolutions ne sont pas assez marquées pour quantifier un phénomène de diffusion.

Il n'y a donc ni diffusion ni relâchement du Cs ou du Mo dans ces conditions mais seulement un phénomène de transport du Mo vers le Cs.

Afin de caractériser le transport de Mo, nous avons calculé ses vitesses de transport selon l'équation (39).

$$\langle v \rangle = \frac{x_{c,f} - x_{c,i}}{\Delta t} \qquad (39)$$

Avec $x_{c,i}$ le Rp du profil initial et $x_{c,f}$ la profondeur à laquelle le profil s'est déplacé. Δt correspond à la différence de temps entre la position initiale et la position finale, il s'agit donc du temps de recuit.

L'incertitude sur la vitesse de transport a été calculée en prenant en compte la résolution en profondeur u(x) (égale à 10 nm) et en négligeant l'incertitude sur le temps, selon la formule (40).

$$u(\langle v \rangle) = \frac{\sqrt{2}\, u(x)}{\Delta t} \qquad (40)$$

Ainsi, après les recuits à 1400 et 1600 °C, nous avons calculé des vitesses de transport du Mo respectives de $(2,4 \pm 1,0)\text{x}10^{-10}$ cm/s et $(3,8 \pm 1,0)\text{x}10^{-10}$ cm/s.

UO_2 initialement stœchiométrique

Des pastilles d'UO_2 co-implantées à 10^{15} ions/cm² ont subi deux types de recuits sous atmosphère oxydante : un premier, à 950 °C sous argon humide, et un second, à 1600 °C sous argon sec. Ces deux atmosphères correspondent à une pO_2 de 10^{-6} atm. Les profils de concentration du Cs et du Mo obtenus après ces recuits sont présentés sur la Figure 109. Après ces différents recuits, la stœchiométrie du dioxyde d'uranium, estimée à partir du gain de masse des pastilles, est de $UO_{2,01}$.

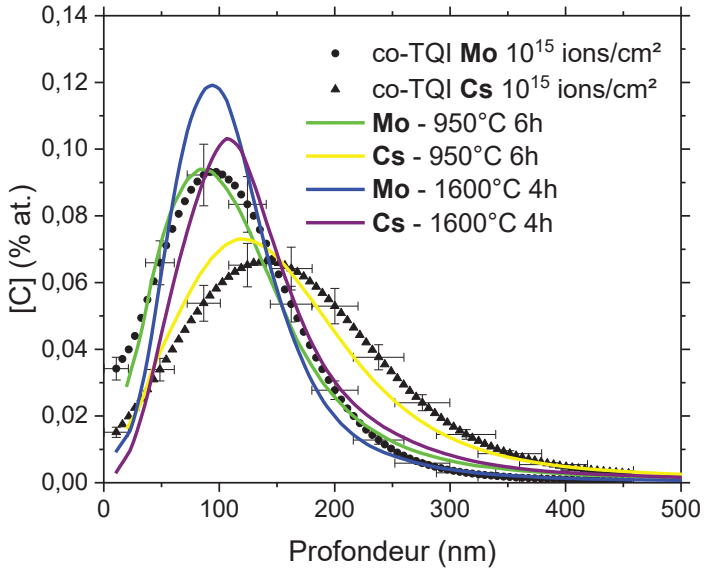

Figure 109 Profils de concentration du Cs et du Mo issus d'UO_2 co-implantés à 10^{15} ions/cm² et recuits sous deux types d'atmosphère oxydante.

On observe qu'après le recuit à 950 °C le profil de concentration du Mo est identique à sa référence. Celui du Cs semble plus proche de la surface que sa référence, mais cela reste dans l'erreur. Il n'y a donc aucune migration significative ni du Cs ni du Mo.

Après recuit à 1600 °C, on remarque une migration du Cs vers la surface. Les profils du Cs et du Mo sont plus affinés et sont quasiment superposés à 100 ± 20 nm de profondeur. Aucun relâchement n'a été mesuré.

De même que dans $UO_{2,01}$, recuit dans les mêmes conditions, on remarque que le Cs et le Mo sont situés à une même profondeur. Cependant, dans $UO_{2,01}$, le Mo est transporté vers le Cs, en profondeur alors que dans UO_2, c'est le Cs qui migre vers le Mo. La stœchiométrie initiale d'UO_2 a donc un fort impact sur les processus de migration du Mo et du Cs.

Ainsi, ces expériences ont permis de montrer que la présence conjointe du Cs et du Mo dans UO_{2+x} affecte leurs comportements respectifs. En effet, nous n'avons pas observé de diffusion, ou très peu, dans les échantillons d'$UO_{2,01}$ co-implantés, alors qu'indépendamment, ils montraient une diffusion significative. Nous avions également observé un fort relâchement de Mo lorsqu'il était seul, probablement dû à la formation d'un oxyde de molybdène plus volatile tel que le MoO_2 tandis qu'en présence de Cs, aucun relâchement n'a été mesuré. On peut donc émettre l'hypothèse qu'il y a des interactions chimiques entre le Cs et le Mo sous atmosphère oxydante mais qui diffèrent selon la stœchiométrie initiale des pastilles. Des analyses complémentaires seraient nécessaires pour interpréter ces résultats.

4. Conclusion

Pour conclure, dans UO_2 sous atmosphère réductrice nous avons montré un fort effet de la présence de Mo sur la migration du Cs dans les échantillons co-implantés à 10^{15} ions/cm². Ce dernier n'est plus mobile alors que seul il migrait à partir de 1200 °C. En revanche, dans les échantillons co-implantés à 10^{16} ions/cm², d'abord implantés en Mo, nous observons une forte mobilité du Cs et du Mo. Un effet de la fluence n'est pas à exclure mais on peut envisager que l'ordre d'implantation a joué un rôle sur leur mobilité. En effet, le Cs forme des bulles dès l'implantation, ce qui n'avait pas été observé lorsque le Cs est implanté seul à la même fluence. On peut donc émettre l'hypothèse que la nucléation des bulles est liée à l'implantation préalable du Mo. A 10^{15} ions/cm² nous n'avons pas eu le temps d'effectuer du MET mais nous savons que l'ordre d'implantation diffère entre ces deux lots d'échantillons. Il est donc probable que la différence observée entre les deux fluences de 10^{15} et 10^{16} ions/cm² serait due à l'état chimique initial du Cs (sous forme de bulles ou non). De plus, le Mo migre dans l'échantillon co-implanté à 10^{16} ions/cm² et nous avons observé qu'il forme des précipités métalliques de taille importante, formant des paires bulles-précipités avec le Cs dans les 200 premiers nm de l'échantillon et en profondeur à l'alignement de dislocations.

Concernant la migration assistée par irradiation, aucune migration du Cs ou du Mo n'a été observée dans les échantillons irradiés aux ions lourds, par de fortes excitations électroniques, jusqu'à 1000 °C. Dans le cas des échantillons seulement implantés en Cs, nous avions mis en évidence que les conditions d'irradiations étaient insuffisantes. Cependant, il serait intéressant d'effectuer des analyses MET de ces échantillons pour caractériser la présence de précipités de Mo ou de bulles de Cs sous ces conditions.

Nous avons également montré que l'utilisation d'une atmosphère oxydante lors des recuits des UO_2 et des UO_{2+x} entraine une forte modification du comportement du Cs et du Mo. En effet, ces recuits entrainent la superposition des deux éléments à une même profondeur mais aucun relâchement n'est observé. Dans le cas du Mo c'est d'autant plus remarquable que lorsqu'il est implanté seul, il forme des oxydes volatils qui se relâchent fortement. On peut donc penser que la présence de Cs inhibe la formation de tels composés. L'hypothèse la plus probable est qu'il existe des interactions chimiques entre ces deux éléments en conditions oxydantes. Des expériences EXAFS seront effectuées l'année prochaine pour étudier cette hypothèse.

Avant d'approfondir nos diverses interprétations dans une discussion générale, nous allons présenter les résultats des simulations atomistiques effectuées pour mieux comprendre les mécanismes de migration du Cs et du Mo dans UOx.

CHAPITRE 5 : DIFFUSION DE L'OXYGENE, DU CS ET DU MO DANS UO_2 : SIMULATIONS ATOMISTIQUES

Ce chapitre, qui constitue le second volet de ma thèse, est dédié aux simulations à l'échelle atomique. En effet, des calculs de statique et de dynamique moléculaire ont été effectués à l'aide des potentiels semi-empiriques en parallèle des expériences. L'objectif de ces calculs est d'améliorer la compréhension du comportement et des mécanismes de migration du Cs et du Mo dans UO_2.

Les calculs de statique moléculaire ont permis de calculer les énergies d'incorporation du Cs et du Mo dans différents défauts afin de déterminer les positions les plus stables pour ces atomes dans le combustible.

Nous nous sommes également intéressés à la diffusion de l'oxygène, du césium et du molybdène en réalisant des calculs de dynamique moléculaire (DM). En effet, les coefficients de diffusion et les énergies d'activation sont potentiellement accessibles par ce type de calculs en utilisant la méthode du déplacement quadratique moyen.

Nous présenterons dans un premier temps le principe de ce type de calculs ainsi que les potentiels semi-empiriques utilisés. Nous détaillerons ensuite la méthodologie utilisée pour calculer les énergies de formation des défauts en statique moléculaire et déterminer les coefficients de diffusion de l'oxygène, du Cs et du Mo en DM. Enfin, nous présenterons les résultats des calculs et les discuterons.

1. Introduction aux simulations atomistiques

Dans cette partie, nous rappelons d'abord le principe de la statique et de la dynamique moléculaire classique. L'avantage de ce type de calculs effectués avec des potentiels interatomiques semi-empiriques, comparativement à des calculs de DFT, est que l'on peut simuler des systèmes plus grands (typiquement plusieurs milliers d'atomes) et effectuer des simulations en température (en DM) à une échelle de temps de l'ordre de la centaine de picosecondes voire de la nanoseconde.

Nous présenterons ensuite les potentiels empiriques existants pour la description des interactions interatomiques dans le dioxyde d'uranium et ceux que nous avons utilisé pour décrire le comportement du césium et du molybdène dans le système UO_2.

1.1 La statique moléculaire

La statique moléculaire est utilisée pour minimiser l'énergie d'un système donné. En statique, les configurations testées ne sont pas corrélées dans le temps et la vitesse des atomes n'est pas définie. La statique est donc une méthode de calcul à 0 K. Les calculs en statique requièrent un potentiel empirique qui fournit généralement l'évolution de l'énergie en fonction de la distance et de l'orientation entre plusieurs atomes. Ce type de calcul sert à déterminer la configuration du système simulé la plus proche d'un minimum local d'énergie (en comparaison à l'énergie initiale du système). Plusieurs algorithmes existent pour trouver ces minimums locaux (Sheppard, Terrell et Henkelman, 2008) mais c'est généralement, comme dans notre étude, la méthode du gradient conjugué qui est la plus utilisée.

C'est à l'aide de cette méthode qu'il est possible de calculer les énergies de formation de défauts intrinsèques à un système ou d'incorporation d'impuretés dans un système, dans notre cas, du Cs et du Mo dans UO_2.

1.2 La dynamique moléculaire

La Dynamique Moléculaire (DM) est utilisée pour effectuer des calculs en température. La DM classique est fondée sur la mécanique newtonienne et donc sur la résolution de l'équation du mouvement (équation (41)).

$$\vec{f_i} = m_i \vec{a_i} \quad (41)$$

Où $\vec{f_i}$ est la somme des forces s'exerçant sur l'atome i, m_i la masse de l'atome correspondant et $\vec{a_i}$ son accélération.

Il est possible de calculer la trajectoire de chaque atome au cours du temps en intégrant les équations du mouvement à l'aide de la formule de Verlet (équation (43)) en approximant les équations différentielles par des équations aux différences finies.

En sommant les équations ci-dessous (équations (42)), on obtient l'équation (43) qui est à la base de l'algorithme de Verlet.

$$\begin{cases} \vec{x}(t+\Delta t) = \vec{x}(t) + \vec{v}(t)\Delta t + \frac{\vec{a}(t)\Delta t^2}{2} + \mathcal{O}(\Delta t^3) \\ \vec{x}(t-\Delta t) = \vec{x}(t) - \vec{v}(t)\Delta t + \frac{\vec{a}(t)\Delta t^2}{2} + \mathcal{O}(\Delta t^3) \end{cases} \quad (42)$$

$$\Rightarrow \quad \vec{x}(t+\Delta t) = 2\vec{x}(t) - \vec{x}(t-\Delta t) + \vec{a}(t)\,\Delta t^2 + \mathcal{O}(\Delta t^4) \quad (43)$$

Avec $\overrightarrow{x}(t)$ et $\overrightarrow{v}(t)$ la position et la vitesse à un temps donné, $\overrightarrow{a}(t)$ l'accélération et Δt le pas de temps. Le terme $\mathcal{O}(\Delta t^n)$ correspond aux erreur numériques. On note que la formule de Verlet est indépendante des vitesses des atomes, qui n'interviennent pas dans le calcul des trajectoires. C'est la version simple qui est présentée dans l'équation (43), d'autres formulations de cet algorithme existent comme le Verlet vitesse ou le *leapfrog Verlet* qui sont équivalentes mais offrent une meilleure précision.

Le pas de temps Δt pour l'intégration des équations de Newton est de l'ordre de la femtoseconde (inférieure à une vibration atomique) et n'autorise, de fait, que des simulations sur des périodes de temps n'excédant pas quelques nanosecondes.

Simulations en température - les ensembles thermodynamiques

Lors des simulations en température, il est possible de placer le système dans différents ensembles thermodynamiques. Les principaux ensembles sont les ensembles NPT, NVT et NVE ; avec N le nombre d'atomes, V le volume, P la pression, T la température et E l'énergie du système. L'ensemble NVE est un ensemble microcanonique où le système est adiabatique, c'est-à-dire que l'énergie et le volume sont constants au cours de la simulation. Les ensembles NPT et NVT sont des ensembles isothermes où la pression et le volume sont respectivement à l'équilibre pendant la simulation. Dans tous ces ensembles thermodynamiques, le nombre d'atomes reste le même. La température du système est fixée et contrôlée par un thermostat, généralement de Nosé/Hoover ou de Berendsen (Berendsen *et al.*, 1984; Evans et Holian, 1985). De la même manière, la pression est contrôlée par un barostat de Berendsen ou de Parrinello-Rahman (Parrinello et Rahman, 1981).

1.3 Les potentiels semi-empiriques

1.3.1 Potentiels existants pour la description des interactions dans UO_2

Les forces agissant sur chaque atome sont dérivées d'un potentiel interatomique effectif qui décrit d'une manière simple les interactions entre atomes sous une forme analytique en considérant les noyaux fixes vis-à-vis du mouvement des électrons.

Dans le dioxyde d'uranium, la forme usuelle des potentiels décrivant les interactions interatomiques entre un ion « i » et un ion « j » est noté V_{ij} et consiste en l'addition d'un potentiel de faible portée à un potentiel de longue portée (équation (44)). Dans le cas des oxydes, le potentiel de faible portée est généralement un potentiel de type Buckingham E_b (équation (45)), décrit par les constantes A_{ij}, ρ_{ij} et C_{ij}. Il comporte une partie répulsive, décrit par le terme exponentiel, et une partie attractive en $1/r^6$ représentant les interactions de van der Waals. Le potentiel à longue portée est le potentiel de Coulomb E_c (équation (46)) qui permet de prendre en compte les interactions électrostatiques entre les ions « i » et « j » en fonction de la distance « r » qui les sépare.

$$V_{ij}(r) = \frac{q_i q_j e^2}{4\pi r \varepsilon_0} + A_{ij} e^{-\frac{r}{\rho_{ij}}} - \frac{C_{ij}}{r^6} \quad (44)$$

$$E_b = A_{ij} e^{-\frac{r}{\rho_{ij}}} - \frac{C_{ij}}{r^6} \quad (45)$$

$$E_c = \frac{q_i q_j e^2}{4\pi r \varepsilon_0} \quad (46)$$

Où : q représente la charge d'un atome, ε_0 la permittivité du vide, A, ρ et C des constantes qui sont les paramètres d'ajustement des potentiels semi-empiriques qui sont généralement exprimées en eV, nm et $eV.nm^6$ respectivement.

Sur la Figure 110, une frise chronologique présente les différents potentiels interatomiques développés entre 1971 et 2013 pour étudier le dioxyde d'uranium par calculs de statique et de dynamique moléculaire. Cette frise, issue d'un article de Murphy *et al.* (Murphy, Rushton et Grimes, 2014), permet

de comparer ces différents potentiels et récapitule leurs principales caractéristiques. La légende indique notamment la forme du potentiel ainsi que le modèle utilisé pour traiter les charges dans le cristal simulé.

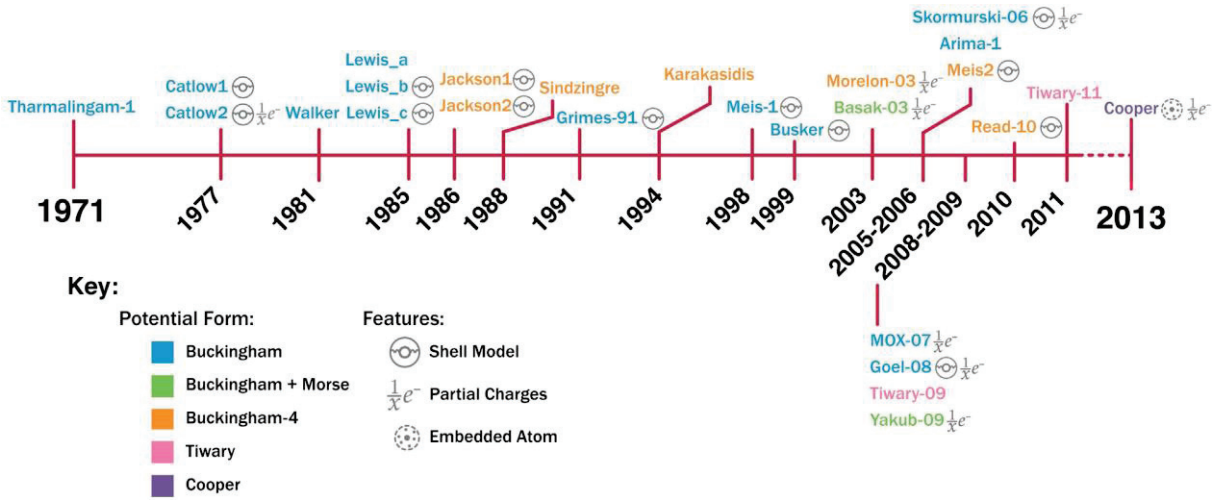

Figure 110 Frise chronologique des différents potentiels empiriques développés pour UO_2 depuis 1971 jusqu'à 2013 (Murphy, Rushton et Grimes, 2014)**.**

On remarque qu'une quinzaine de potentiels empiriques ont été développés et, qu'initialement, ce sont des potentiels de types Buckingham. Depuis, d'autres formes de potentiel à faible portée ont été privilégiées, comme le « Buckingham-*4 ranges* » ou l'ajout d'un potentiel de Morse au potentiel de Buckingham ; par exemple, pour les potentiels de Basak et Yakub (Basak, Sengupta et Kamath, 2003; Yakub, Ronchi et Staicu, 2009). Le potentiel de Morse permet d'intégrer une composante covalente dans l'énergie de liaison correspondant aux interactions anions-cations.

On observe également que beaucoup de potentiels sont de type *core-shell* (aussi appelé *Shell Model* en anglais, comme indiqué dans la légende). Lorsqu'aucune indication sur le traitement des charges n'est spécifiée, le modèle *rigid ion* est utilisé. Ce modèle ne prend pas en compte les effets de polarisation. Il sera discuté, en regard du modèle *core-shell*, dans la section suivante (cf. 1.3.2). Enfin, nous remarquons que la plupart des potentiels les plus récents utilisent des charges partielles. Elles permettent une meilleure description des interactions électrostatiques des ions du cristal UO_2. La manière de considérer les charges sera discuté plus tard (cf. 1.3.3).

1.3.2 Comparaison des modèles *core-shell* et *rigid ion*

Le modèle *rigid ion* considère les atomes comme des masses ponctuelles chargées. Les effets de polarisation ne sont donc pas pris en compte lors des simulations utilisant ce type de potentiel. En revanche, le modèle *core-shell* permet de prendre en compte la polarisabilité des ions en scindant les atomes en un cœur et une coquille dont la masse totale et la charge totale sont celles de l'espèce considérée. La charge totale de l'ion est donc la somme de la charge positive du cœur (X) et de la charge négative de la coquille (Y). Ce découplage de l'atome en un cœur, qui représente le noyau et les électrons de cœur, et sa coquille qui représente les électrons de valence, permet de simuler la polarisabilité électronique lorsque la coquille se met en mouvement de manière indépendante par rapport au cœur en fonction de son environnement électronique. Dans ce modèle, les interactions sont décrites de manière à ce que le potentiel de faible portée agisse seulement entre les coquilles des différents atomes tandis que les interactions électrostatiques prennent place entre les cœurs et les coquilles des différents atomes. Un cœur et sa coquille sont, quant-à-eux, reliés par un ressort harmonique de constante k. La polarisabilité α d'un atome est alors donnée par la formule (47).

$$\alpha = \frac{Y^2}{k} \quad (47)$$

L'ensemble de ces interactions dans le cadre de ce modèle sont résumées sur la Figure 111 ci-dessous.

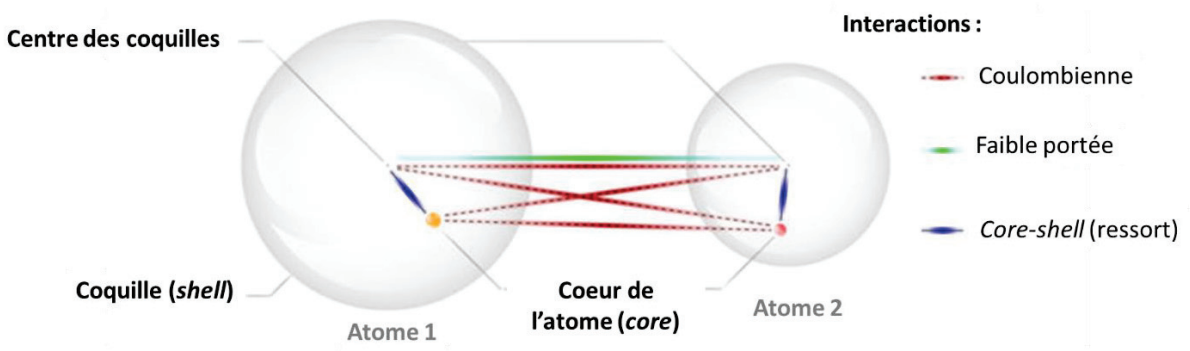

Figure 111 Représentation schématique des interactions *core-shell*. Le potentiel de coulomb agit sur toutes les entités tandis que le potentiel de faible portée n'agit qu'entre les coquilles. Les cœurs sont liés aux coquilles par un ressort k.

Le modèle *rigid ion* présente comme avantage majeur sa simplicité et donc d'être moins coûteux en temps de calcul, permettant de simuler de plus grosses boîtes sur des temps plus longs. Le modèle *core-shell* lui, fournit une bonne description des propriétés structurales et élastiques du cristal contrairement aux potentiels *rigid ion*, qui fournissent généralement une mauvaise description des constantes élastiques. Cependant, les potentiels de type *rigid ion* restent les plus utilisés pour la description des interactions dans le système UO_2 malgré leurs inconvénients. Plusieurs raisons l'expliquent : la simplicité de ce modèle, ainsi que l'implémentation tardive du modèle *core-shell* dans le code LAMMPS (*Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator*) (Plimpton, 1995). Ce code est l'un des plus utilisés, et le *core-shell* n'a été disponible dans ce code qu'à partir de 2016. Par ailleurs, certaines propriétés comme le coefficient d'expansion thermique sont mieux reproduites en *rigid ion*. Le choix se fait donc également en fonction des propriétés que l'on souhaite calculer.

1.3.3 Traitement des charges - Potentiel à charges variables

Il y a différentes manières de traiter les charges. Il est possible de modéliser le caractère iono-covalent des liaisons en considérant non pas des charges fixes d'ions formelles mais des charges fixes partielles, ajustées sur l'ionicité d'UO_2. Il est également possible de prendre en compte des potentiels à charges variables.

Cooper *et al.* ont développé une forme de potentiel pour la description des systèmes actinide-oxyde tels que UO_2, dont l'interaction anion-anion est fixée pour l'ensemble des actinides considérés (Am, Cm, Th…) (M W D Cooper, Rushton et Grimes, 2014). Ils utilisent la méthode EAM (*Embedded Atom Method*) pour la description des interactions qui sont des interactions à plusieurs corps. D'autres potentiels à N-corps ont été utilisés pour décrire les interactions U-O : le potentiel COMB (*Charge-Optimized Many Body Potential*) (Li, 2019) et le potentiel SMTB-Q (*Second Moment Tight-Binding potential with charge eQuilibration*) (Sattonnay et Tétot, 2013).

Actuellement, le potentiel qui décrit le mieux la nature iono-covalente de la liaison métal-oxygène est le potentiel SMTB-Q. Dans ce modèle, les charges sont variables, l'équilibration des charges s'ajuste pour tenir compte de l'évolution du paramètre de maille en fonction de la pression et/ou de la température, de la présence de défauts et reproduit de manière correcte les énergies de surface (Sattonnay et Tétot, 2013). L'expression du terme attractif de l'énergie covalente du potentiel provient du modèle des liaisons fortes sur réseau alterné. Le potentiel SMTB-Q a été développé à l'origine pour étudier les propriétés de l'oxyde de titane TiO_2. Depuis, il a été adapté à d'autres oxydes de type $M^{4+}O_2$, dont le dioxyde d'uranium. Ce potentiel permet notamment de calculer une énergie de cohésion correcte du système. Un autre avantage est qu'il est transférable et permet de décrire des structures de coordinence et de stœchiométries différentes. D'après Soulié, il permet de modéliser correctement UO_{2+x} jusqu'à des ratios O/U de 2,25 (Soulié, 2018). De plus, il est simple à utiliser car il comprend peu de paramètres ajustables.

1.4 Choix des potentiels pour l'étude de la migration du Cs et du Mo

Le choix des potentiels pour l'étude du césium et du molybdène dans UO_2 a été simple car seuls deux potentiels comprennent les interactions de ces deux PF dans UO_2 : le potentiel de Grimes *et al.* pour le Cs (Grimes et Catlow, 1991), et le potentiel de Nicoll *et al.* pour le Mo (Nicoll *et al.*, 1997). Ce sont des potentiels semi-empiriques de type Buckingham et Buckingham-*4 ranges* respectivement. Ils datent des années 1990 et depuis, de nombreux potentiels pour UO_2 ont été développés (cf. Figure 110) qui représentent mieux ses propriétés, mais aucun ne tient compte des interactions avec des PF.

Il est à noter que des potentiels de type SMTB-Q sont actuellement en développement à l'ICMMO (Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay) en collaboration avec l'IRSN pour ajouter les interactions du Mo et du Cs dans le système U-O. Cependant, la prise en compte d'un second cation dans le système avec ce type de potentiel n'a pas encore été implémentée dans LAMMPS. Ce potentiel n'a donc pas pu être utilisé au cours de ma thèse pour étudier le Mo et le Cs.

Nous présentons donc les paramètres des potentiels de Grimes et de Nicoll qui ont été utilisés pour simuler, respectivement, la présence de Cs et de Mo dans UO_2.

Bien que ces potentiels soient de type *core-shell*, il est possible d'effectuer les simulations en *rigid ion*, en omettant les coquilles (*shell*) et les paramètres spécifiques au modèle *core-shell*. Nous avons fait le choix d'utiliser ces potentiels dans le modèle *rigid ion* car dans ce cas le système simulé est plus stable lors des calculs de dynamique moléculaire (en température). De plus, l'utilisation du modèle *rigid ion* est moins coûteux en temps de calculs comparé au modèle *core-shell*. En effet, ce dernier modèle nécessite des pas de temps plus faibles, de l'ordre de 0,1 fs, alors qu'en *rigid ion* 1 fs suffit (Govers *et al.*, 2008).

1.4.1 Paramètres du potentiel de Grimes utilisé pour simuler la présence de Cs dans UO_2

Le potentiel de Grimes est un potentiel de type Buckingham (cf. équation (45)). Les paramètres du potentiel de Buckingham pour chaque paire d'ions d'intérêt (interactions entres les ions Cs^+, O^{2-} et U^{4+}) sont visibles dans le Tableau 27. Les interactions interatomiques O^{2-}-O^{2-}, U^{4+}-O^{2-} et U^{4+}-U^{4+} sont présentées sur la Figure 112.

Tableau 27 Paramètres du potentiel de faible portée (Buckingham) de Grimes pour les paires d'ions d'intérêt (Grimes et Catlow, 1991)**.**

Paires d'ions	A (eV)	ρ (Å)	C (eV Å^6)
U^{4+}-U^{4+}	18600	0,27468	32,64
U^{4+}-O^{2-}	2494,20	0,34123	40,16
O^{2+}-O^{2-}	108,00	0,38000	56,06
Cs^+-U^{4+}	18659,60	0,29505	48,62
Cs^+-O^{2-}	649,60	0,41421	64,34

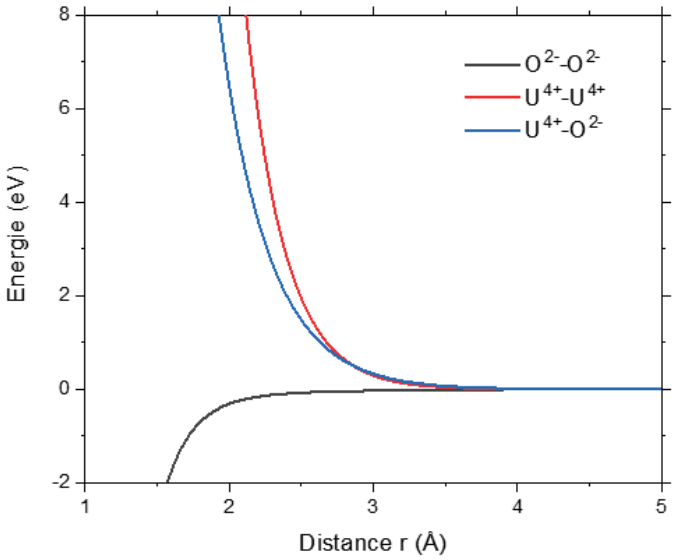

Figure 112 Représentation des interactions interatomiques de faible portée (Buckingham) O^{2-}-O^{2-}, U^{4+}-O^{2-} et U^{4+}-U^{4+} du potentiel de Grimes en fonction de la distance entre les atomes.

On remarque que l'interaction O^{2-}-O^{2-} présente une attraction forte à courte portée qui peut déstabiliser les systèmes fortement désordonnés.

1.4.2 Paramètres du potentiel de Nicoll utilisé pour simuler la présence de Mo dans UO_2

Le potentiel de Nicoll est de type « Buckingham *4-ranges* ». Cette forme de potentiel a été construite de manière à éviter les forces attractives à très courte distance. Comme son nom l'indique, le potentiel de Buckingham *4-ranges* est défini en quatre parties distinctes, définies dans les équations (48) à (51). Les interactions anion-anion O^{2-}-O^{2-} ne sont donc pas définies de la même manière selon la distance qui sépare les ions d'oxygène.

$$A_{ij}e^{-\frac{r}{\rho_{ij}}} \quad \text{si } r \leq r_1 \qquad (48)$$

$$polynôme\ de\ degré\ 5 \quad \text{si } r_1 < r \leq r_{min} \qquad (49)$$

$$polynôme\ de\ degré\ 3 \quad \text{si } r_{min} < r \leq r_2 \qquad (50)$$

$$-\frac{C_{ij}}{r^6} \quad \text{si } r > r_2 \qquad (51)$$

Les paramètres des interactions interatomiques O^{2-}-O^{2-}, du potentiel de Nicoll sont donnés dans le Tableau 28 pour les quatre régions. On rappelle que les interactions électrostatiques, pour chaque paire d'ions, sont décrites par le potentiel de Coulomb.

Tableau 28 Description des interactions de faible portée entre les ions O^{2-}- O^{2-} en fonction de la distance, telles que définies par le potentiel Buckingham-*4 ranges* de Nicoll (Nicoll *et al.*, 1997)**.**

Distance (Å)	Interaction à faible portée (eV)
0 < R < 1,2	$11272{,}6 * e^{-7{,}33676*R}$
1,2 < R < 2,1	$-27{,}2447 * R^5 + 246{,}435 * R^4 - 881{,}969 * R^3 + 1562{,}22 * R^2 - 1372{,}53 * R + 479{,}955$
2,1 < R < 2,6	$-3{,}13140 * R^3 + 23{,}0774 * R^2 - 55{,}4965 * R + 42{,}8917$
R > 2,6	$-\frac{134}{R^6}$

Les paramètres du potentiel de Buckingham (utilisé dans sa forme simple pour les autres paires d'ions) des paires utilisées dans cette thèse (U^{4+}-O^{2-}, U^{5+}-O^{2-}, Mo^{4+}-U^{4+} et Mo^{4+}-O^{2-}) avec le potentiel de Nicoll sont donnés dans le Tableau 29.

Tableau 29 Paramètres du potentiel de faible portée de Nicoll (Buckingham) des paires d'intérêt (Nicoll *et al.*, 1997)**.**

Paires d'ions	A (eV)	ρ (Å)	C (eV/Å^6)
U^{4+}-O^{2-}	1518,92	0,38208	134
U^{5+}-O^{2-}	1612,0	0,3749	40,87
Mo^{4+}-U^{4+}	7472,0	0,2889	127,78
Mo^{4+}-O^{2-}	914,9	0,3901	19,53

En Figure 113, la force des interactions O^{2-}- O^{2-} et U^{4+}- O^{2-} est tracée en fonction de la distance entre les ions. Chacune des quatre régions du Buckingham-*4 ranges,* utilisé pour décrire les interactions O^{2-}- O^{2-}, est représentée par une couleur différente (les paramètres ont été donnés dans le Tableau 28). Les interactions entre les ions d'oxygène et d'uranium sont représentées en noir (les paramètres du potentiel de Buckingham sont données dans le Tableau 29). On remarquera que ce potentiel ne décrit pas les interactions U^{4+}-U^{4+}, contrairement au potentiel de Grimes, celles-ci étant considérées comme négligeables.

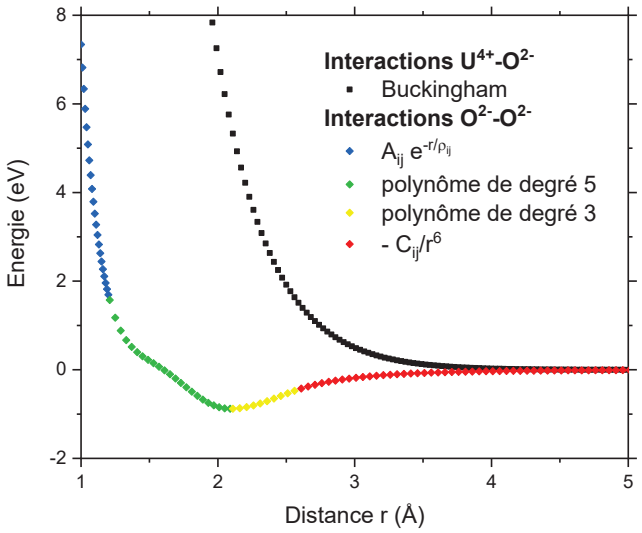

Figure 113 Représentation des interactions interatomiques de faible portée du potentiel de Nicoll des paires d'ions O^{2-}- O^{2-} et U^{4+}- O^{2-} en fonction de la distance entre les atomes.

2. Méthodologie

Nous présentons la méthodologie utilisée pour les calculs de statique et de dynamique moléculaire ainsi que les différents protocoles des simulations utilisés avec les codes LAMMPS (*Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator*) (Plimpton, 1995) et GULP (*General Utility Lattice Program*) (Gale et Rohl, 2003).

Les calculs de statique moléculaire ont été effectués avec le code GULP, qui permet l'utilisation de la méthode de Mott-Littleton, utile pour les calculs d'énergie de formation de défauts, notamment dans le cas des défauts chargés. En revanche, les calculs de dynamique moléculaire ont été réalisés avec LAMMPS, plus performant, notamment grâce à la parallélisation possible des calculs, qui n'est pas encore bien implémentée dans GULP.

2.1 Calculs statiques : énergies de formation des défauts ponctuels et énergie d'incorporation du Cs et du Mo dans UO_2

Création de la structure

La première étape de tous les calculs consiste à créer la structure du cristal d'UO_2 parfait en renseignant les positions des 4 atomes oxygène et 8 atomes uranium qui constituent la maille primitive d'UO_2. La maille est ensuite répétée N fois dans les trois directions de l'espace afin d'obtenir une boîte de simulation de quelques centaines, voire quelques milliers d'atomes. On rappelle que le dioxyde d'uranium possède une structure cristalline de type fluorine. Dans cette structure, les atomes d'uranium forment une maille cubique à faces centrées dans laquelle est imbriqué un sous-réseau de type cubique simple constitué des atomes d'oxygène.

Le logiciel OVITO 3.0 (Stukowski, 2010) a été utilisé pour visualiser la structure créée, présentée sur la Figure 114.

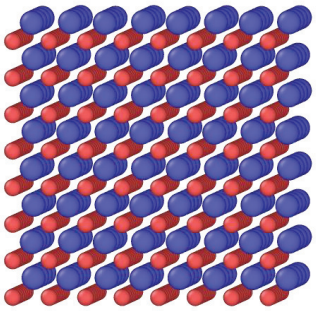

Figure 114 Visualisation de la structure d'UO_2 créée. Il s'agit d'une boîte 4x4x4 comprenant 768 atomes. Les atomes d'uranium sont représentés en bleu, et ceux d'oxygène en rouge.

Notre choix s'est porté sur une boîte de simulation que l'on répète 4 fois dans les trois directions de l'espace (boîte 4x4x4), équivalent à un système de 768 atomes. Govers *et al.* ont montré qu'il s'agit d'un nombre d'atomes suffisant pour reproduire de manière correcte les propriétés d'UO_2 tout en conservant des temps de calculs raisonnables (Govers *et al.*, 2008).

Nous travaillons avec des conditions aux limites périodiques. Cela signifie que la boîte de simulation est répliquée dans les trois directions de l'espace par des boîtes « images » identiques, comme illustré sur la Figure 115. Ainsi, si un atome **α** sort de la boîte (au centre) selon le vecteur représenté par la flèche, il sera remplacé par un atome **α'**, provenant d'une boîte image voisine, selon ce même vecteur.

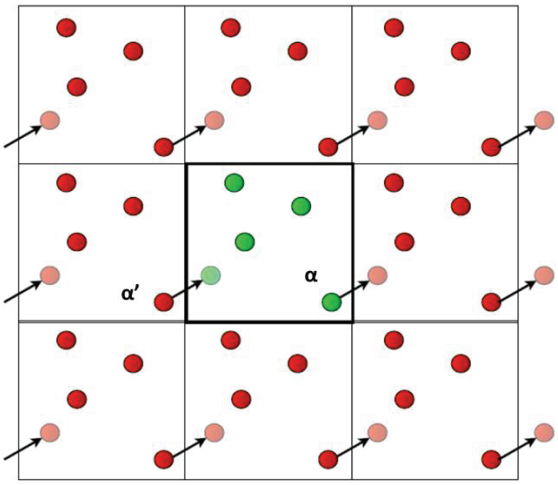

Figure 115 Illustration des conditions aux limites périodiques en 2D (Fossati, 2013)**. Au centre se situe la boîte de simulation (vert), entourée des boîtes images (rouges).**

Pour finir, le système est minimisé en énergie avec l'algorithme de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS), utilisé par défaut sous GULP afin d'obtenir le système dans un état fondamental équilibré.

Energies de formation et d'incorporation de défauts

Usuellement, la relation (52) est utilisée en DFT pour le calcul des énergies de formation de défauts intrinsèques ($E_{f,def}$) dans la matrice considérée. Cependant, et contrairement à la DFT, les calculs en statique moléculaire réalisés avec des potentiels semi-empiriques et l'approximation de Mott-Littleton (cf. section suivante) se font sans l'énergie de référence, induisant ainsi un biais de comparaison avec la DFT.

$$E_{f,def} = E_{def} - E_{parfait} \pm E_{ref,def} \quad (52)$$

Avec E_{def} l'énergie du système contenant le défaut,
$E_{parfait}$ l'énergie du système parfait (sans défauts),
$E_{ref,def}$ l'énergie de référence correspondant aux atomes isolés en plus (interstitiels) ou en moins (lacunes).

La relation (53) est utilisée en DFT pour calculer l'énergie de formation d'une impureté X dans un défaut de la matrice (E_{f,X_def}). Comme énoncé précédemment, nos calculs de statique moléculaire se font sans les énergies de référence.

$$E_{f,X_def} = E_{X_def} - E_{parfait} \pm E_{ref,def} \pm E_{ref,X} \quad (53)$$

Avec E_{X_def} l'énergie du système contenant l'impureté dans le défaut considéré,
$E_{ref,X}$ l'énergie de référence correspondant à l'atome isolé de l'impureté X.

Pour notre étude portant sur le comportement des éléments Cs et Mo dans UO_2, le calcul des énergies d'incorporation semble être le plus approprié. En effet, cette énergie permet de déterminer quel défaut dans UO_2 sera le plus favorable à l'incorporation de ces éléments, en considérant que tous les défauts ponctuels considérés sont déjà présents dans le système. Ce cas est particulièrement intéressant puisqu'il simule un combustible irradié en réacteur à faible dose (avec une concentration faible en produits de fission et avant la création de défauts étendus). L'énergie d'incorporation (E_{inc}) d'une impureté dans un défaut préexistant dans le système s'obtient en calculant la différence des relations (53) et (52). On obtient ainsi la relation (54).

$$E_{inc} = E_{X_def} - E_{def} \pm E_{ref,X} \quad (54)$$

Avec E_{X_def} l'énergie du système contenant l'impureté,
E_{def} l'énergie du système contenant le défaut dans lequel l'impureté sera incorporée.

Ainsi, dans tous les cas, les calculs faits par DFT et par statique moléculaire ne sont pas directement comparables et nécessitent une discussion sur les références utilisées. L'annexe 1 présente en détails les solutions qui permettent une comparaison avec les données de la littérature (en statique moléculaire et en DFT).

Approximation de Mott-Littleton

Les énergies de formation du Mo et du Cs dans différents défauts ont été calculées avec l'approximation de Mott-Littleton, implémentée dans GULP. L'approximation de Mott-Littleton consiste à scinder l'environnement autour du défaut en trois régions séparées par deux sphères. Une première sphère entoure le défaut, c'est la *région I* dans laquelle les ions sont fortement perturbés par la présence du défaut, et les interactions avec ce dernier sont explicitement calculées. Une deuxième sphère, concentrique à la première, englobe la *région IIa* dans laquelle les ions sont faiblement perturbés par le défaut. Ainsi, pour simplifier les calculs, le calcul de leurs déplacements sont approximés. La région externe à cette seconde sphère est définie comme la *région II* et est traitée comme un milieu diélectrique. Une illustration des régions et des sphères de la méthode de Mott-Littleton est présentée sur la Figure 116.

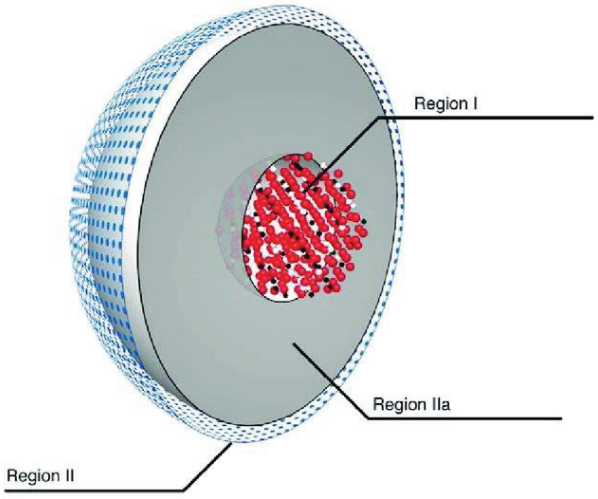

Figure 116 Illustration des sphères englobant les *région I et région IIa* de la méthode de Mott-Littleton. Les sphères sont centrées sur le défaut. Au-delà de la *région IIa*, la *région II* représente le continuum diélectrique (Murphy, 2009)**.**

Cette approche permet donc de gagner en temps de calculs en négligeant un certain nombre d'interactions avec le défaut, cependant il faut faire attention aux diamètres des sphères car la taille de ces dernières peut avoir un impact sur les résultats.

Configurations des défauts neutres (paire de Frenkel et défaut de Schottky) pour les calculs d'énergie de formation

Les énergies de formation des principaux défauts neutres présent dans UO_2 (paire de Frenkel et défaut de Schottky) ont été calculées et comparées aux valeurs obtenues par Govers *et al.* avec le même

potentiel (Govers *et al.*, 2007). Afin d'être comparables, nous avons calculé les énergies de formation des défauts dans les mêmes configurations et conditions que ces auteurs.

Les paires de Frenkel oxygène notées PF_O-1 et PF_O-2 correspondent à deux configurations différentes. Dans les deux cas, l'interstitiel et la lacune sont séparés par une atome d'uranium afin d'empêcher une recombinaison lors de la relaxation du système. Dans la configuration PF_O-1, en considérant un atome d'uranium aux coordonnées (0, 0, 0), la lacune d'oxygène (V_O) est située en $\left(-\frac{1}{4},-\frac{1}{4},-\frac{1}{4}\right)$, et l'interstitiel d'oxygène (I_O) en $\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)$. La configuration PF_O-2 est identique à l'exception de V_O qui est, cette fois-ci, placée en $\left(-\frac{1}{4},-\frac{1}{4},+\frac{1}{4}\right)$.

Trois configurations sont possibles pour le défaut de Schottky, nommées S1, S2 et S3, selon la définition de Govers *et al.* (Govers *et al.*, 2007). Nous avons donc réalisée nos calculs, selon ces mêmes configurations, représentées sur la Figure 117. Pour plus de clarté, seules les lacunes sont représentées.

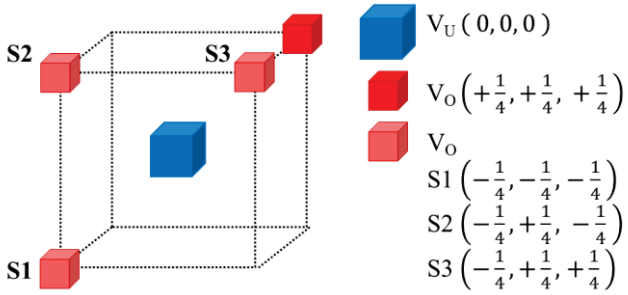

Figure 117 Schéma des configurations des trois défauts de Schottky S1, S2 et S3, d'après la définition de Govers *et al.* (Govers *et al.*, 2007)**.**

2.2 Calculs de diffusion : mobilité des espèces O, Mo et Cs dans UO_2

Les calculs de DM se basent sur le même protocole initial que les calculs statiques. Nous avons utilisé la même structure avec des conditions aux limites identiques pour le calcul des coefficients de diffusion. Les calculs de diffusion de l'oxygène, du Cs et du Mo ont été réalisés sur des systèmes de 1500 atomes afin d'augmenter la probabilité de sauts de ces atomes, tout en évitant que l'atome diffusant ne voit sa propre image. Avec le code LAMMPS, la minimisation du système est réalisée avec la méthode du gradient conjugué (GC). Toutes les simulations sont effectuées avec un pas de temps de 1 fs.

Calcul des coefficients de diffusion avec la méthode du déplacement quadratique moyen

Pour calculer les coefficients de diffusion de l'oxygène, du Cs et du Mo, nous avons utilisé la méthode du MSD (*Mean Square Displacement*), qui est calculé par LAMMPS selon l'équation (55). D'après l'équation d'Einstein (56), l'évolution du MSD en fonction du temps permet de remonter directement au coefficient de diffusion.

$$MSD = \langle \Delta r(t)^2 \rangle = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}(r_i(t) - r_i(0))^2 \quad (55)$$

Où r(t) représente la position des atomes en fonction du temps, exprimée en m.

$$MSD = \langle \Delta r(t)^2 \rangle = 6Dt \quad (56)$$

Avec D, le coefficient de diffusion en m^2/s, et t, le temps en seconde.

Cette méthode a donc été utilisée pour calculer les coefficients de diffusion de l'oxygène, du Cs et du Mo, avec les potentiels de Grimes et de Nicoll.

En calculant le MSD à différentes températures, il est possible de déterminer l'énergie d'activation nécessaire à la migration de l'atome considéré à partir d'un diagramme d'Arrhenius. C'est pourquoi, chaque simulation a été effectuée pour trois températures différentes. Les températures choisies sont de 2100, 2300 et 2500 K. En dessous de ces températures, la statistique en dynamique moléculaire est trop faible pour donner lieu à un coefficient de diffusion exploitable.

Protocoles de simulation

Le protocole utilisé pour les calculs de diffusion est résumé sur la Figure 118. La partie en bleu du schéma correspond aux étapes initiales de calculs statiques, qui sont les mêmes que celles utilisées pour le calcul des énergies de formation de défauts, et la partie en rouge à la partie dynamique permettant de calculer les coefficients de diffusion. La partie en pointillés correspond à l'ajout de défauts dans la structure après minimisation (par la méthode du gradient conjugué, noté GC) de la structure parfaite, cette étape n'est pas systématique. Les ensembles thermodynamiques de chaque étape de calcul de dynamique moléculaire sont en gras. Pour le contrôle de la température et de la pression, nous avons utilisé le thermostat/barostat de Nosé-Hoover qui est celui attribué par défaut dans LAMMPS.

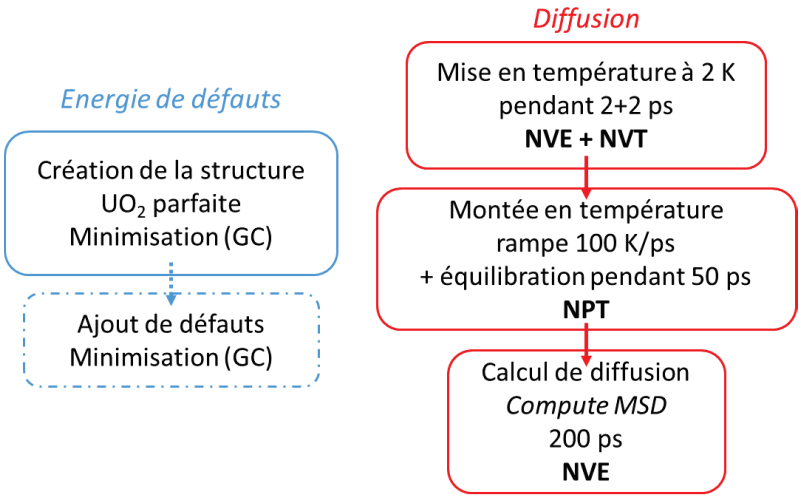

Figure 118 Représentation schématique du protocole de simulation. En bleu les étapes de calculs de statique moléculaire sont rappelées. En rouge sont présentées les étapes de calcul de DM pour la mise en température du système et le calcul des coefficients de diffusion avec la méthode du MSD.

Après sa création, le système (avec ou sans défauts) est mis en température à 2 K pendant 4 ps puis élevé à la température voulue à une vitesse de 100 K/ps. Il est ensuite équilibré à cette température pendant 50 ps afin de s'assurer que le système soit bien relaxé (énergie minimum du système) et possède une pression (fixée à environ 0 GPa) qui oscille autour de la valeur cible. Une fois le système équilibré, le MSD est calculé dans l'ensemble NVE pendant 200 ps. La température, en NVE, fluctue à environ $T_{cible}\pm$ 70 K dans toutes nos simulations.

Validation des potentiels en température

Nous avons étudié l'évolution du paramètre de maille d'UO_2 en fonction de la température avec les potentiels de Grimes et de Nicoll. La bonne reproduction de cette propriété est un bon indicateur de la validité des potentiels en température.

M.W.D. Cooper a calculé l'expansion thermique du dioxyde d'uranium avec différents potentiels empiriques dont ceux de Grimes et de Jackson2 (équivalent à celui de Nicoll) (Cooper, 2015). Il a suivi l'évolution du paramètre de maille d'une boîte d'UO_2 de 768 atomes en fonction de la température en effectuant plusieurs paliers de température entre 300 et 3000 K.

Nous avons voulu reproduire ces résultats afin de valider notre utilisation des potentiels de Grimes et de Nicoll, avec le modèle *rigid ion*, en température. Nous avons choisi une méthode qui consiste à augmenter la température de manière continue entre 0 et 2000 K avec une rampe de montée de 100 K/ps.

Les évolutions du paramètre de maille en fonction de la température avec les potentiels de Nicoll et de Grimes sont présentées sur la Figure 119. Nous remarquons que la valeur du paramètre de maille fluctue au-delà de 750 K. Ces fluctuations correspondent à la variation de la taille de la boîte de simulation due à la vibration du réseau. C'est pour cela qu'à basse température (< 750 K), lorsqu'il y a peu de vibration, les points sont rapprochés autour d'une même valeur et que la dispersion des valeurs devient de plus en plus importante à mesure que la température augmente. Nous ajustons donc l'évolution de tous les points à l'aide d'un polynôme d'ordre 2 pour obtenir la valeur moyenne du paramètre de maille en fonction de la température. Pour comparaison, nous avons reporté sur chaque graphique les données obtenues par M.W.D. Cooper avec ces mêmes potentiels mais avec une méthode différente de celle que nous avons utilisée. Les équations des polynômes d'ajustements de nos points sont également indiquées sur la Figure 119.

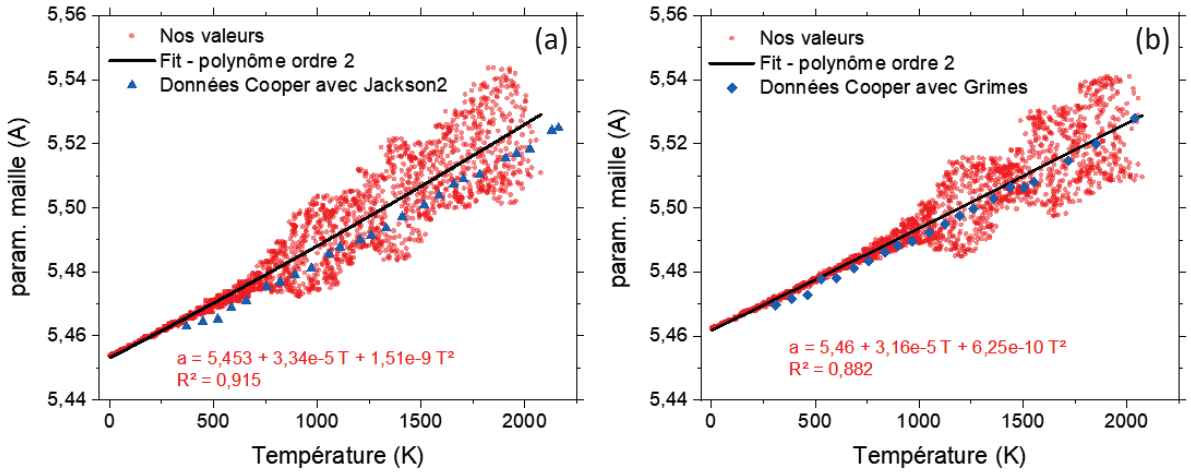

Figure 119 Evolution du paramètre de maille en température avec les potentiels, en (a) de Nicoll, en (b) de Grimes. Les résultats sont comparés aux données calculées par M.W.D. Cooper avec ces mêmes potentiels (on rappelle que le potentiel de Jackson2 est équivalent à celui de Nicoll) (Cooper, 2015).

Nos valeurs sont en bon accord avec la littérature malgré une méthodologie différente, nous validons donc notre utilisation des potentiels en température. Il est à noter que, dans la littérature, ces potentiels ne sont pas ceux qui reproduisent le mieux les propriétés élastiques d'UO_2.

3. Résultats des simulations numériques sur les systèmes Cs dans UO_2 et Mo dans UO_2

Nous présentons maintenant les résultats des simulations réalisées en statique et en dynamique moléculaire obtenus à l'aide des protocoles et potentiels empiriques décrits dans les sections précédentes.

Nous présentons d'abord les énergies de formation des défauts neutres dans UO_2 et d'incorporation du Cs et du Mo dans différents défauts obtenus par calculs de statique moléculaire avec GULP, suivis des résultats sur la diffusion de O, Mo et Cs dans UO_2 obtenus par calculs de dynamique moléculaire avec LAMMPS.

3.1 Energies de formation des défauts et d'incorporation du Cs et Mo dans UO_2 par calculs de statique moléculaire

L'ensemble des résultats de statique moléculaire présentés ont été obtenus avec une boîte de simulation de 768 atomes.

3.1.1 Energies de formation des défauts neutres dans UO_2

L'énergie de formation de ces défauts (paires de Frenkel et Schottky) est directement comparable entre les diverses méthodologies de calculs (DFT, potentiels semi-empiriques) puisqu'il n'y a pas d'énergie de référence à calculer comme on peut le voir sur les réactions et équations correspondantes ci-dessous. Elles sont donc tout-à-fait adaptées pour évaluer nos potentiels semi-empiriques sur l'aspect énergétique.

- Cas de la paire de Frenkel d'oxygène (PF_O) :

$$N\ UO_2 \rightarrow \{O_I^{2-} + V_O^{2+} \text{ dans } N\ UO_2\}$$

$$E_f(PF_O) = E_{def} - E_{parfait}$$

- Cas du défaut de Schottky (S) :

$$N\ UO_2 \rightarrow \{2\ V_O^{2+} + V_U^{4+} \text{ dans } N\ UO_2\} + UO_2$$

$$E_f(S) = E_{def} - E_{parfait} + E(UO_2)$$

Les calculs ont été effectués avec la méthode de Mott-Littleton, en utilisant des rayons des sphères I et IIa de respectivement 14 et 24 Å pour les paires de Frenkel et de 9 et 20 Å pour le défaut de Schottky. Les rayons ont été choisis en accord avec les préconisations de Govers *et al.* (Govers *et al.*, 2007).

Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 30 en comparaison avec les données de la littérature pour les mêmes potentiels (Govers *et al.*, 2007), pour le potentiel SMTB-Q (Sattonnay et Tétot, 2013) et pour des calculs DFT (Crocombette, 2002). Nous avons choisi de comparer avec les valeurs de Crocombette car dans le chapitre 1 nous avions vu que ses valeurs étaient les plus proches des valeurs expérimentales.

Tableau 30 Energies de formation des défauts neutres dans UO_2 calculées avec différents potentiels en DM. Les données sont comparées à la DFT.

	Energie de formation (eV)					
	Nicoll	**Nicoll**	**Grimes**	**Grimes**	**SMTB-Q**	**DFT**
	Mes résultats	(Govers *et al.*, 2007)	**Mes résultats**	(Govers *et al.*, 2007)	(Sattonnay et Tétot, 2013)	(Crocombette, 2002)
PF_O-1	3,8	3,9	5,7	5,8	4,4	3,8
PF_O-2	3,8	4,0	5,8	5,8		
PF_U	15,0	14,7	18,9	18,7	6,1	10,6
S1	6,4	6,4	7,3	7,3	9,4	5,8
S2	6,0	6,0	7,0	7,0		
S3	5,9	5,6	7,2	7,2		

D'après le Tableau 30, on observe que l'utilisation des potentiels de Grimes et de Nicoll dans notre étude et dans celle de Govers *et al.* donne les même résultats (Govers *et al.*, 2007). La méthodologie des calculs d'énergies de défauts avec GULP est donc validée.

En comparant avec les données de la DFT et du potentiel SMTB-Q, nous remarquons qu'il existe une dispersion des résultats assez importante. En particulier, les énergies de formation des paires de Frenkel d'uranium qui sont très surestimées avec le potentiel de Nicoll et d'autant plus avec le potentiel de Grimes. On note d'ailleurs que, de manière générale, le potentiel de Grimes donne de moins bons résultats que le potentiel de Nicoll. Malgré ces disparités, l'ordre de grandeur des énergies de formation des différents défauts reste tout de même respecté. Quel que soit le potentiel utilisé, l'énergie de formation la plus favorable est celle de la PF_O, et la moins favorable, celle de la PF_U.

3.1.2 Energies de formation et d'incorporation du molybdène dans UO_2

Dans le Tableau 31, nous présentons les résultats des calculs d'énergie de formation du Mo effectués avec le potentiel de Nicoll et les comparons avec les données de la littérature. La méthodologie de calcul est exactement la même que précédemment, à savoir l'utilisation de la méthode de Mott-Littleton, sans prise en compte des références (cf. 2.1).

Tableau 31 Energie de formation (eV) du Mo^{4+} dans différents défauts, calculées avec le potentiel de Nicoll.

	DM	
	Mes résultats avec (Nicoll *et al.*, 1997)	(Nicoll *et al.*, 1997)
V_U	-6,8	-6,8
V_O	11,5	-
interstitiel	-70,6	-70,6
$V_U + V_O$	9,4	9,5
S	27,1	27,2

Nos résultats sont quasiment identiques à ceux obtenus par Nicoll *et al.* (Nicoll *et al.*, 1997) validant ainsi notre méthodologie de calcul en statique moléculaire avec les potentiels de paires impliquant le Mo^{4+}.

A partir de ces données, nous avons calculé les énergies d'incorporation du Mo dans UO_2 (cf. annexe 1). Elles sont présentées dans le Tableau 32 et comparées aux données DFT de Brillant *et al.* (Brillant, Gupta et Pasturel, 2009).

Tableau 32 Energies d'incorporation du Mo, comparées aux valeurs de la DFT. Les valeurs d'énergies les plus favorables sont en gras.

	Energies d'incorporation du Mo (eV)	
	Mes résultats avec (Nicoll *et al.*, 1997)	**DFT** (Brillant, Gupta et Pasturel, 2009)
V_U	**-11,4**	**-7,6**
V_O	70,0	1,7
interstitiel	5,1	-0,9
$V_U + V_O$	-9,8	-6,4
S	-7,6	-3,1

Nous pouvons observer un bon accord avec les données DFT, excepté la valeur de la lacune d'oxygène qui est très élevée. Cette disparité peut provenir du choix de la référence pour le calcul (cf. annexe 1) ou bien de la charge du défaut (+6). Néanmoins, la tendance entre les calculs DM et DFT est respectée : le Mo est favorablement incorporé dans la lacune d'uranium, suivi de la di-lacune et du Schottky. Son incorporation en position interstitiel est possible selon la DFT, mais peu probable, et son incorporation dans la lacune d'oxygène est très défavorable.

3.1.3 Energies de formation et d'incorporation du césium dans UO_2

Nous avons calculé les énergies de formation des défauts dans UO_2 et d'incorporation du Cs dans ces défauts avec le code GULP, selon la même méthodologie que celle utilisée pour le Mo (cf. 3.1.2).

Tableau 33 Energies de formation (eV) du Cs dans différents défauts, calculées avec le potentiel de Grimes.

	Mes résultats (Grimes et Catlow, 1991)
V_U	79,8
V_O	25,7
interstitiel	10,1
$V_U + V_O$	93,6
S	108,8

Pour comparer ces résultats avec ceux de la littérature, nous avons calculé l'énergie d'incorporation du Cs dans UO_2 (cf. annexe 1). Nous avons également calculé l'énergie d'incorporation à partir des données de Grimes et Catlow qui ont évalué l'énergie de solution des PF dans $UO_{2\pm x}$ et l'énergie de formation effective des défauts pouvant piéger les PF (Grimes et Catlow, 1991). Nous présentons nos résultats et ceux de la littérature dans le Tableau 34. Les données sont également comparées aux énergies d'incorporation calculées en DFT par Brillant *et al.* (Brillant, Gupta et Pasturel, 2009).

Tableau 34 Energie d'incorporation (eV) du Cs^+ dans différents défauts. Comparaison avec les données des énergies d'incorporation obtenues par DFT (en gris). Les valeurs d'énergie les plus favorables à l'incorporation du Cs sont en gras.

	Energie d'incorporation (eV)		
	Mes résultats avec (Grimes et Catlow 1991)	Résultats avec les données de Grimes et Catlow (Grimes et Catlow, 1991)	**DFT** (Brillant, Gupta et Pasturel, 2009)
V_U	**-4,8**	**-6,1**	**-1,2**
V_O	6,6	9,1	6,4
interstitiel	8,1	9,9	7,5
$V_U + V_O$	-3,3	-5,6	-1,1
S	-3,7	-5,5	-0,6

Les énergies calculées dans notre étude sont en bon accord avec les données de Grimes et la DFT. Le Cs est favorablement incorporé dans la lacune d'uranium, dans la di-lacune et dans le défaut de Schottky. En revanche, son incorporation dans la lacune d'oxygène ou en position interstitielle est hautement défavorable.

Pour conclure, ces calculs permettent de mettre en évidence que le Cs et le Mo sont favorablement incorporé dans la lacune d'uranium, simple, associée à une ou deux lacunes d'oxygène (di-lacune et Schottky respectivement). L'incorporation du Cs en position interstitiel ou dans une lacune d'oxygène est en revanche très peu probable. Ainsi, les calculs de diffusion du Cs et du Mo, ont tous été réalisés en les incorporant dans une lacunes d'uranium, puis en ajoutant différents défauts. Nous nous sommes également intéressés à la diffusion de l'oxygène, que l'on sait être mobile dans le dioxyde d'uranium et dont les défauts sont majoritairement formés dans UO_2.

Nous allons maintenant nous intéresser à la diffusion de l'oxygène dans d'autres défauts dans UO_2 puis présenter les résultats sur la diffusion du Cs et du Mo dans UO_2 obtenus par calculs de DM.

3.2 Etude de la diffusion de l'oxygène dans UO_2 en DM

Dans un premier temps, nous avons étudié la diffusion de l'oxygène seul (sans Cs ou Mo) dans UO_2 afin de valider notre méthodologie de calculs du MSD en température grâce aux nombreuses données de la littérature.

Dans un deuxième temps, nous nous sommes intéressés à l'effet du Mo ou du Cs sur la diffusion de l'oxygène dans UO_2. L'évolution du comportement de l'oxygène en présence de l'un de ces atomes est en effet un indicateur des interactions Cs-O ou Mo-O.

3.2.1 Diffusion de l'oxygène dans différents défauts neutres créés dans UO_2

Nous nous sommes d'abord intéressés aux configurations correspondant à des boîtes d'UO_2 stœchiométriques et neutres. Nous avons donc étudié la diffusion de l'oxygène dans une boîte d'UO_2 parfaite, puis en présence d'une paire de Frenkel oxygène (dissociée) et, enfin, en présence d'un défaut de Schottky. Les systèmes correspondant à ces deux défauts sont présentés sur la Figure 120.

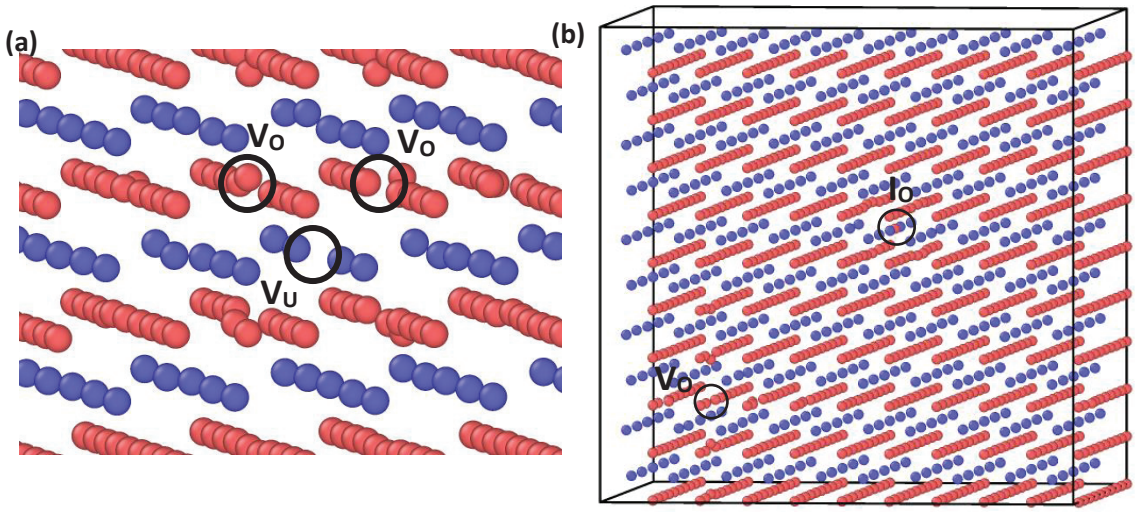

Figure 120 Images des systèmes d'UO_2, en (a) avec un défaut de Schottky et en (b) avec une paire Frenkel oxygène dissociée. Les atomes d'oxygène sont en rouge et ceux d'uranium en bleu. Pour plus de clarté, tous les atomes sont représentés avec la même taille.

Boîte parfaite d'UO_2

Les MSD de l'oxygène et de l'uranium ont été calculés dans une boîte parfaite d'UO_2 de 1500 atomes à une température de 2500 K avec les potentiels de Nicoll et de Grimes pendant 200 ps. Les résultats sont montrés sur la Figure 121. On rappelle que cette température est la température maximale à laquelle nous avons effectué les simulations.

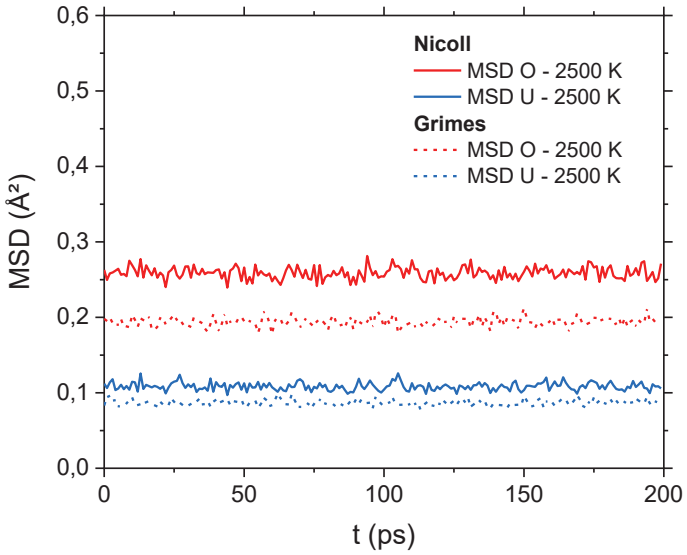

Figure 121 Evolution du MSD de l'oxygène et de l'uranium dans UO_2 à 2500 K en l'absence de défauts.

Sur la Figure 121, on observe que les MSD de U et O ne présentent pas de pente, il n'y a donc pas d'auto-diffusion de ces espèces dans ces conditions. Les variations observées correspondent aux vibrations atomiques de l'oxygène et de l'uranium sous l'effet de la température. On remarque que les MSD n'ont pas la même valeur selon le potentiel utilisé : les valeurs obtenues avec le potentiel de Grimes sont plus faibles que celles obtenues avec le potentiel de Nicoll.

Diffusion de l'oxygène en présence d'une PF_O dissociée

Le MSD de l'oxygène a été calculé aux températures de 2100, 2300 et 2500 K pendant 200 ps dans un système UO_2 de 1500 atomes contenant une paire Frenkel oxygène dissociée (cf. Figure 120(b)). Cette configuration est particulièrement intéressante car elle permet d'étudier la diffusion de la lacune et de l'interstitiel d'oxygène de manière individuelle avant une éventuelle recombinaison des deux défauts. Les MSD de l'oxygène obtenus avec les potentiels de Grimes et Nicoll sont présentés sur la Figure 122.

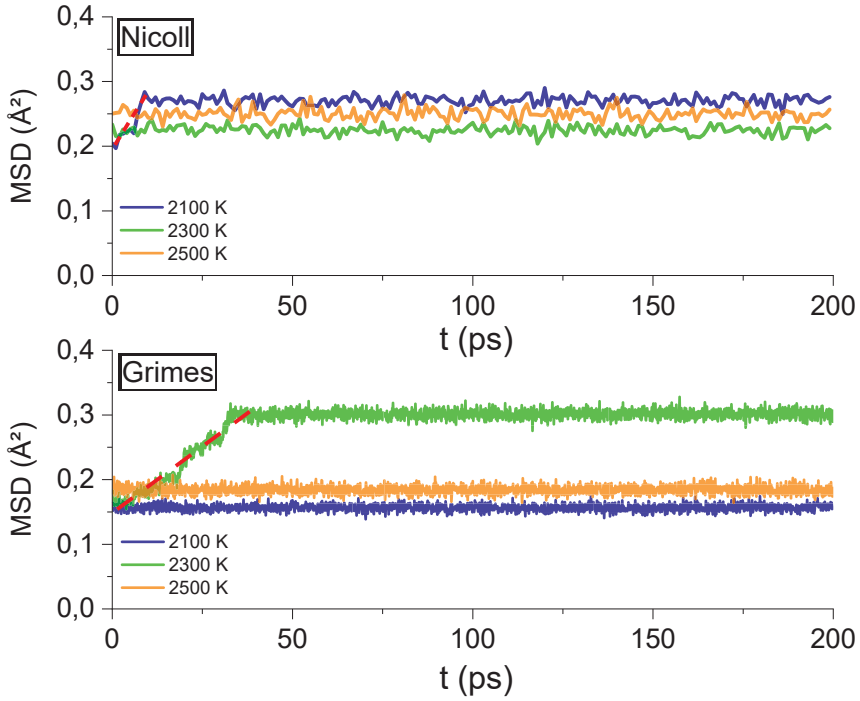

Figure 122 Evolution du MSD de l'oxygène en présence d'une paire de Frenkel oxygène avec les potentiels de Nicoll et Grimes, à 2100, 2300 et 2500 K.

On observe, pour les deux potentiels, que les MSD ont des valeurs initiales (à t = 0 ps) identiques à celles obtenues dans l'UO_2 parfait. Deux pentes, représentées avec des tirets rouges sur la Figure 122, sont observées dans les 50 premiers ps de la simulation, à 2100 K pour le potentiel de Nicoll et à 2300 K pour le potentiel de Grimes. Ces pentes sont représentatives de la diffusion de l'oxygène qui est caractérisée par une augmentation du MSD. Avec le potentiel de Grimes, à partir de la pente et de l'équation (56), nous avons calculé un coefficient de diffusion de l'oxygène de $4{,}2 \times 10^{-11}$ m²/s à 2300 K. Lorsque le MSD redevient constant, cela signifie qu'il y a eu une recombinaison de la paire de Frenkel. Ces évènements sont statistiques et la recombinaison peut se produire avant le calcul du MSD pendant la rampe en température ou l'étape d'équilibration. Nous avons donc suivi les déplacements des atomes pour chaque simulation sur l'ensemble de la simulation (à partir de la rampe en température). A titre d'exemple, la Figure 123 présente le déplacement en trois dimensions de la lacune d'oxygène et de l'interstitiel d'oxygène au cours de la simulation à 2100 K avec le potentiel de Nicoll. Cette figure a été réalisée grâce à une analyse des images de la simulation avec le logiciel de visualisation OVITO.

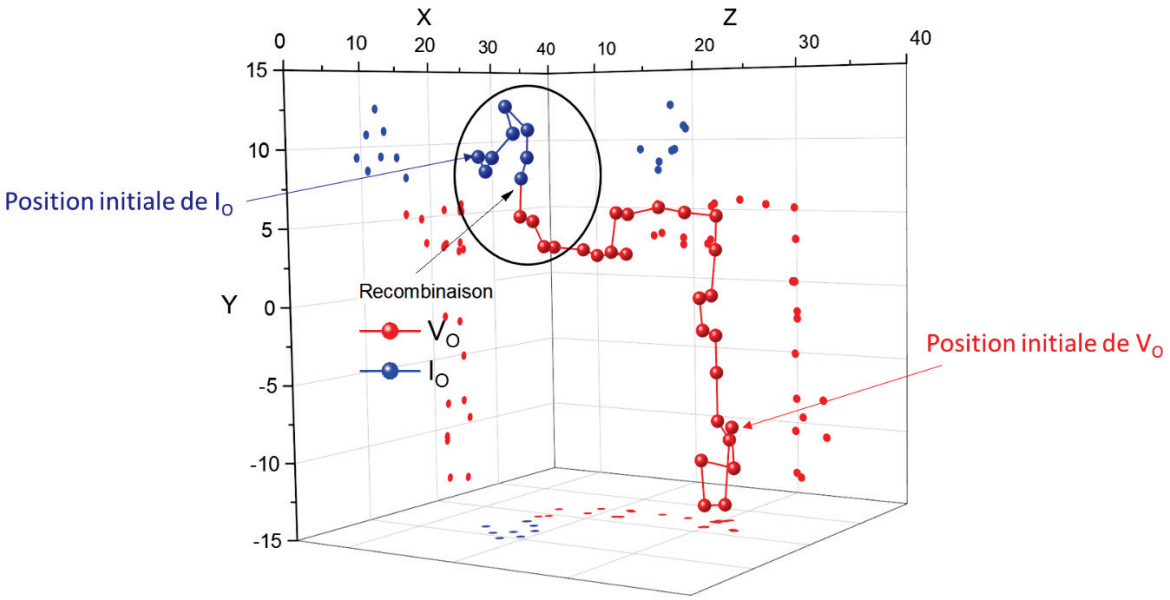

Figure 123 Evolution de la PF_O avec le potentiel de Nicoll à 2100 K. Les sauts de la lacune (rouge) et de l'interstitiel oxygène (bleu) sont représentés et permettent d'observer la recombinaison de la paire de Frenkel oxygène.

On observe qu'après 26 sauts de la lacune d'oxygène et 4 sauts de l'interstitiel d'oxygène, il y a recombinaison. Le cercle sur la Figure 123 pointe les évènements observés sur la pente de la Figure 122. Nous avons relevé le temps de la simulation correspondant au premier saut observé pour la lacune d'oxygène et pour l'interstitiel d'oxygène. Lorsque ce saut était effectué pendant la rampe en température, nous avons également relevé la température correspondante. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 35.

Tableau 35 Récapitulatif des évènements de sauts lors des simulations (en considérant le début de la montée en température comme le temps initial).

Potentiel		**Nicoll**			**Grimes**		
Simulation		**2100**	**2300**	**2500**	**2100**	**2300**	**2500**
Premier saut (Vo)	**t (ps)**	17	17	15	30	22	23
	T (K)	1750	1720	1490	2160	1835	1860
Premier saut (Io)	**t (ps)**	25	22	25	32	25	24
	T (K)	2120	2080	2465	2145	2115	1965

Les données du Tableau 35 mettent en évidence que dans nos conditions de simulations, V_O devient mobile à environ 1800 ± 220 K tandis que I_O ne devient mobile qu'à plus haute température (environ 2150 ±170 K). Cette tendance est confirmée par la Figure 123 où on observe que la lacune a effectué plus de sauts que l'interstitiel. On en déduit donc que la lacune est plus mobile que l'interstitiel.

Par ailleurs, la nature des sauts a pu être identifiée :

- V_O se déplace par sauts directs entre sites tétraédriques.

- I_O saute entre sites octaédriques en deux temps : un atome dans un site tétraédrique voisin saute dans un site octaédrique libre et l'interstitiel saute dans le site tétraédrique devenu libre, ces deux sauts sont simultanés. Selon la définition de Dorado *et al.*, il s'agit d'un mécanisme interstitiel indirect (Dorado, Freyss et Bertolus, 2010). Cela signifie par ailleurs que l'interstitiel oxygène n'est pas toujours le même atome dans la simulation.

De ces calculs, on en déduit qu'il est nécessaire d'incorporer des défauts dans le système pour permettre à l'oxygène de diffuser plus facilement dans nos simulations de DM. Nous avons voulu tester cette hypothèse avec un défaut neutre de plus grande taille : le défaut de Schottky.

Diffusion de l'oxygène dans un Schottky

Nous présentons sur la Figure 124 le déplacement quadratique moyen (MSD) de l'oxygène en fonction du temps dans un système UO_2 comprenant un défaut de Schottky, calculés avec les potentiels de Nicoll et Grimes à 2100, 2300 et 2500 K.

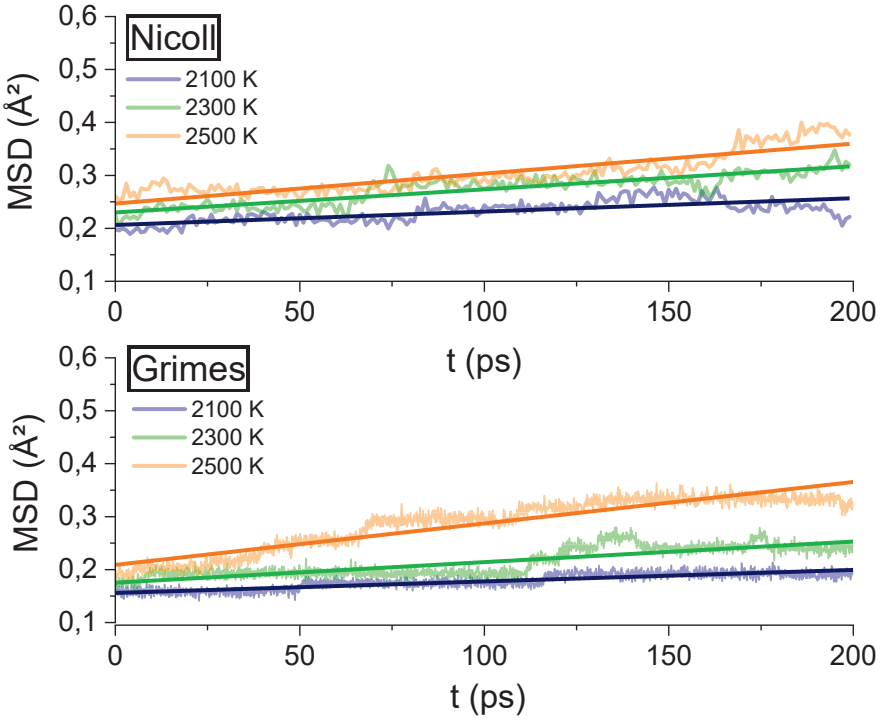

Figure 124 Evolution du MSD de l'oxygène en présence d'un défaut de Schottky avec les potentiels de Nicoll et Grimes, à 2100, 2300 et 2500 K.

La Figure 124 montre que le MSD de l'oxygène augmente en fonction du temps entre 2100 et 2500 K. L'oxygène est donc mobile dans UO_2 dans cette gamme de température lorsqu'il est en présence d'un défaut de Schottky. En revanche, la lacune d'uranium reste immobile dans tous nos calculs.

A partir des pentes des MSD, nous avons calculé les coefficients de diffusion de l'oxygène selon l'équation (56). Ils sont présentés pour les potentiels de Nicoll et de Grimes dans le Tableau 36.

Tableau 36 Coefficients de diffusion de l'oxygène (m^2/s) dans UO_2 en présence d'un Schottky.

T (K)	Nicoll	Grimes
2100	$2,5 \times 10^{-12}$	$2,2 \times 10^{-12}$
2300	$4,4 \times 10^{-12}$	$3,9 \times 10^{-12}$
2500	$5,7 \times 10^{-12}$	$7,8 \times 10^{-12}$

Nous observons que les coefficients de diffusion de l'oxygène obtenus avec les deux potentiels sont très comparables. Les valeurs sont de l'ordre de 10^{-12} m^2/s.

Une analyse des mécanismes de diffusion de l'oxygène dans ce système a permis de mettre en évidence que les lacunes d'oxygène se déplacent mais restent proches de leur site initial, au voisinage de V_U, comme montré sur la Figure 125.

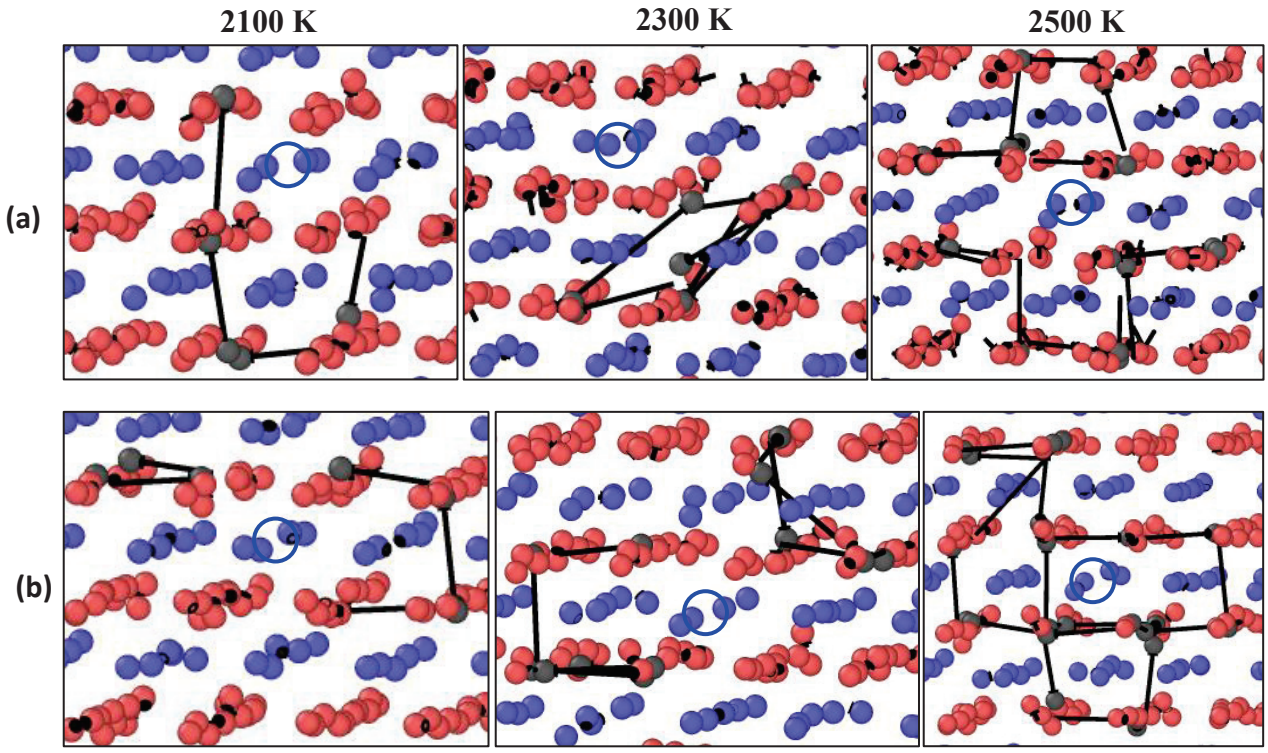

Figure 125 Images montrant les positions successives des lacunes d'oxygène (atomes gris) autour de V_U (cercle bleu) dans UO_2 à 2100, 2300 et 2500 K. En (a) avec le potentiel de Nicoll, en (b) avec le potentiel de Grimes. Les atomes grisés correspondent aux atomes ayant effectué un ou plusieurs sauts et les flèches sont les vecteurs de déplacement de ces atomes entre le début de la rampe et la fin de la simulation.

Sur la Figure 125, il faut noter que les vecteurs représentent le déplacement total des atomes d'oxygène au cours de la simulation. L'analyse image par image de chaque simulation a permis d'observer que les lacunes sautent seulement sur les sites tétraédriques du réseau, comme ce que nous avions déjà observé dans le cas de la paire de Frenkel oxygène.

Les lacunes d'oxygène restent donc à proximité de V_U, qui est immobile jusqu'à 2500 K. On peut donc conclure que les lacunes d'oxygène sont stabilisées par la lacune uranium et qu'il n'y a pas de dissociation du Schottky aux températures étudiées. C'est pourquoi les coefficients de diffusion de l'oxygène sont plus faibles que ceux déterminés avec la PF_O (qui était de $4{,}2\text{x}10^{-11}$ m²/s à 2300 K). Il est cependant intéressant de noter que plus la température augmente et plus les lacunes sont en mesure de s'éloigner du Schottky initial. C'est pourquoi les coefficients de diffusion sont plus élevés à mesure que la température augmente.

3.2.2 Diffusion de l'oxygène dans UO_2 non stœchiométrique

Nous nous sommes également intéressés à la diffusion d'un interstitiel et d'une lacune d'oxygène, qui induisent respectivement une charge -2 et +2 dans le système UO_2. On note qu'elles sont automatiquement corrigées par l'algorithme d'Ewald (utilisé dans LAMMPS) qui considère un bruit de fond neutralisant les charges.

Les évolutions des MSD de l'oxygène, aux températures de 2100, 2300 et 2500 K pour V_O et I_O sont présentées sur la Figure 126. Ces calculs ont été réalisés avec le potentiel de Nicoll.

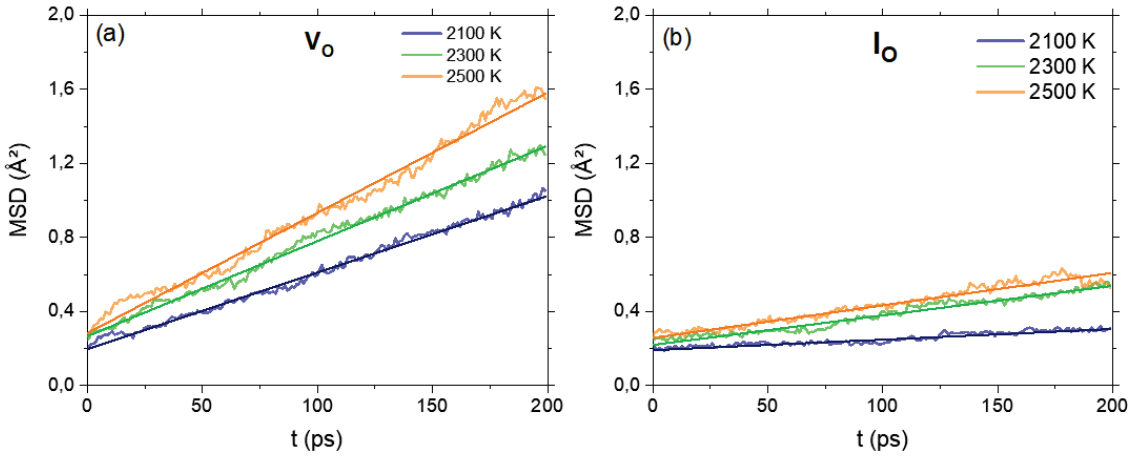

Figure 126 Evolution du MSD de l'oxygène en présence (a) d'une lacune d'oxygène et (b) d'un interstitiel d'oxygène avec le potentiel de Nicoll, à 2100, 2300 et 2500 K.

On observe, pour V_O et I_O, les pentes des MSD de l'oxygène, caractéristiques de la diffusion de ce dernier, augmentent avec la température. Les coefficients de diffusion calculés à partir de ces résultats sont récapitulés dans le Tableau 37.

Tableau 37 Coefficients de diffusion (m²/s) de la lacune et l'interstitiel d'oxygène dans $UO_{2\pm x}$.

T (K)	V_O	I_O
2100	$4{,}2 \times 10^{-11}$	$5{,}7 \times 10^{-12}$
2300	$5{,}1 \times 10^{-11}$	$1{,}6 \times 10^{-11}$
2500	$6{,}5 \times 10^{-11}$	$1{,}8 \times 10^{-11}$

La diffusion est plus importante dans le cas de la lacune d'oxygène d'un facteur 4 à 5. On remarque que le coefficient de diffusion de V_O est du même ordre de grandeur que celui de PF_O à 2300 K ($4{,}2 \times 10^{-11}$ m²/s). Dans ce dernier défaut, la diffusion était principalement due à V_O car I_O était moins mobile, ces résultats sont donc cohérents.

A titre d'illustration, nous montrons les trajectoires de la lacune d'oxygène et de l'interstitiel d'oxygène à 2300 K sur les Figure 127(a) et (b) respectivement.

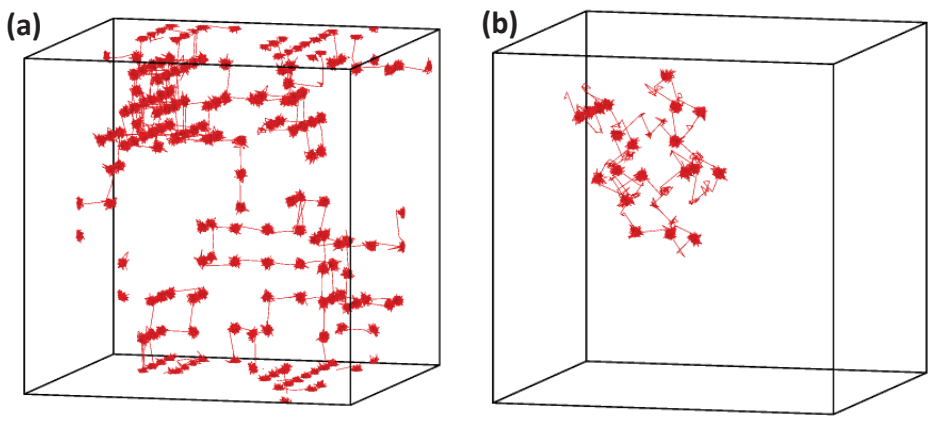

Figure 127 Trajectoire de V_O en (a) et de I_O en (b), à 2300 K.

A partir des trajectoires présentées sur la Figure 127, nous en déduisons les mécanismes de saut de Io et de Vo décrits précédemment (cf. 3.2.1). En effet, sur la Figure 127(a), nous observons que les sauts de la lacune d'oxygène ont lieu suivant les trois directions <100>, résultant des sauts de site tétraédrique en site tétraédrique. Cette géométrie est caractéristique du sous-réseau oxygène de type cubique simple. Sur la Figure 127(b), la trajectoire semble moins ordonnée car l'Io saute en deux temps de site octaédrique à site octaédrique. Cela explique que I_O soit moins mobile que V_O et que les coefficients de diffusion de l'oxygène dans cette configuration soient plus faibles.

Effet de la charge

Nous nous sommes intéressés à l'impact de la charge introduite par un interstitiel d'oxygène. Pour cela nous avons effectué un calcul comprenant un I_O mais dont la charge est compensée par l'introduction de deux ions U^{5+}, placés autour de l'interstitiel. Nous avons également étudié l'effet d'une charge plus importante en ajoutant une lacune d'uranium à côté de l'interstitiel. Cela nous permet d'estimer l'impact de la charge sur la diffusion de l'oxygène. Les charges de ces différentes configurations sont présentées dans le Tableau 38.

Tableau 38 Charge induite par l'ajout d'un I_O seul, à proximité d'une lacune d'uranium et entouré de deux ions U^{5+} dans le système simulé.

Défaut ajouté dans la structure	Charge induite
I_O	-2
$I_O + V_U$	-6
$I_O + 2\ U^{5+}$	0

Les évolutions des MSD de l'oxygène selon ces différentes configurations sont présentées sur la Figure 128. Les coefficients de diffusion correspondant sont donnés dans le Tableau 39.

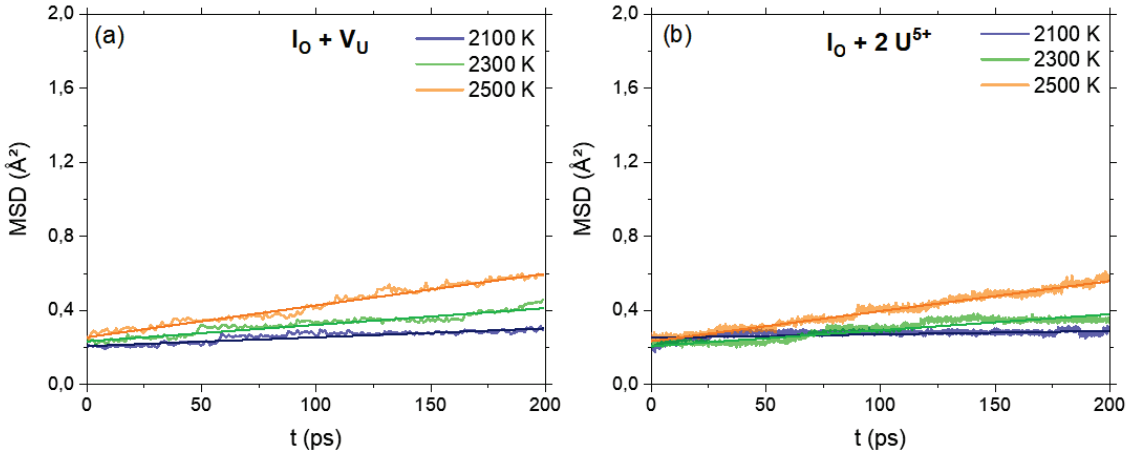

Figure 128 Evolutions du MSD de l'oxygène, en présence (a) d'un I_O placé dans V_U et (b) d'un I_O entouré de deux ions U^{5+}.

Nous comparons les résultats sur la diffusion de l'oxygène pour ces différentes configurations à l'aide du Tableau 39. Nous observons que les pentes des deux cas présentés sont assez similaires. On note que l'interstitiel d'oxygène entouré de deux ions U^{5+} ne s'est pas dissocié lors de la simulation.

Tableau 39 Coefficients de diffusion (m²/s) de l'interstitiel d'oxygène dans différentes configurations (simple, avec V_U et entouré de deux U^{5+}).

T (K)	I_O	$I_O + V_U$	$I_O + 2\ U^{5+}$
2100	$5{,}7 \times 10^{-12}$	$4{,}8 \times 10^{-12}$	$1{,}8 \times 10^{-12}$
2300	$1{,}6 \times 10^{-11}$	$9{,}0 \times 10^{-12}$	$8{,}6 \times 10^{-12}$
2500	$1{,}8 \times 10^{-11}$	$1{,}7 \times 10^{-11}$	$1{,}6 \times 10^{-11}$

Les coefficients de diffusion de l'interstitiel d'oxygène sont du même ordre de grandeur, quelle que soit la charge du système. Nous pouvons donc conclure que s'il y a un effet de la charge, il n'est pas facilement identifiable avec nos simulations. Nous avons calculé des énergies d'activation grâce à la loi d'Arrhenius pour V_O et I_O de respectivement 0,50 ± 0,05 eV et 1,3 ± 0,6 eV.

Comparaison des coefficients de diffusion et des énergies d'activation de l'oxygène avec la littérature

Afin de comparer nos résultats sur l'énergie d'activation de la diffusion de l'oxygène, nous avons récapitulé des résultats des énergies de migration de V_O et I_O de la littérature dans le Tableau 40.

Tableau 40 Energies de migration d'interstitiel d'oxygène et de la lacune d'oxygène, obtenues avec différents potentiels empiriques.

V_O	I_O	Réf.
0,40	1,3	Govers avec avec le potentiel de Yamada (Govers *et al.*, 2007)
0,30	1,3	Govers avec le potentiel de Basak (Govers *et al.*, 2007)
0,33	0,7	(Morelon *et al.*, 2003)
0,68	0,8	SMTB-Q (MBongo *et al.*, 2019)

L'E_a calculée pour V_O est en bon accord avec le potentiel SMTB-Q (cf. chapitre 1, Figure 19). En revanche, la valeur obtenue pour I_O est plus élevée que la valeur obtenue avec le potentiel SMTB-Q (0,8 eV). Si l'on compare à des potentiels qui n'ajustent pas les charges, nous pouvons observer que nos valeurs sont en très bon accord avec la littérature.

Concernant les coefficients de diffusion, nos observations sont en bon accord avec la littérature car la plupart des études en DM sur la diffusion de l'oxygène s'accordent à dire que celle-ci n'est observable qu'à partir de 2000 K (Basak, Sengupta et Kamath, 2003; Govers *et al.*, 2009; Li et Tian, 2010). En effet, la DM ne permet de traiter la diffusion de l'oxygène qu'à haute température en raison d'une faible statistique d'évènements sur les temps de simulation considérés. Entre 2000 et 3000 K, les valeurs des coefficients de diffusion de l'oxygène obtenus par Govers *et al.* sont entre 10^{-11} et 10^{-12} m²/s (Govers *et al.*, 2009). Basak a obtenu les valeurs de $5{,}4 \times 10^{-11}$ et 3×10^{-10} m²/s à, respectivement, 2300 K et 2700 K (Basak, Sengupta et Kamath, 2003).

Ainsi, cette partie nous a permis de valider les potentiels de Grimes et de Nicoll pour les calculs de la diffusion de l'oxygène dans UO_2. Nous pouvons donc maintenant envisager d'étudier le comportement diffusif du césium et du molybdène dans UO_2.

3.3 Mobilité des éléments Cs et Mo dans UO_2

De manière similaire à l'étude de la diffusion de l'oxygène, l'étude de la diffusion du Cs et du Mo dans UO_2 a été réalisée en ajoutant un atome de Cs ou de Mo dans un système UO_2 de 1500 atomes contenant divers défauts. L'ajout d'un atome de Mo ou d'un atome de Cs dans un système de 1500 atomes correspond à une concentration d'environ 0,07 %at., ce qui est assez proche de nos conditions expérimentales (concentration équivalente aux implantations à 10^{15} ions/cm²).

Nous présentons dans un premier temps les résultats sur la mobilité du Cs dans UO_2, suivis des résultats sur la mobilité du Mo.

3.3.1 Mobilité du Cs dans UO_2

Pour rappel, tous les calculs impliquant la présence de Cs ont été effectués avec le potentiel de Grimes. Nous avons étudié la mobilité du Cs dans V_U, V_U+V_U, Schottky et Schottky+V_U. Le Cs est toujours placé initialement dans une lacune d'uranium constitutive de ces défauts.

Nous avons d'abord étudié la mobilité d'un atome de Cs lorsqu'il est incorporé dans une lacune d'uranium, sans autre défaut dans le système. Le calcul a été réalisé à 2500 K et les MSD des différents atomes du système en fonction du temps sont présentés sur la Figure 129.

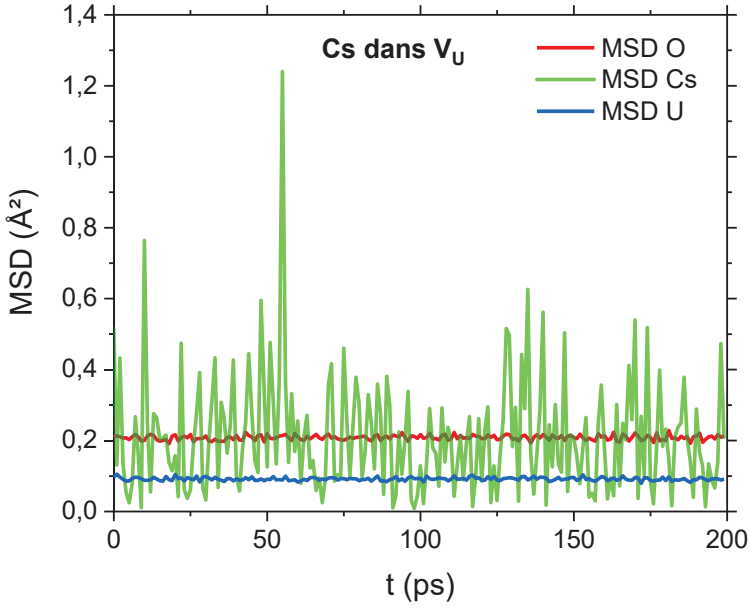

Figure 129 MSD de l'oxygène, du Cs et de l'uranium à 2500 K lorsque Cs est dans une lacune d'uranium.

Cette figure montre que le Cs ne diffuse pas dans cette configuration. On remarque également, qu'il n'y a aucune diffusion ni de l'oxygène ni de l'uranium, de manière cohérente avec les précédentes observations. En effet, nous avions déjà noté que la température de 2500 K est insuffisante pour permettre la diffusion de l'uranium et que la diffusion de l'oxygène nécessite l'ajout de défauts d'oxygène. Nous notons que les valeurs des MSD de l'oxygène et de l'uranium sont les mêmes que dans une boîte d'UO_2 parfaite.

Afin d'induire la mobilité du Cs, il est nécessaire d'ajouter une lacune uranium supplémentaire au voisinage de l'atome de Cs. Les résultats sont présentés sur la Figure 130.

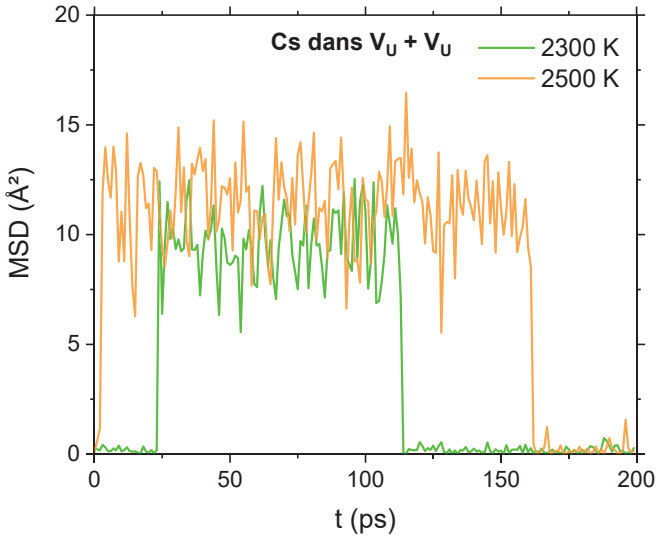

Figure 130 MSD du Cs dans une di-lacune d'uranium à 2300 et 2500 K.

A 2300 et 2500 K, nous observons une rapide augmentation du MSD du Cs à respectivement 25 et 3 ps. Cette augmentation correspond à un saut du Cs dans la seconde lacune d'uranium. Lorsque le Cs revient à sa position initiale, la valeur du MSD reprend également sa valeur initiale. La seule différence notable entre les deux températures est la durée pendant laquelle le Cs reste dans la seconde lacune.

Ces résultats montrent que le Cs est mobile en présence d'une lacune d'uranium à son voisinage mais nous n'observons pas de diffusion car il n'y a pas d'autres défauts dans le système pouvant l'accueillir. Cela confirme que le processus limitant la diffusion du Cs est la diffusion de l'uranium car les deux V_U sont immobiles, ne permettant pas au Cs de se déplacer plus loin dans le réseau.

Nous avons représenté, sur la Figure 131(a), le MSD de l'oxygène du système Cs dans Vu+Vu et sur la Figure 131(b) le MSD de l'oxygène dans le même système mais sans césium.

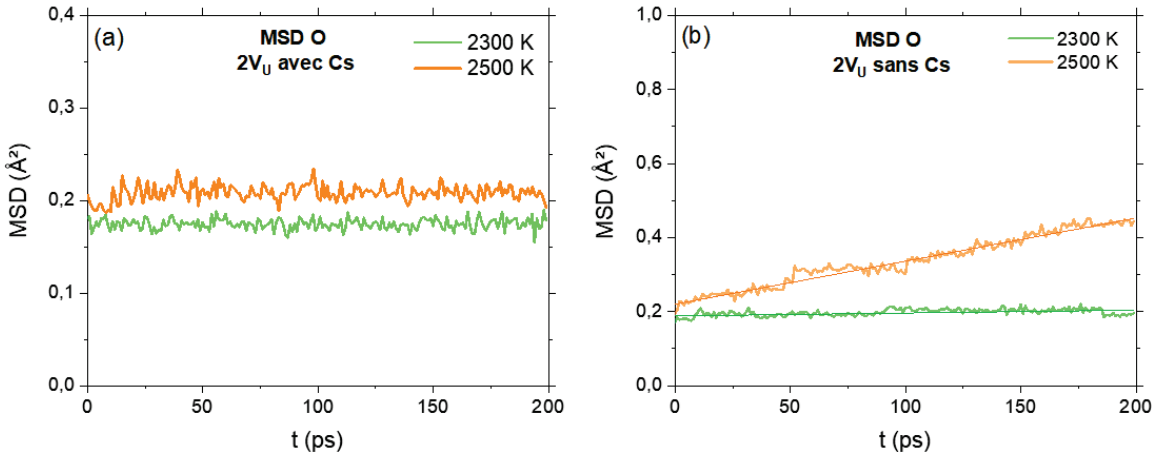

Figure 131 MSD de l'oxygène en présence de (a) Cs dans V_U+V_U et (b) V_U+V_U, à 2300 et à 2500 K.

Sur la Figure 131(a), on remarque qu'il n'y a pas de diffusion de l'oxygène en présence du césium alors que la Figure 131(b) montre que sans césium, l'oxygène diffuse en présence de 2 V_U.

La Figure 132 présente les trajectoires des atomes d'oxygène (à 2300 K). Nous avons observé la formation de deux PF_O. Dans un premier temps, les interstitiels d'oxygène créés dans cette configuration, restent proches de la di-lacune d'uranium puis migrent plus loin dans le système selon un mécanisme interstitiel indirect décrit précédemment. Les deux lacunes d'oxygène restent localisées autour des lacunes d'uranium, créant ainsi une tétralacune ($2V_U + 2V_O$) stable dans nos conditions de simulation. La diffusion mesurée est donc due aux deux I_O et non pas aux V_O qui restent dans la tétralacune formée.

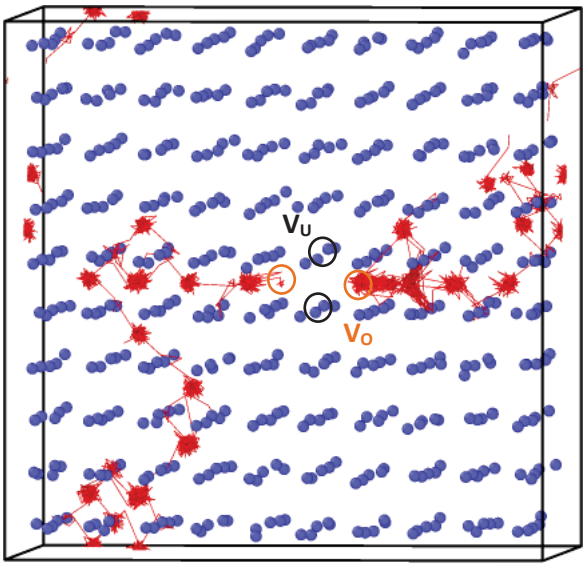

Figure 132 Trajectoires des atomes d'oxygène (en rouge). Au voisinage des deux V_U (encerclées), des interstitiel d'oxygène se créent et migrent par un mécanisme interstitiel indirect de part et d'autre des lacunes d'uranium. Seuls les atomes d'uranium sont représentés (bleu) et les atomes d'oxygène ne sont pas représentés pour plus de clarté.

Nous avons testé des défauts de plus grande taille : un Schottky et un Schottky plus une lacune d'uranium (appelé tétralacune) pour vérifier l'hypothèse de la mobilité du Cs avec des défauts de plus grande taille. La Figure 133 présente le MSD du Cs pour ces configurations aux températures de 2100, 2300 et 2500 K.

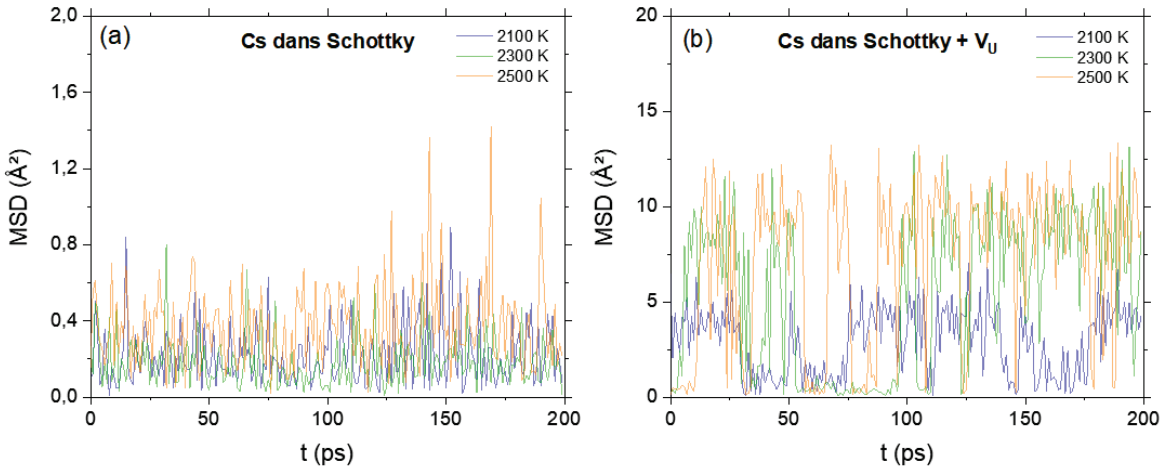

Figure 133 MSD du Cs dans un Schottky en (a) et dans une tétralacune en (b), à 2100, 2300 et 2500 K

La Figure 133(a) montre qu'il n'y a pas de saut de césium. Cela s'explique par le fait que le césium reste bien incorporé dans la lacune d'uranium, défaut le plus favorable à son incorporation contrairement aux lacunes d'oxygène. L'influence des V_O à proximité ne lui permettent pas non plus de migrer ailleurs. La Figure 133(b) montre de nombreux sauts aux différentes températures testées indiquant un impact des lacunes d'oxygène pour favoriser le déplacement du césium d'une V_U à une autre V_U. Nous avons également suivi le déplacement de l'oxygène dans ces configurations ; les MSD de l'oxygène issus de ces simulations sont présentés sur la Figure 134.

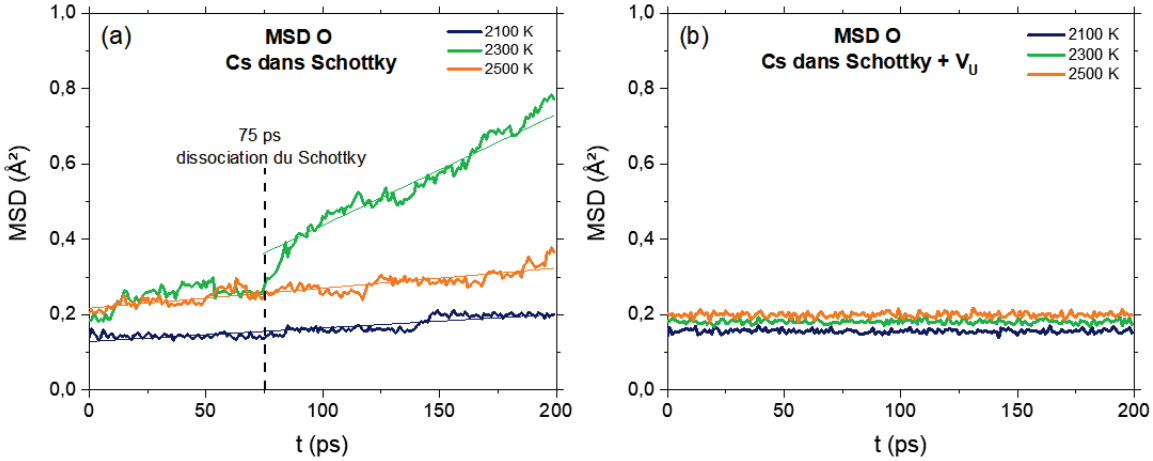

Figure 134 MSD de l'oxygène calculé dans les configurations Cs dans S en (a) et Cs dans S + V_U (tétralacune) en (b), à 2100, 2300 et 2500 K.

Concernant la diffusion de l'oxygène associée au césium dans une tétralacune (Figure 134(b)), on observe que les MSD sont constants quelle que soit la température. L'analyse des trajectoires montre que les lacunes d'oxygène sont limitées à un saut et ne bougent plus. Cela montre un effet stabilisant du Cs dans cette configuration qui résulte probablement d'un effet électrostatique due à la charge de l'ion Cs^+.

En ce qui concerne le défaut de Schottky (Figure 134(a)), la diffusion des lacunes d'oxygène est possible lorsque le césium est dans la lacune d'uranium du défaut Schottky. Nous avons déterminé des valeurs de coefficients de diffusion de 3,6 x 10^{-12} m²/s à 2100 K et de 5,3 x 10^{-12} m²/s à 2500 K. Ces valeurs sont proches de celles trouvées dans la même configuration mais sans Cs. L'analyse des trajectoires montre que l'oxygène reste proche de la lacune d'uranium initiale comme dans le cas du Schottky sans Cs. La seule différence notable est à 2300 K où la pente est plus importante et donne un coefficient de diffusion de 3 x 10^{-11} m²/s. Cette valeur s'explique à partir de la Figure 135 qui présente la trajectoire des atomes d'oxygène au cours de la simulation à 2300 K.

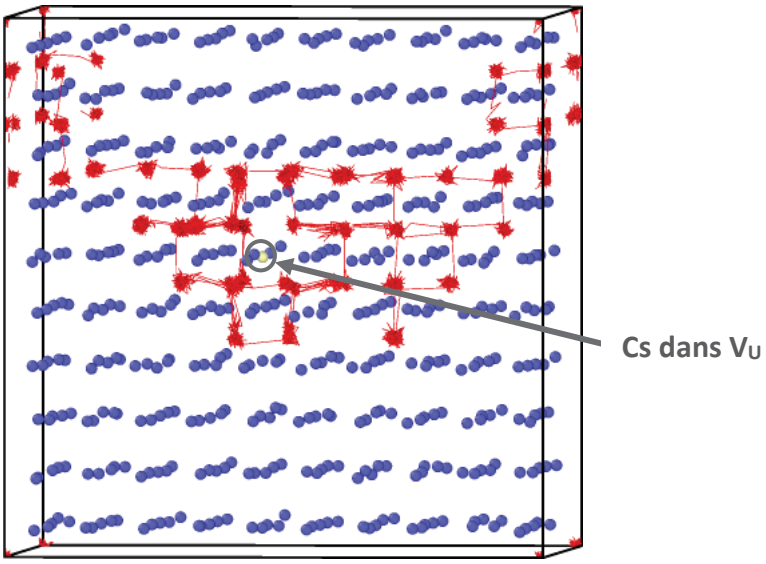

Figure 135 Trajectoires des lacunes d'oxygène (rouge) autour du Cs (en jaune) incorporé dans V_U à 2300 K. Les atomes en bleu représentent les atomes d'uranium et les atomes d'oxygène ne sont pas représentés pour plus de clarté.

L'analyse des données nous a permis de voir que l'oxygène reste proche de la lacune initiale d'uranium puis arrive à s'échapper à 75 ps (cf. Figure 134). Le défaut de Schottky est ainsi dissocié et à partir de ce moment, la lacune d'oxygène diffuse beaucoup plus rapidement et atteint une valeur de coefficient de diffusion proche de celui de la lacune seule (qui est de 5 x 10^{-11} m^2/s).

3.3.2 Mobilité du Mo dans UO_2

Pour rappel, tous les calculs de diffusion du Mo ont été effectués avec le potentiel de Nicoll. Nous avons étudié la mobilité du Mo dans V_U, V_U+V_U, S et S+V_U. Comme pour l'étude du Cs, le Mo est toujours placé initialement dans une lacune d'uranium.

Les Figure 136(a) et (b) présentent les évolutions des MSD de l'oxygène et du molybdène dans les configurations Mo dans V_U et Mo dans V_U+V_U à 2100, 2300 et 2500 K.

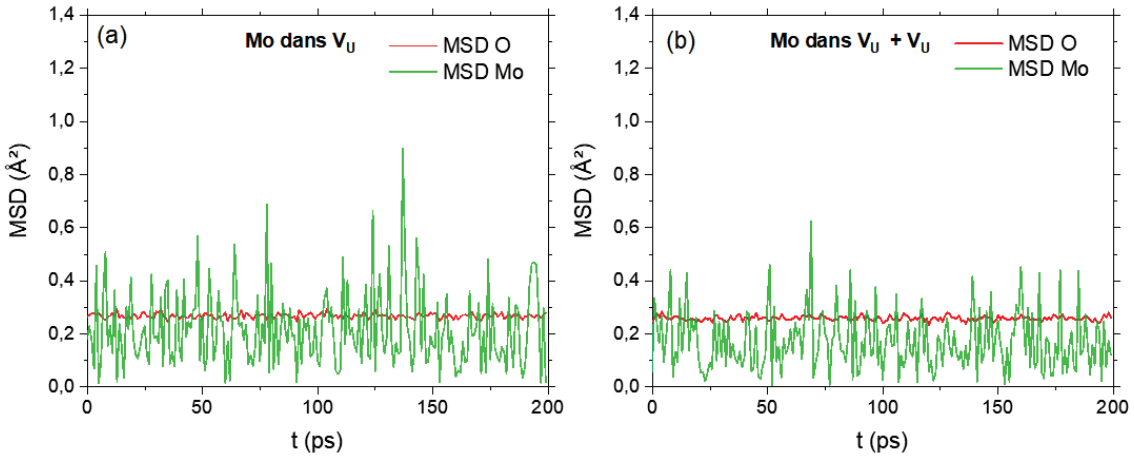

Figure 136 MSD du Mo dans (a) placé dans V_U (b) dans 2V_U à 2500 K. Le MSD de l'oxygène est également représenté.

On observe que dans les deux configurations (V_U et $2V_U$), le Mo ne bouge absolument pas. Le Mo^{4+} est parfaitement incorporé dans la lacune d'uranium et ne saute pas, même s'il a une autre lacune d'uranium à proximité. De même, l'oxygène ne diffuse pas en accord avec les observations précédentes pour le Cs dans ces mêmes défauts.

Nous avons également placé un Mo^{4+} dans un défaut de Schottky et dans une tétralacune. Les résultats du MSD de l'oxygène et du Mo correspondant sont présentés sur la Figure 137.

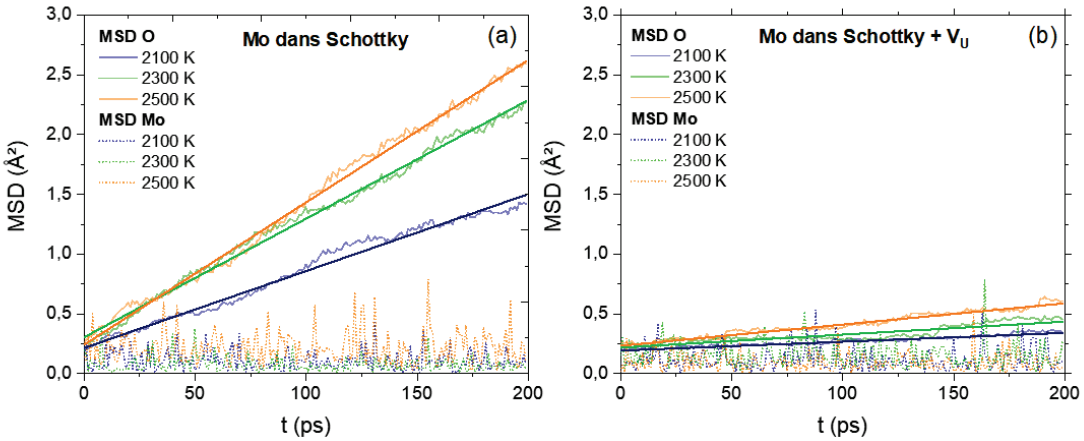

Figure 137 MSD du Mo et de l'oxygène dans les configurations (a) Mo dans S et (b) Mo dans S + V_U, à 2100, 2300 et 2500 K.

Le Mo ne bouge toujours pas quel que soit le défaut. Le MSD de l'oxygène est plus important dans le cas du défaut de Schottky car les lacunes d'oxygène ne voient plus la lacune d'uranium qui est occupée par le Mo, elles sont dissociées de V_U, et peuvent diffuser librement. Concernant la tétralacune, les lacunes d'oxygène diffusent moins vite car elles restent piégées à proximité de la lacune d'uranium, comme dans une configuration Schottky simple, comme le montre la Figure 138.

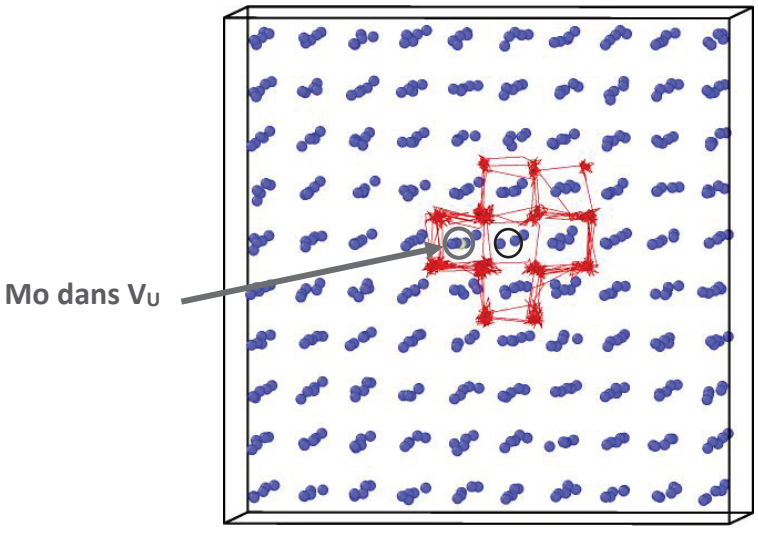

Figure 138 Trajectoires des lacunes d'oxygène autour de V_U (entourée en noir) à 2500 K. L'atome de Mo est en jaune et les atomes d'uranium en bleu, les atomes d'oxygène ne sont pas représentés pour plus de clarté.

Le Tableau 41 récapitule les coefficients de diffusion de l'oxygène pour ces deux défauts.

Tableau 41 Coefficients de diffusion de l'oxygène (m²/s) en présence de Mo dans S avec et sans V_U.

T (K)	Position du Mo	
	Schottky	**Schottky + V_U**
2100	$6{,}4 \times 10^{-11}$	$7{,}4 \times 10^{-12}$
2300	$9{,}9 \times 10^{-11}$	$1{,}1 \times 10^{-11}$
2500	$1{,}2 \times 10^{-10}$	$1{,}8 \times 10^{-11}$

Les valeurs des coefficients de diffusion de l'oxygène présentent un ordre de grandeur de différence selon qu'il y a ou non la présence de la lacune d'uranium à proximité du défaut Mo dans S. Cet écart est cohérent puisque sans V_U l'oxygène diffuse de manière équivalente au cas $2V_O$ (pour une V_O, le coefficient de diffusion était d'environ 5×10^{-11} m²/s) et avec V_U, les V_O sont liées sous forme de Schottky. On note cependant que les coefficients de diffusion de l'oxygène dans cette dernière configuration sont plus élevés en présence de Mo d'un facteur 3 (Schottky simple : $D_O \sim 4 \times 10^{-12}$ m²/s).

4. Conclusion

Nous avons utilisé les potentiels de Grimes et de Nicoll en température pour étudier les mécanismes de migration du césium et du molybdène dans UO_2. La méthodologie a été validée en étudiant la diffusion de l'oxygène et les résultats sont du même ordre de grandeur que ceux de la littérature.

Nous avons montré que le molybdène restait immobile au cours des simulations quel que soit le type de défaut testé, de la simple lacune d'uranium à la tétralacune ($2V_U+2V_O$). A l'inverse, le césium effectue plusieurs sauts lorsqu'il a une lacune d'uranium à proximité de sa position. Ces résultats semblent indiquer que le césium pourrait diffuser plus rapidement que le molybdène. Cependant, comme le mécanisme limitant a été identifié comme étant la diffusion des lacunes d'uranium, ces résultats restent qualitatifs puisqu'aucun coefficient de diffusion du Cs ou du Mo dans UO_2 n'a pu être déterminé.

Concernant la diffusion de l'oxygène, nous avons montré que la lacune d'oxygène diffuse plus rapidement que l'interstitiel d'oxygène. Dans un défaut de Schottky, les lacunes sont peu mobiles car elles sont liées à la lacune d'uranium. Le Schottky ne se dissocie pas jusqu'à 2500 K. Par ailleurs, nous avons montré un effet de la présence de Cs et du Mo sur la diffusion de l'oxygène. Dans la configuration Schottky, lorsque le Cs est incorporé dans V_U, les lacunes d'oxygène présentent un comportement similaire : elles diffusent mais sont localisées autour de la V_U initiale. A l'inverse, lorsque Mo^{4+} est incorporé dans V_U, on observe une diffusion importante de l'oxygène : les V_O ne sont plus liées sous forme de Schottky et diffusent rapidement dans l'ensemble du système. Dans la configuration tétralacune, nous observons des phénomènes inverses : en présence de Cs l'oxygène ne diffuse plus. En présence de Mo, l'oxygène se comporte comme pour un Schottky simple : les V_O sont liées à V_U et ne semblent pas impactées par la présence du Mo à proximité.

Ces différences de comportement de l'oxygène en présence de Cs ou de Mo sont peut-être dues à la nature des interactions entre ces éléments. Néanmoins l'aspect de la charge est à considérer. En effet, les ions Cs et Mo ont respectivement une charge +1 et +4. Le Mo a donc une charge identique à celle des ions U. Ainsi, lorsqu'un ion Mo est en substitution d'un ion U, les charges sont équilibrées contrairement au Cs qui induit une charge -3 localement. Les atomes d'oxygène ne vont donc pas répondre de la même manière à ces différents environnements électroniques.

Pour conclure, nous avons vu que la DM « classique » n'est pas la méthode la plus adéquate pour étudier des phénomènes de diffusion dans nos conditions. En effet, le facteur limitant la diffusion du Cs et du Mo dans UO_2 est la diffusion de l'uranium, trop lente pour être observée dans nos conditions de simulation. Nous n'avons donc pas pu calculer de coefficient de diffusion du Cs et du Mo avec la DM classique. En perspectives, deux méthodes en particulier seraient à mettre en œuvre :

- la dynamique moléculaire accélérée : les méthodes TAD (*Temperature Accelerated Dynamics*) ou *Hyperdynamics* sont implémentées dans LAMMPS et pourraient être testées.

- Monte-Carlo cinétique : cette méthode permet de simuler des temps beaucoup plus longs mais il faut connaître tous les chemins possibles de migration ainsi que les probabilités d'occurrence associées.

CHAPITRE 6 : DISCUSSION

La migration assistée par irradiation du Cs sous l'effet d'irradiation aux ions lourds dans un régime purement électronique (I de 60 MeV) ne sera pas discutée ici. En effet, nos conditions d'irradiation n'ont pas permis d'observer de mobilité du Cs, avec ou sans Mo. D'autres irradiations seraient à mettre en œuvre pour approfondir l'étude du comportement du Cs sous irradiation. Il faudrait, en particulier, étudier l'impact du flux d'irradiation en utilisant un flux au moins cinq fois plus important que celui utilisé, soit environ $5x10^{11}$ I/cm²/s.

Dans ce dernier chapitre, nous proposons donc une discussion des mécanismes possibles impliqués dans la migration thermique du Cs, avec et sans Mo, dans le dioxyde d'uranium stœchiométrique et sur-stœchiométrique.

Nous avons mis en œuvre une méthode originale basée sur un couplage SIMS-MET afin de comprendre les mécanismes de comportement et de migration du Cs et déterminer ses coefficients de diffusion apparents dans UO_2 et UO_{2+x}. Le SIMS a été utilisé pour suivre l'évolution des profils de concentration des éléments implantés en fonction de leur concentration et des différents traitements thermiques. Cela a été possible grâce à l'utilisation d'un porte-échantillon tournant qui permet de s'affranchir de l'abrasion préférentielle des grains d'UO_2 et d'améliorer la reproductibilité et la résolution en profondeur de nos analyses. L'originalité de notre étude provient également de la double implantation du Cs et du Mo permettant d'étudier l'influence du Mo sur la migration du Cs. L'étude par SIMS du comportement de ces deux éléments présents de manière simultanée n'avait encore jamais été réalisée. De plus, nous avons proposé une décomposition des profils de concentration en plusieurs gaussiennes, permettant de découpler les différents mécanismes en jeu (transport, relâchement ou diffusion selon la loi de Fick), basés notamment sur les observations MET. Ces résultats expérimentaux ont également été corrélés avec des calculs de dynamique moléculaire effectués en parallèle.

1. Mécanismes de diffusion du Cs dans UO_2 et UO_{2+x}

Nous avons réalisé des implantations de Cs à différentes fluences ($2x10^{14}$, 10^{15} et 10^{16} Cs/cm²) dans des pastilles d'UO_2 qui ont ensuite été recuites sous atmosphère réductrice à différentes températures entre 1000 et 1600 °C.

Ces expériences ont permis de mettre en évidence la forte mobilité du Cs qui migre dès la température de 1200 °C à une fluence de 10^{15} Cs/cm² (0,08 %at. au Rp). Nous avons également mesuré un relâchement de Cs à partir de 1400 °C allant jusqu'à 48 % après 12 h de recuit à 1600 °C.

Dans UO_2, après les recuits entre 1300 et 1600 °C, les profils de concentration du Cs obtenus par SIMS peuvent être décomposés en trois gaussiennes distinctes correspondant à trois contributions (cf. chapitre 3, Figure 72) :

- Une partie correspondant à une diffusion de Cs (gaussienne G2),
- Une accumulation de Cs à la surface liée à la formation de bulles alignées à 50 nm de profondeur, observées par MET à 1600 °C (gaussienne G1),
- Le blocage d'une partie du Cs à une profondeur moyenne de 80 nm correspondant au maximum de concentration de défauts d'implantation calculé par SRIM (gaussienne G3).

Les coefficients de diffusion apparents du Cs ont été obtenus à partir des gaussiennes « de diffusion » (G2) en utilisant la loi de Fick. Nous avons calculé une énergie d'activation de 2,5 eV entre 1300 et 1600 °C. Il faut noter que nous n'avons pas observé d'effet de la fluence d'implantation, puisque les coefficients de diffusion du Cs restent du même ordre de grandeur de $2x10^{14}$ à 10^{16} Cs/cm².

Nous avons également étudié la mobilité du Cs dans UO_{2+x}. Des pastilles d'$UO_{2,03}$ et d'UO_2 implantées en Cs à une fluence de 10^{15} Cs/cm² (et $2x10^{14}$ Cs/cm² pour UO_2) ont été recuites sous atmosphère oxydante (Ar sec, $pO_2 = 10^{-6}$ atm) à 1400 et 1600 °C. Nous avons observé une diffusion du Cs mais aucun piégeage de ce dernier en surface. On peut donc supposer qu'il n'y a pas de formation de bulles de Cs dans les échantillons oxydés, même si nous n'avons pas pu le vérifier par MET. Les profils de concentration du Cs obtenus à partir de ces échantillons ont donc été décomposés en deux contributions correspondant respectivement à la diffusion du Cs en profondeur et au blocage du Cs dans les défauts d'implantation. Nous montrons que la stœchiométrie initiale de UO_{2+x} (x = 0 ou 0,03) et la fluence de Cs implanté n'ont pas d'influence significative sur les valeurs des coefficients de diffusion apparents à 1600 °C. Bien que nous n'ayons que deux températures, nous avons pu estimer l'énergie d'activation de diffusion du Cs à 2,3 eV, donc du même ordre de grandeur que dans UO_2 en condition réductrice. Des recuits à plus basse température (950 °C, $pO_2 = 10^{-6}$ atm) sous atmosphère oxydante humide ont également été effectués. Un relâchement de Cs de 29 % a été observé mais aucune diffusion n'a été mesurée à cette température.

Dans la suite de cette partie 1, nous allons tout d'abord discuter des mécanismes liés à la diffusion du Cs dans UO_2 et UO_{2+x}. Les mécanismes impliqués dans la formation de bulles de Cs sous atmosphère réductrice et le blocage du Cs dans les défauts d'implantation seront discutés dans un second temps.

1.1 Quantification de la diffusion du Cs dans UO_2 et UO_{2+x}

Entre 1300 et 1600 °C, nous avons observé la diffusion d'une petite quantité de Cs vers la profondeur. Or, aucune bulle n'a été observée par MET à 1600 °C au-delà de 50 nm. Il est connu que la solubilité du Cs atomique dans UO_2 est faible. En effet, les calculs DFT et DM d'énergie de solubilisation montrent que le Cs serait insoluble dans UO_2 et légèrement soluble dans UO_{2+x} (Busker, Grimes et Bradford, 2000). Cette tendance est en accord avec les données expérimentales : Walker *et al.* ont déterminé que moins de 0,06 % massique (~ 0,1 % at.) de Cs est dissous dans de l'UO_2 irradié entre 1500 et 2000 °C (Walker, Bagger et Mogensen, 1996), et Kleykamp a déterminé que seulement 0,08 %at. de Cs se dissout dans UO_2 à 1900 °C (Kleykamp, 1993). Dans nos expériences, un processus de diffusion est mis en évidence pour une concentration maximale de Cs, estimée à partir du sommet de la gaussienne G2 utilisée lors de l'ajustement des profils de concentration. Cette concentration maximale est de 0,002

%at. pour les échantillons implantés à $2x10^{14}$ Cs/cm², de l'ordre de 0,01 %at. à 10^{15} Cs/cm² et 0,05 %at. dans les échantillons implantés à 10^{16} Cs/cm². Elle semble donc proportionnelle à la fluence d'implantation, mais reste, dans tous les cas, inférieure aux limites de solubilité du Cs données dans la littérature. Ces résultats nous permettent de supposer que le Cs diffuse sous une forme atomique.

Comparons les coefficients de diffusion du Cs dans UO_2 et UO_{2+x} obtenus dans notre étude avec ceux de la littérature à l'aide du diagramme d'Arrhenius présenté sur la Figure 139. Nous observons un bon accord entre nos résultats et ceux de la littérature. Le Tableau 42 présente les facteurs pré-exponentiels et les énergies d'activation de diffusion du Cs correspondants.

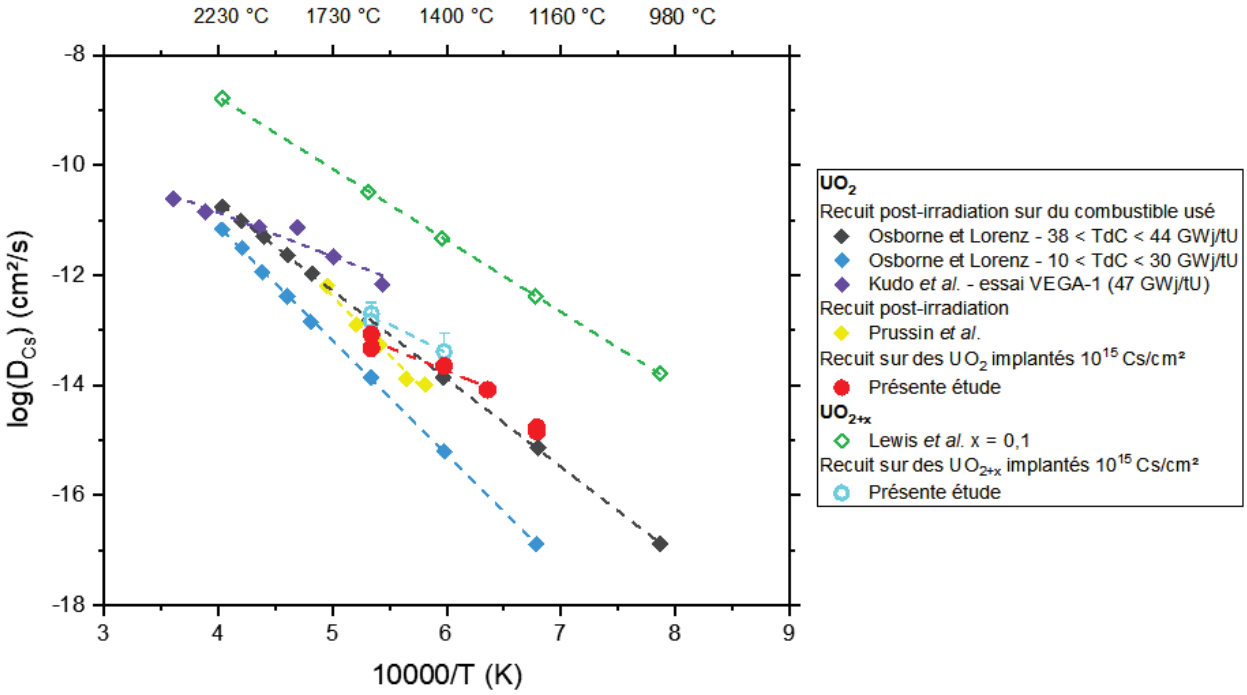

Figure 139 Diagramme d'Arrhenius de la diffusion du Cs dans UO_2 et UO_{2+x}. Les données de notre étude sont comparées à celles de la littérature.

Tableau 42 Tableau récapitulant les facteurs pré-exponentiels et énergies d'activation de diffusion du Cs dans UOx. Nos données sont en gras.

Type d'échantillon	T (°C)	Do (cm²/s)	Ea (eV)	Réf.
Combustible irradié (47 GWj/tU) puis recuit (VEGA-1)	1500 – 2500	$2,1 \times 10^{-8}$	1,6	(Kudo *et al.*, 2007a)
UO_{2+x} implanté 10^{15} Cs/cm² et recuit (atm. oxydante)	**1400 - 1600**	**$5,6x10^{-9}$**	**2,3**	**Nos données**
UO_2 implanté 10^{15} Cs/cm² et recuit (atm. réductrice)	**1300 - 1600**	**$5,6x10^{-9}$**	**2,5**	**Nos données**
Combustible irradié et recuit, puis oxydé (UO_{2+x}) x = 0,1	1350 - 1650	$3,6 \times 10^{-2}$	2,6	(Lewis *et al.*, 1995)
Combustible irradié et recuit 38 < TdC < 44 GWj/tU	1200 - 2200	$7,6 \times 10^{-3}$	3,2	(Osborne et Lorenz, 1992)
Combustible irradié et recuit 10 < TdC < 30 GWj/tU	1200 - 2200	$2,0 \times 10^{-3}$	4,2	(Osborne et Lorenz, 1992)
UO_2 faiblement irradié puis recuit (1 ppb de Cs)	1450 - 1750	$3,4 \times 10^{-2}$	4,3	(Prussin *et al.*, 1988)

Les énergies d'activation de diffusion du césium dans UO_2 parues dans la littérature sont assez dispersées, allant de 1,6 à 4,3 eV. Ces données laissent à penser que plus les échantillons sont irradiés plus l'énergie d'activation de diffusion du Cs diminue. Ce résultat est notamment illustré par les données d'Osborne, où l'énergie d'activation passe de 4,2 à 3,2 eV lors de l'augmentation du taux de combustion. La valeur d'énergie d'activation la plus élevée est obtenue par Prussin *et al.* qui ont étudié des pastilles d'UO_2 très faiblement irradiées, menant à la création de seulement 1 ppb de produits de fission (Prussin *et al.*, 1988). Dans ce matériau très faiblement endommagé, les auteurs ont obtenu une énergie d'activation de diffusion du Cs de 4,3 eV. Nos valeurs, obtenues sur des échantillons implantés, sont intermédiaires.

Le mécanisme de diffusion du Cs dans UO_2 a été étudié par de nombreux auteurs. Le site le plus favorable à l'incorporation du Cs est la lacune d'uranium, simple ou dans les amas de lacunes de type dilacune (V_U+V_O), défaut de Schottky ou tétralacune ($2V_U$ + 2 V_O), comme observé dans nos calculs de statique moléculaire et dans la littérature (Grimes et Catlow, 1991; Busker, Grimes et Bradford, 2000; Crocombette, 2002; Gupta, Pasturel et Brillant, 2009). D'après Busker *et al.*, la diffusion du Cs dans UO_2 est gouvernée par la diffusion de l'uranium (Busker, Grimes et Bradford, 2000). C'est aussi ce que montrent les calculs DFT de Gupta *et al.* Ils ont obtenu une énergie de migration du Cs entre deux lacunes d'uranium de 2,72 eV et une énergie de migration d'une lacune U de 5,6 eV (Gupta, Pasturel et Brillant, 2009), donc supérieure à celle du Cs. Cette dernière énergie est du même ordre de grandeur que les valeurs expérimentales d'énergies d'activation de l'auto-diffusion de l'uranium, comprises entre 3,1 et 5,6 eV (A. B. Auskern et Belle, 1961; Alcock *et al.*, 1965; Reimann et Lundy, 1969; Matzke, 1987; Sabioni, Ferraz et Millot, 1998) (cf. chapitre 1 partie 2.5.2). Par ailleurs, nos calculs de DM montrent que le Cs effectue des sauts entre les lacunes d'uranium mais nous n'observons pas de diffusion du Cs à cause de l'immobilité des lacunes d'uranium dans nos conditions de calculs. Ainsi, l'ensemble des calculs effectués montrent que l'auto-diffusion de l'uranium est le facteur limitant à la migration du Cs dans UO_2. Cela est cohérent avec les données expérimentales. L'irradiation d'UO_2 entraine la formation de lacunes d'uranium. Dans un échantillon faiblement irradié comme celui de Prussin *et al.*, la formation et la migration de ces lacunes sont les processus limitant à la diffusion du Cs. L'énergie d'activation de diffusion du Cs obtenue par ces auteurs est d'ailleurs du même ordre de grandeur que celle de l'auto-diffusion de l'uranium. A contrario, dans un UO_2 fortement irradié, de nombreuses lacunes d'uranium sont disponibles à proximité des atomes de Cs et permettent leur diffusion. Dans ce cas, l'auto-diffusion de l'uranium n'est pas le processus limitant et l'énergie d'activation mesurée correspond à la diffusion des atomes de Cs de lacunes en lacunes. On peut supposer que c'est le cas dans nos échantillons où de nombreuses lacunes d'U ont été créées lors de l'implantation de Cs.

Dans UO_{2+x}, les lacunes d'uranium sont plus nombreuses que dans UO_2 ce qui devrait théoriquement diminuer la valeur de l'énergie d'activation du Cs. Or nous obtenons des énergies d'activation de diffusion du Cs similaires dans UO_2 et dans UO_{2+x}. Cela montre que dans nos échantillons d'UO_2, il y a déjà une quantité suffisante de lacunes d'uranium créées par l'implantation pour permettre la diffusion du Cs. L'introduction de lacunes supplémentaires par l'oxydation d'UO_2 n'a donc pas d'effet sur l'énergie d'activation. En revanche, à température équivalente, nous montrons que le Cs diffuse plus rapidement dans UO_{2+x} que dans UO_2, en accord avec la littérature (Lewis *et al.*, 1995).

En conclusion, ce sont donc les défauts d'implantation qui influencent le comportement du Cs dans nos échantillons. La fluence de $2x10^{14}$ Cs/cm², correspondant à la fluence testée la plus basse, est encore trop élevée car des défauts étendus ont été observés dès l'implantation. Il serait donc intéressant d'effectuer les mêmes expériences mais à plus basse concentration de Cs comme l'ont fait Hocking *et al.* avec l'iode (Hocking, Verrall et Muir, 2001). En effet, ils ont étudié la diffusion de l'iode dans UO_2 en implantant les échantillons à une fluence de 10^{11} I/cm², leur permettant d'étudier la diffusion atomique de l'iode avec une influence quasi-nulle des défauts créés.

Il serait également intéressant d'étudier la diffusion du Cs en limitant les défauts liés à l'implantation, par exemple en effectuant un dépôt de Cs à la surface d'un échantillon d'UO_2.

1.2 Interactions du Cs avec les défauts d'implantation en fonction de la température

Lorsque la concentration de Cs dépasse le seuil de solubilité dans UO_2, alors le césium peut être piégé dans les défauts créés lors de l'implantation. Nous allons baser notre discussion sur la fluence de 10^{15} Cs/cm² puisque la comparaison des résultats obtenus par MET, SIMS et calculs SRIM nous permet d'obtenir des informations complémentaires sur l'endommagement du matériau et le piégeage du césium à cette fluence. Dès l'implantation, nous mettons en évidence deux zones au sein de la profondeur implantée :

- Une première zone (entre la surface et 150 nm) correspondant à la majorité des dpa calculés par SRIM, contient des défauts étendus mais surtout une majorité de défauts ponctuels tels que des lacunes d'uranium. Le logiciel SRIM prédit au maximum de défauts (noté Rd), situé à 80 nm, la formation de 9 dpa dont 22 % sont des lacunes d'uranium.
- Une deuxième zone (entre 150 et 300 nm) qui contient majoritairement des défauts étendus tels que des boucles et lignes de dislocations de type interstitiel créées par les cascades de collisions lors de l'implantation du Cs.

Lorsque ces échantillons sont recuits à 1000 °C, on observe la formation de bulles nanométriques de Cs dans la première zone. La densité de ces bulles a été déterminée à $(4,8\pm1,3)x10^{23}$ bulles/m³. La nucléation des bulles de Cs s'opère probablement dans les lacunes d'uranium (simple ou en amas de lacunes), dans lesquelles il est favorablement incorporé, créées lors de l'implantation. Cela expliquerait pourquoi on observe une répartition uniforme de petites bulles de Cs de taille nanométrique entre 0 et 120 nm de profondeur, là où les lacunes sont majoritairement présentes. Dans la littérature, Sabathier *et al.* ont observé la formation de bulles de Cs par MET sur un échantillon d'UO_2 implanté à 300 keV à une fluence de 10^{16} Cs/cm² après deux recuits de 20 min à 500 et à 600 °C. Ces bulles faisaient environ 2 nm et une densité de bulles de $10^{24} \pm 5x10^{23}$ bulles/m³ a été déterminée (Sabathier *et al.*, 2008). Si on tient compte des différences de fluences d'implantation, ces tailles et densités de bulles sont du même ordre de grandeur que celles que l'on a mesurées.

A 1600 °C, un pic de concentration de Cs est mis en évidence à environ 50 nm de la surface dû au piégeage du césium dans des bulles de tailles et aspects différents : des bulles facettées faisant entre 6 et 11 nm et de faible densité $(1,3\pm0,7)x10^{22}$ bulles/m³, et des plus petites bulles, sphériques, dont la répartition de taille varie entre 1 et 6 nm. La densité de ces bulles pressurisées a été déterminée à $(6,3\pm2,2)x10^{22}$ bulles/m³.

Dans la littérature, une distribution bimodale de bulles intragranulaires sphériques et facettées avait déjà été montrée par He *et al.* dans des échantillons d'UO_2 implantés en Kr à 1,8 MeV à une fluence de $5x10^{16}$ Kr/cm². Ces auteurs ont montré la présence de bulles de Kr de 1,5 nm après un recuit d'une heure à 1000 °C. Après un recuit à 1300 °C (1h), ces bulles coexistent avec de grandes bulles facettées de quelques nm de diamètre (He *et al.*, 2015), dont le nombre augmente après recuit à 1600 °C (1h). Ces observations sont donc en bon accord avec les nôtres, cependant, les bulles de Kr sont réparties uniformément dans la zone implantée, contrairement au Cs. B. Marchand *et al.* ont étudié le comportement du Xe implanté à 10^{15} Xe/cm² dans UO_2 en utilisant une méthodologie très proche de la nôtre. Après un recuit à 1600 °C, ils ont observé sur toute l'épaisseur implantée des bulles sphériques de deux tailles : la première entre 1 et 2 nm et la deuxième entre 5 et 7 nm (Marchand, 2012). Ces tailles de bulles sont identiques aux bulles de césium sphériques de notre étude.

Nos résultats sont donc en bon accord avec les données de la littérature sur les bulles des gaz rares dans UO_2. Cependant, nous notons une différence dans la répartition des bulles de Cs, qui sont concentrées sur une faible épaisseur centrée à 50 nm de la surface alors que dans le cas des gaz rares, elles sont présentes sur toute la profondeur d'implantation (He *et al.*, 2015).

La nature, taille et localisation des bulles mis en évidence par MET, et notamment la présence d'une zone déplétée de 50 nm à 1600 °C, laissent à penser que la croissance et la coalescence des bulles sphériques vers la surface de nos échantillons, se font selon le mécanisme d'Evans (Evans, 1994). Ce mécanisme peut être décrit de la manière suivante : lors du recuit, un flux de lacunes émis depuis la surface migre vers la profondeur de l'échantillon. Les petites bulles de Cs sphériques créées dans la zone implantée grossissent par absorption de ces lacunes. En parallèle, une partie des bulles peut migrer vers la surface sous l'effet du gradient de lacunes créés pendant le recuit. Les bulles arrivant ainsi à la surface sont relâchées, créant une zone déplétée entre la surface et 50 nm de profondeur. Le reste des bulles reste bloqué, grossit et se relaxe par absorption de lacunes. Elles adoptent alors un aspect facetté, propre au cristal UO_2. Ces bulles facettées peuvent ensuite grossir par captation d'atomes de Cs remis en solution depuis de plus petites bulles selon un mécanisme de murissement d'Ostwald (Tonks *et al.*, 2018).

La Figure 140 permet de résumer sur un seul et même schéma, les différents mécanismes de nucléation, de croissance et de migration des bulles.

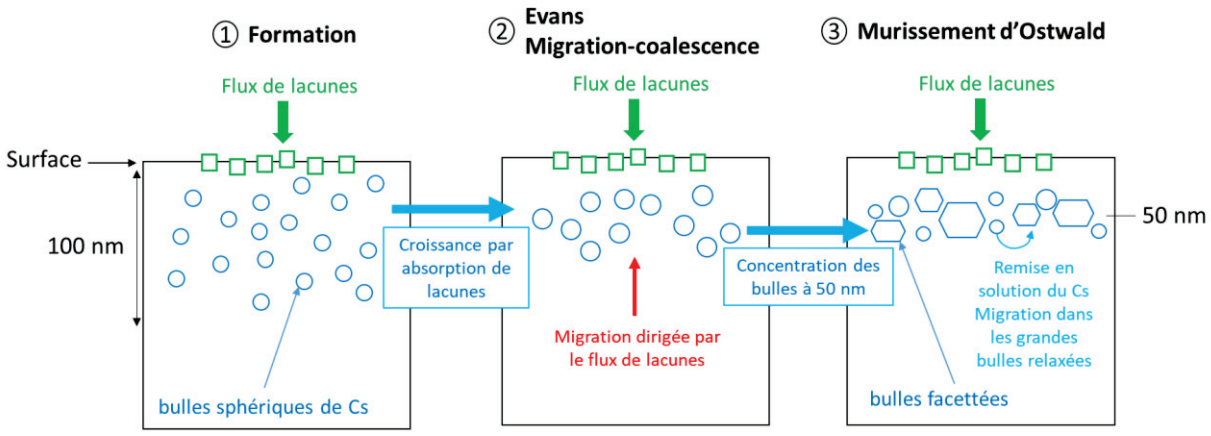

Figure 140 Illustration schématique des différents mécanismes liés à la nucléation et l'évolution des bulles de Cs dans les échantillons implantés à 10^{15} Cs/cm² en fonction de la température.

Dans UO_{2+x} nous n'avions pas observé de piégeage de Cs à 50 nm. Notre hypothèse est que le Cs ne peut pas former de bulles en surface car le flux entrant d'oxygène induit des recombinaisons des interstitiels d'oxygène avec les lacunes d'oxygène créées par implantation. Puisqu'il y a moins de lacunes disponibles, la formation de bulles de Cs est plus difficile ou celles formées ne peuvent pas grossir par absorption de lacunes. Ainsi la migration du Cs vers la surface n'est pas possible dans ces conditions et la quantité de Cs qui est au dessus du seuil de solubilité reste bloquée au Rp.

En conclusion, le Cs présente donc des similarités avec les gaz rares sur certains aspects, il est d'ailleurs souvent comparé au Xe dans la littérature. En effet, c'est un élément volatil qui est facilement relâché à hautes températures. Il forme des bulles et son comportement reproduit des comportements connu des bulles dans le combustible comme la création d'une distribution bimodale de bulles sphériques.

2. Mécanismes de migration du Cs dans UO_2 et UO_{2+x} en présence de Mo

2.1 Interactions Cs-Mo dans UO_2 sous atmosphère réductrice

Les résultats issus de la thèse de L. Sarrasin (Sarrasin *et al.*, 2019) montrent que le Mo, lorsqu'il est implanté à des fluences de 10^{15} ou 10^{16} Mo/cm² dans des pastilles d'UO_2, ne migre pas sous atmosphère réductrice jusqu'à 1600 °C. Des analyses XANES ont montré qu'après implantation et après recuit le Mo a un degré d'oxydation de zéro (Sarrasin *et al.*, 2019). Les échantillons de L. Sarrasin ont été caractérisés par ailleurs, par MET au JRC. La faible mobilité du Mo est expliquée par la formation de précipités métalliques après recuit réducteur, mis en évidence sur un échantillon implanté à $5x10^{16}$ Mo/cm² et recuit à 1600 °C sous atmosphère réductrice, comme montré sur la Figure 141. Les précipités sont distingués par les franges de Moiré. Ils sont présents sur l'ensemble de l'échantillon et font entre 5 à 10 nm.

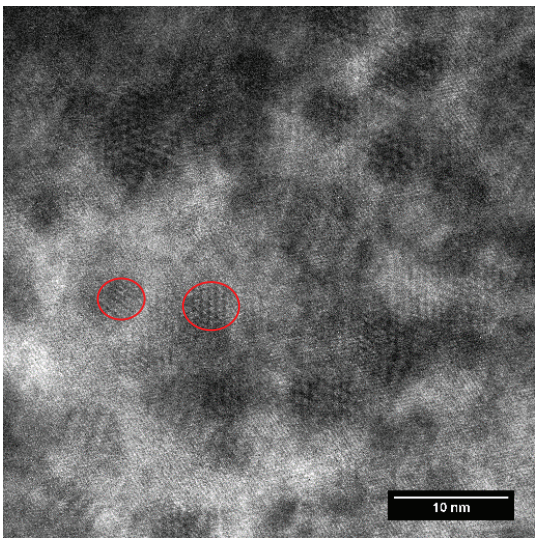

Figure 141 Cliché MET d'un échantillon d'UO_2 implanté en molybdène à une fluence de $5x10^{16}$ Mo/cm² et recuit à 1600 °C sous varigon 5. Des précipités, reconnaissables par les franges de Moiré, sont entourés.

Dans la présente étude, nous avons montré que le Cs diffuse sous recuit réducteur, ce processus étant favorisé par les lacunes d'uranium créées lors de l'implantation. Les calculs de dynamique moléculaire effectués avec des potentiels semi-empiriques pour étudier la diffusion du Cs et du Mo dans UO_2 ont confirmé cette tendance observée expérimentalement. Nous avons incorporé les atomes de Cs et de Mo dans des défauts lacunaires (lacune d'uranium, di-lacune d'uranium et défaut de Schottky avec ou sans lacune d'uranium supplémentaire). Dans la lacune simple, ni le Cs, ni le Mo ne sont mobiles. Ils sont bien incorporés dans ce défaut. Dans les défauts de plus grande taille, le Cs a tendance à sauter entre les différentes lacunes d'uranium tandis que le Mo ne saute jamais, ce qui témoigne qu'il est moins mobile que le Cs.

Afin de caractériser le comportement du Cs en présence de Mo dans UO_2, nous avons implanté ces deux éléments à 10^{15} ions/cm² et à 10^{16} ions/cm² et effectué des recuits sous atmosphère réductrice jusqu'à 1600 °C. A 10^{15} ions/cm², nous n'avons observé aucune mobilité du Cs alors qu'à 10^{16} ions/cm², une évolution notable des profils de concentration du Cs et du Mo est mise en évidence. Ces deux éléments s'accumulent dans les 100 premiers nanomètres de l'échantillon sans relâchement pour le Mo, alors qu'un relâchement de Cs de 57 % a été mesuré.

Les analyses MET ont montré deux phénomènes intéressants :

- **Après la co-implantation à température ambiante,** des bulles de Cs sont présentes sur les 50 premiers nanomètres. Dans la littérature, des bulles n'ont été observées pour du Cs seul dans UO_2 qu'à partir de 500 °C (Sabathier *et al.*, 2008), et dans notre étude à partir de 1000 °C (à 10^{15} Cs/cm²). Ces bulles sont de taille inférieure au nanomètre et leur densité est de $6{,}8x10^{23}$ bulles/m^3. Or cet échantillon a d'abord été implanté avec le Mo, puis le Cs. Il semblerait donc que la nucléation de bulles de Cs a été rendue possible par la présence des défauts lacunaires créés lors de l'implantation en Mo.

- **Après le recuit à 1600 °C**, nous avons observé la formation de paires bulles-précipités métalliques. La formation de tels composés est connue dans le combustible (Whapham, 1966; Thomas, Beyer et Chariot, 1992). D'après Walker *et al.*, dans le combustible REP, les bulles de gaz sont généralement associées à des précipités métalliques de Mo, Tc, Ru, Rh et Pd, formant des composés appelés « *white inclusion* » (Kleykamp *et al.*, 1985; Walker, Knappik et Mogensen, 1988). Dans notre échantillon, deux populations ont été mises en évidence :
  - ➔ En surface, des bulles sont réparties uniformément dans les 100 premiers nm avec une densité estimée à $3{,}8x10^{22}$ bulles/m^3.
  - ➔ En profondeur, à 350 nm, quelques bulles sont ancrées sur un alignement de dislocations parallèles à la surface. Ces bulles sont de taille importante (entre 24 et 32 nm) et leur densité est de $1{,}4x10^{21}$ bulles/m^3.

A partir de ces résultats, nous proposons des mécanismes de formation de ces deux populations de paires bulles-précipités qui varient en fonction de la profondeur.

Mécanismes de formation des paires bulles-précipités en surface

Dans les 100 premiers nm de l'échantillon co-implanté (TQI), les bulles de Cs observées au MET sont de faible taille (< nm), sphériques et réparties uniformément à proximité de la surface. Elles sont similaires en tout point à celles observées dans l'échantillon d'UO_2 implanté en Cs et recuit à 1000 °C. On peut donc supposer qu'elles se forment selon le même mécanisme mais à plus basse température grâce aux lacunes créées par l'implantation préalable de Mo.

Après recuit à 1600 °C, elles présentent une distribution bimodale (bulles sphériques de 2 à 6 nm et bulles facettées de 10 nm), identique à celle observée dans les échantillons seulement implantés en Cs. On peut donc supposer que les bulles formées à 1000 °C ont évolué selon les mêmes mécanismes, c'est-à-dire une migration-coalescence des bulles sphériques sur-pressurisées selon le mécanisme d'Evans puis la formation de bulles facettées par murissement d'Ostwald. Mais en présence de Mo, ces bulles de Cs ne sont pas alignées à une profondeur de 50 nm, mais réparties avec les précipités de Mo, dans les 100 premiers nm. Il semble donc que la présence de ces précipités ancre les bulles et empêche ou ralentisse leur migration.

Mécanisme de formation des paires bulles - précipités formées en profondeur à proximité des dislocations

Nous nous intéressons maintenant aux plus grosses bulles de Cs (24-32 nm), associées à des précipités de Mo (environ 5 nm), et ancrées sur les dislocations à 350 nm de profondeur. Le MET montre que les dislocations sont parfaitement alignées à la surface de l'échantillon. La co-implantation du Cs et du Mo créent de nombreux défauts étendus à la fin des profils qui en migrant facilitent les interactions entre les bulles de Cs et les précipités de Mo.

L'ancrage des paires bulles-précipités sur des dislocations a déjà été observé, notamment par Whapham (Whapham, 1966) sur du combustible irradié et recuit à 1500 °C avec une taille des bulles du même ordre de grandeur (entre 10 et 30 nm). Il a proposé le mécanisme suivant : tout d'abord l'ancrage des bulles sur les lignes de dislocations puis la formation et la croissance des précipités métalliques sur les bulles.

La Figure 142 récapitule les différents mécanismes que nous proposons pour expliquer la formation de ces deux populations de paires bulles-précipités.

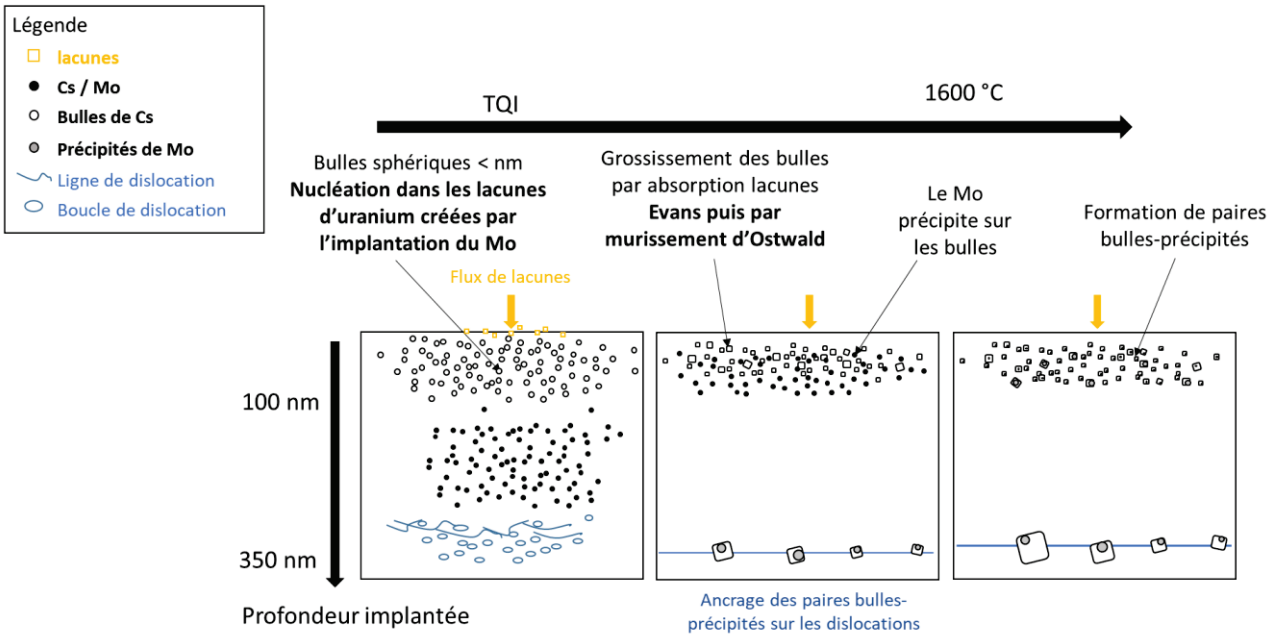

Figure 142 Schéma du mécanisme de formation des paires bulles-précipités en fonction de la température.

Ainsi, pour l'ensemble des paires bulles-précipités, le Cs forme des bulles dans les lacunes, qui grossissent et migrent via le mécanisme d'Evans (absorption de lacunes). Le Mo précipite ensuite sur les bulles où les lacunes ont été absorbées. Une fois la bulle associée à un précipité, son mouvement est retardé et en général les bulles restent piégées dans les précipités. Les précipités et les bulles grossissent ensuite par un mécanismes d'Ostwald (Walker, Knappik et Mogensen, 1988). Comme la concentration de Mo est faible à 350 nm de profondeur, les précipités métalliques sont de plus faible taille que les bulles de Cs.

D'autre part, nos observations de paires bulles-précipités tendent à montrer que les expériences menées dans cette étude sont représentatives des conditions réacteurs, comme montré sur la Figure 143 où un cliché MET obtenu sur du combustible irradié puis recuit à 1500 °C (1h) est présenté (Whapham, 1966). *Sur cette image, nous discernons des bulles ancrées sur des dislocations, sur lesquelles des PF métalliques ont précipité.*

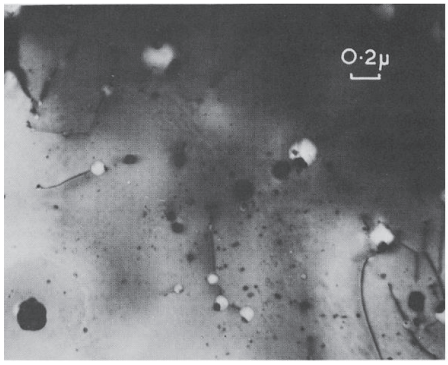

Figure 143 Cliché MET d'un combustible UO_2 irradié, puis recuit à 1500 °C (1h). Des paires bulles-précipités sont ancrées sur les dislocations.

En perspective, il serait donc intéressant de caractériser par MET un échantillon implanté d'abord en Cs, puis en Mo pour conforter ces interprétations. Il serait également intéressant d'effectuer des recuits à des temps intermédiaires et à des temps plus longs.

2.2 Comportement du Cs et du Mo dans UO_{2+x} sous atmosphère oxydante

Afin de comprendre les mécanismes et interactions possibles entre le Cs et le Mo dans UO_{2+x} en conditions oxydantes, nous discutons d'abord du comportement du Mo dans UO_{2+x}.

Nos expériences ont montré que le recuit à 1600 °C sous atmosphère Ar sec (pO_2 10^{-6} atm) d'un échantillon d'$UO_{2,01}$ implanté en Mo à 10^{15} Mo/cm² conduit à un relâchement important du Mo (39 %). Ce fort relâchement peut s'expliquer par la formation d'oxydes volatils de type MoO_2 mis en évidence par spectroscopie Raman et XANES dans des échantillons d'UO_{2+x} implantés à $5x10^{16}$ ions/cm². (Sarrasin *et al.*, 2019). Ce relâchement s'accompagne d'une diffusion de Mo en profondeur caractérisée par un coefficient de diffusion de $2,5x10^{-14}$ cm²/s à 1600 °C.

Il est important de s'interroger sur la forme sous laquelle diffuse le Mo. Il peut diffuser sous forme atomique si sa concentration est en dessous du seuil de solubilité. Ce seuil dépend de plusieurs paramètres (température, conditions redox des recuits et stœchiométrie du combustible). Dans UO_2 stœchiométrique, le Mo est un élément peu soluble, avec un seuil de solubilité déterminé à 0,002 %massique (~ 0,003 %at.) à 1900 °C (Kleykamp, 1985). Ce dernier auteur a montré que cette solubilité est dix fois plus grande dans un combustible oxydé de type $(U,Pu)O_{2\pm x}$. Dans notre cas, la concentration de Mo diffusant dans UO_{2+x} est du même ordre de grandeur (0,01 %at.). Rappelons qu'en conditions réductrices, le Mo est présent dans UO_2 essentiellement sous forme métallique (peu soluble, pas mobile) alors qu'il adopte un degré d'oxydation +4 (plus soluble et plus mobile) en conditions oxydantes (Sarrasin *et al.*, 2019). On en conclut donc que la capacité du Mo à diffuser dans UO_2 dépend de son état chimique, lui-même lié aux conditions redox de recuit.

Nous avons ensuite réalisé des co-implantations de Cs et de Mo à 10^{15} ions/cm² (respectivement 0,08 %at. et 1 %at. au Rp) dans des pastilles d'$UO_{2,01}$ recuites sous atmosphère oxydante (Ar sec pO_2 10^{-6} atm) à 1400 et 1600 °C. Afin de mettre en évidence un éventuel effet de la stœchiométrie initiale d'UO_2, des pastilles d'UO_2 co-implantées dans les mêmes conditions ont également été recuites à 1600 °C sous Ar sec. Après les recuits entre 1400 et 1600 °C nous avons observé des phénomènes différents selon la stœchiométrie initiale d'UO_2 :

- Dans UO_2 initialement stœchiométrique, le maximum de Cs se déplace vers celui du Mo, les deux profils de concentration étant tous deux centrés au Rp du Mo. Aucun relâchement ni diffusion n'ont été mesurés pour ces deux éléments.
- Dans UO_2 initialement sur-stœchiométrique, le pic de Mo se déplace vers celui du Cs, les profils de concentration du Cs et du Mo étant superposés au Rp du Cs. Là aussi, aucun relâchement ni aucune diffusion n'ont été mesurés.

Il a été montré que le Mo (implanté seul) est à un degré d'oxydation de zéro après implantation, quelle que soit la stœchiométrie du dioxyde d'uranium (Sarrasin *et al.*, 2019). Dans cette même étude, un effet de la stœchiométrie initiale de UO_2 sur le pourcentage de Mo relâché lors de recuit à 1600 °C à une pO_2 de 10^{-6} atm avait été mis en évidence. La volatilisation de Mo était moins importante dans une pastille initialement stœchiométrique que dans une pastille initialement sur-stœchiométrique. Ces résultats s'expliquent par la compétition entre l'oxydation du molybdène et celle d'UO_2 lors de l'apport d'oxygène dans l'échantillon. A 1600 °C, le diagramme d'Ellingham montre que l'oxydation de UO_2 est plus favorable thermodynamiquement que celle du Mo. La tendance s'inverse lorsque la sur-stœchiométrie est de l'ordre de ~ 2,006-2,01. Cette compétition pourrait aussi expliquer les comportements observés dans nos échantillons co-implantés. Dans les pastilles initialement $UO_{2,01}$, le recuit entraine certainement une oxydation immédiate du molybdène, qui pourrait alors avoir la capacité de se déplacer vers le césium. Ce n'est pas forcément le cas dans les échantillons d'UO_2, où l'oxydation du Mo est en compétition avec celle de UO_2. On peut donc émettre l'hypothèse que dans ce cas, le Mo

reste en grande partie sous une forme peu mobile (degré d'oxydation 0). Ces hypothèses pourront être vérifiées lors de notre prochaine campagne de mesures XANES prévues en juillet 2020.

Néanmoins, nous remarquons que quel que soit l'élément qui migre (Cs ou Mo) lors des recuits oxydants, le résultat est une superposition de leurs profils de concentration. L'hypothèse la plus probable serait qu'il existe des interactions chimiques entre Cs et Mo. La formation de molybdate de césium a souvent été évoquée (Cordfunke et Konings, 1988; Mcfarlane, Leblanc et Owen, 1996; Hiernaut, Wiss, Papaioannou, R. J.M. Konings, *et al.*, 2008) mais jamais mise en évidence dans le combustible en conditions REP. Nos prochaines analyses XANES permettront de répondre à cette question. Des analyses MET seront aussi entreprises, elles permettront de mettre en évidence la localisation de précipités et/ou bulles éventuellement formés, et leur ancrage possible sur des dislocations.

Nous comparons maintenant ces résultats aux essais VERCORS (Pontillon et Ducros, 2010b) qui comptent parmi les seules expériences combinant la présence de Mo et de Cs dans UO_2 puisque dans le SIMFUEL, les éléments volatils sont relâchés à faible température (Gall, 2019). Lors de l'essai VERCORS-5, effectué à haute température et sous atmosphère oxydante (riche en vapeur d'eau), un relâchement de Cs et de Mo d'environ 60 % a été observé à 1600 °C tandis que dans nos expériences nous n'avons mesuré aucun relâchement de Cs et de Mo. On émet donc l'hypothèse que les conditions utilisées lors de l'essai VERCORS-5 pourraient favoriser la formation de composés chimiques différents de ceux éventuellement formés dans notre étude. En effet, sous atmosphère de vapeur d'eau, la formation d'hydroxyde de molybdène, espèce volatile, pourrait prendre place, comme le montre le diagramme de prédominance de phases présenté sur la Figure 144. Ce diagramme a été calculé avec la base Nuclea (Thermodynamics Database Nuclea, 2018) en faisant varier le potentiel d'hydrogène et le potentiel d'oxygène relatifs au système thermodynamique H-Mo-O, à 1600 °C sous 1 atmosphère (communication privée, R. Ducher, IRSN).

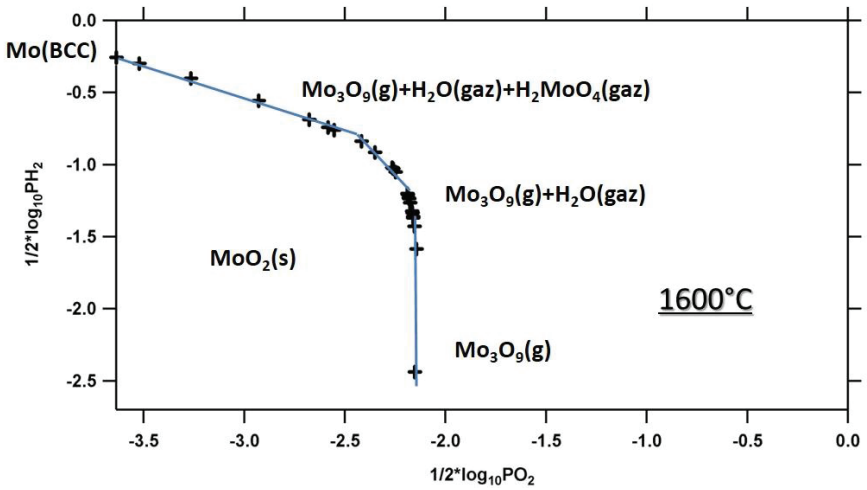

Figure 144 Diagramme de prédominance de phases $pH_2 = f(pO_2)$ relatif au système thermodynamique H-Mo-O, à 1600 °C sous 1 atmosphère (Thermodynamics Database Nuclea, 2018)

De plus, dans la littérature, la formation d'hydroxyde de Cs dans de telles conditions a également été discutée (Cordfunke et Konings, 1988; Auvinen *et al.*, 2000).

Pour conclure, dans notre étude, le Cs et le Mo ne sont pas relâchés après recuit en milieu oxydant à 1400 et 1600 °C car ces recuits ont été effectués sous atmosphère sèche alors que dans l'essai VERCORS-5, sous atmosphère humide, 60 % de Cs et de Mo sont relâchés. Ces relâchements seraient dus à la formation d'hydroxydes de Cs et de Mo. En perspectives, il serait donc intéressant d'effectuer des recuits sous atmosphère humide à haute température afin de confirmer cette hypothèse.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

L'objectif de cette thèse était d'étudier la migration du Cs dans UO_2 et UO_{2+x} et l'influence du Mo sur son comportement migratoire. Nous avons mené une étude multiparamétrique afin d'obtenir des données fondamentales sur les mécanismes de migration du Cs en fonction de la température, des conditions redox, de l'irradiation et de la stœchiométrie du dioxyde d'uranium. Cette approche permet de découpler l'effet de chacun des paramètres, contrairement aux essais semi-intégraux de type VERCORS/VERDON ainsi que les essais menés sur du SIMFUEL où tous les PF sont simultanément présents.

Nous avons proposé une démarche qui consiste à coupler un volet expérimental à un volet de simulations à l'échelle atomique effectuées à l'aide de potentiels semi-empiriques pour déterminer les coefficients de diffusion du Cs dans UOx, avec et sans Mo. La démarche expérimentale a consisté à utiliser l'implantation ionique pour introduire du Cs et/ou Mo dans des pastilles d'UO_2. L'originalité de notre étude réside dans un couplage SIMS-MET. Le SIMS a été utilisé pour extraire les coefficients de diffusion du Cs dans UOx à partir de l'évolution des profils de concentration des éléments implantés selon la deuxième loi de Fick. Cette mesure directe de coefficients de diffusion n'avait encore jamais été appliquée au Cs, les données de la littérature sur la diffusion du Cs étant toutes basées sur le modèle de Booth. Le MET, effectué sur des lames minces d'UO_2 préparées par FIB, au JRC-Karlsruhe, a permis d'étudier l'évolution de la microstructure en fonction de la profondeur. Nous avons donc pu corréler les observations de la microstructure à celles de l'évolution des profils de concentration du Cs et du Mo en fonction de la profondeur. Ainsi, nous avons proposé des mécanismes expliquant le comportement du Cs dans UO_2.

Nous avons déterminé des coefficients de diffusion du Cs :

- dans UO_2, compris entre 10^{-13} et 10^{-15} cm²/s pour des températures variant de 1200 à 1600 °C
- dans UO_{2+x}, de l'ordre de 10^{-13} cm²/s à 1400 et 1600 °C.

Ces valeurs sont en accord avec la littérature avec notamment des coefficients de diffusion plus élevés dans UO_{2+x}.

En parallèle, nous avons réalisé des calculs de statique et de dynamique moléculaire, avec les potentiels semi-empiriques de Grimes et de Nicoll. Nous avons montré en accord avec la littérature que le Cs et le Mo sont préférentiellement incorporés dans une lacune d'uranium ou dans des amas de lacunes d'uranium (Schottky ou tétralacune). En présence de plusieurs lacunes d'uranium, le Cs effectue des sauts entre lacunes tandis que le Mo reste immobile dans son site initial. La barrière de migration du Cs entre deux lacunes d'uranium dans UO_2 calculée par DFT dans la littérature est du même ordre de grandeur que celle que nous avons déterminée expérimentalement (2,5 eV). Ainsi, dans nos expériences, la migration de l'uranium n'est pas le facteur limitant la diffusion du Cs, ce que nous expliquons par les nombreuses lacunes formées lors de l'implantation.

Nous avons également montré que le Cs dans UO_2 est piégé dans des bulles en surface selon un mécanisme d'Evans. Un mécanisme d'Ostwald a été proposé pour expliquer la croissance des bulles facettées. Dans UO_{2+x}, nous n'avons pas observé de piégeage du Cs en surface, il semblerait donc que la formation de bulles soit plus difficile ou que les bulles soient remises en solution plus facilement.

Pour des concentrations de l'ordre 0,1 %at., nous avons montré que le Cs co-implanté avec le Mo dans UO_2 ne diffuse pas sous atmosphère réductrice. Cependant, pour des concentrations de l'ordre du %at., nos résultats ont mis en évidence que le Cs et le Mo se concentraient dans les cent premiers nm du fait de la formation de paires bulles de Cs-précipités métalliques de Mo. Dans UO_{2+x}, sous atmosphère oxydante, les profils de concentration du Cs et du Mo se superposent, semblant indiquer des interactions chimiques entre les deux espèces.

Ces résultats contribuent à améliorer la compréhension des mécanismes de comportement et de migration du Cs seul et en présence de Mo. Ils pourront servir à enrichir les bases de données des modèles mécanistiques tels que MFPR-F (IRSN) pour la description du comportement du Cs et du Mo dans le combustible en conditions normales et accidentelles de REP. En particulier, nous avons montré que le Cs peut avoir un comportement différent de celui des gaz rares alors que dans la littérature il est souvent acquis qu'il a le même comportement.

Nous avons montré par SIMS qu'en conditions oxydantes le Cs semblait interagir avec le Mo. Des caractérisations MET et XANES sont nécessaires pour déterminer les spéciations de chacune des espèces et la présence éventuelle de composés tels que des molybdates. Ces résultats attendus sont d'un enjeu majeur pour expliquer les relâchements de Cs et Mo observés lors de l'essai VERCORS-5. Une campagne d'analyses XANES est d'ores et déjà acceptée auprès du synchrotron SOLEIL pour 2020.

Dans les conditions expérimentales utilisées, l'étude de la migration du Cs dans un régime d'irradiation majoritairement électronique n'a pas permis de mettre en évidence la diffusion du Cs. Il est très probable que le flux du faisceau n'était pas suffisamment élevé. Il serait intéressant de poursuivre ces expériences dans des conditions qui permettent la remise en solution du Cs.

Les coefficients de diffusion déterminés sont en bon accord avec la littérature. En revanche, la méthode choisie, du déplacement quadratique moyen (MSD), n'a pas permis, dans nos conditions de simulations, de déterminer des coefficients de diffusion du Cs et du Mo. D'autres méthodes de simulations atomistiques seraient à mettre en œuvre pour déterminer les coefficients de diffusion du Cs et du Mo, notamment la TAD et l'*Hyperdynamics*. Des calculs de Monte-Carlo pourraient également être effectués, à condition de connaitre tous les chemins possibles de migration du Cs et du Mo dans UO_2. Pour cela, des calculs NEB en DFT ou à l'aide de potentiels semi-empiriques pourraient être envisagés.

ANNEXE

1. Calculs des énergies de formation et d'incorporation en statique moléculaire

Cette annexe décrit les réactions et les équations permettant de calculer les différentes énergies de formation de défauts et d'incorporation du Cs et du Mo dans le dioxyde d'uranium, présentées dans le chapitre 5.

1.1 Energie de formation des défauts dans UO_2 non stœchiométrique

Dans cette section nous présentons une méthode permettant de calculer les énergies de formation effectives des défauts dans UO_2.

Le Tableau 43 présente les énergies de formation de différents défauts dans UO_2 : les lacunes uranium et oxygène (V_U et V_O), l'interstitiels d'oxygène (I_O) et la di-lacune ($V_U + V_O$), calculées par Nicoll *et al.*, avec la méthodologie de Mott-Littleton (Nicoll *et al.*, 1997), présentée dans le chapitre 5. Cette méthode permet de calculer les énergies de formation de défauts sans tenir compte des références associées.

Tableau 43 Energies de formation des défauts dans UO_2 (Nicoll *et al.*, 1997)**.**

	Energie de formation (eV)
V_U	80,22
V_O	17,08
I_O	-12,26
$V_U + V_O$	94,87

Afin de comparer les énergies calculées en DM avec des valeurs de la DFT, nous définissons une réaction possible pour chaque calcul et prenons comme référence initiale le potentiel oxygène situé à l'infini, qui a donc une énergie nulle (cette référence est notée O^{∞}) et qui vient dans la matrice UO_2 en créant un interstitiel O_I^{2-}. Cela se notera dans la suite : $O^{\infty} \Rightarrow O_I^{2-}$.

Nous allons détailler comment déterminer l'équation d'énergie de formation effective de chacun des défauts cités précédemment. L'interstitiel d'oxygène est noté sous la forme O^{2-} dans les réactions.

- Lacune d'uranium V_U :

$$2O^{\infty} \Rightarrow 2O_I^{2-} + N\ UO_2 \rightarrow \{V_U^{4-} \text{ dans } N\ UO_2\} + UO_2$$

$$E_{f,effectif} = E_f(V_U) + E(UO_2) - 2\ E_f(I_O)$$

- Lacune d'oxygène V_O :

$$N\ UO_2 \rightarrow \{V_O^{2+} \text{ dans } UO_2\} + O_I^{2-} \Rightarrow O^{\infty}$$

$$E_{f,effectif} = E_f(V_O) + E_f(I_O)$$

- Di-lacune ($V_U + V_O$) :

$$O^{\infty} \Rightarrow O_I^{2-} + N\ UO_2 \rightarrow \{V_U^{4-} + V_O^{2+} \text{ dans } N\ UO_2\} + UO_2$$

$$E_{f,effectif} = E_f(V_U+V_O) + E(UO_2) - E_f(I_O)$$

Grâce aux différentes équations, on obtient alors les valeurs d'énergie de formation effectives, présentées dans le Tableau 44. Elles sont comparées aux valeurs que Grimes avait calculé grâce au modèle PDM (*Point Defect Model*), qui prend en compte la stœchiométrie d'UO_2 en utilisant initialement les énergies de solution (Grimes et Catlow, 1991).

Tableau 44 Energies de formation effectives des défauts dans UO_2 calculées avec les potentiels de Grimes et Nicoll sous GULP et comparées aux valeurs de Grimes et Catlow (correspondant aux stœchiométries indiquées dans le tableau) (Grimes et Catlow, 1991)**.**

	Energie de formation effective (eV)		
	Notre méthode		**PDM**
	(Nicoll *et al.*, 1997)	(Grimes et Catlow, 1991)	(Grimes et Catlow, 1991)
V_U (UO_{2+x})	1,34	-5,7	-0,31
V_O (UO_{2-x})	4,82	6,4	-
$V_U + V_O$ (UO_{2+x})	3,73	-2	3,27

Nous remarquons des résultats différents entre nos calculs avec le potentiel de Grimes et les valeurs de Grimes. Cela s'explique par la différence de méthode utilisée pour les calculer les énergies de formation effectives du Cs dans les différents défauts d'UO_2. Le potentiel de Nicoll donne également des valeurs différentes mais restant comparables à quelques eV près.

1.2 Energie d'incorporation du Mo dans UO_2

Nous définissons, comme état de référence du Mo, sa forme oxyde MoO_2 (s). Pour calculer son énergie réticulaire, il faut procéder à un cycle de Born-Haber, comme présenté sur la Figure 145.

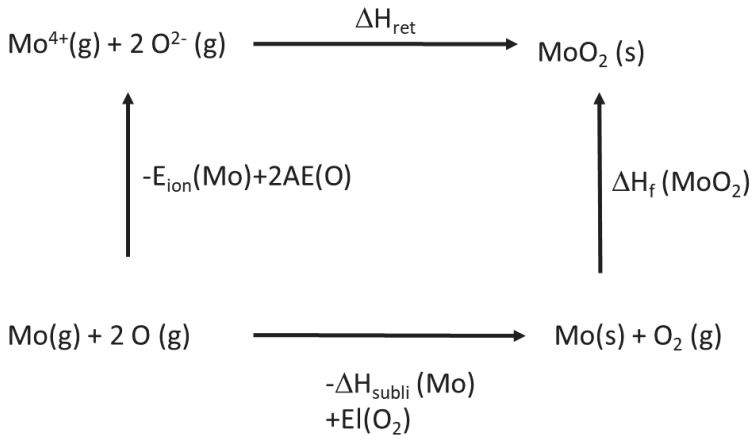

Figure 145 Cycle de Born-Haber permettant de déterminer l'énergie réticulaire de MoO_2 (s).

Avec, $E_{ion}(Mo)$ l'énergie d'ionisation du Mo (96,78 eV), AE(O) l'affinité électronique de l'oxygène (7,3 eV), E_{ret} l'énergie réticulaire El, l'énergie de liaison de l'oxygène (-5,16 eV), $\Delta H_{subli}(Mo)$ l'enthalpie de sublimation du Mo (6,84 eV) et $\Delta H_f(MoO_2)$ l'enthalpie de formation du MoO_2 (-5,95 eV).

A l'aide du cycle, on détermine que l'énergie réticulaire de l'oxyde MoO_2 se calcule selon la relation (57). On obtient ainsi une énergie réticulaire de -100,13 eV.

$$E_{ret} = \Delta H_f(MoO_2) - \Delta H_{subli}(Mo) + El(O_2) - E_{ion}(Mo) + 2AE(O) \quad (57)$$

Energies d'incorporation du Mo

Nous calculons à présent les énergies d'incorporation du Mo dans V_U, V_O, $V_U + V_O$, le défaut de Schottky et en position interstitielle dans UO_2. Pour cela, nous utilisons les énergies de formation du Mo calculées avec GULP, les énergies de formation des défauts où le Mo est incorporé et l'énergie réticulaire du MoO_2 (s) que nous avons choisi comme référence.

- <u>Mo dans V_U :</u>

$$MoO_2\ (s) + \{V_U^{4-} \text{ dans N } UO_2\} \rightarrow Mo_U + N\ UO_2 + 2O_I^{2-} \Rightarrow 2\ O^{\infty}$$

$$E_{inc} = E_f(Mo_U) - E_f(V_U) - E_{ret}(MoO_2) + 2\ E_f(I_O)$$

$$E_{inc} = -\ 6,75 - 80,22 + 100,13 - 2x12,26 = -11,4 \text{ eV}$$

- <u>Mo dans V_O :</u>

$$MoO_2(s) + \{V_O^{2+} \text{ dans N } UO_2\} \rightarrow Mo_O^{6+} + N\ UO_2 + 2O_I^{2-} \Rightarrow 2O^{\infty}$$

$$E_{inc} = E_f(Mo_O) - E_f(V_O) - E_{ret}(MoO_2) + 2\ E_f(I_O)$$

$$E_{inc} = 11,5 - 17,08 + 100,13 - 2x12,26 = 70,0 \text{ eV}$$

- <u>Mo dans $V_U + V_O$:</u>

$$MoO_2(s) + \{V_U^{4-} + V_O^{2+} \text{ dans N } UO_2\} \rightarrow Mo_{UO}^{2+} + N\ UO_2\ + 2O_I^{2-} \Rightarrow 2O^{\infty}$$

$$E_{inc} = E_f(Mo_{UO}) - E_f(V_U+V_O) - E_{ret}(MoO_2) + 2\ E_f(I_O)$$

$$E_{inc} = 9,46 - 94,87 + 100,13 - 2x12,26 = -9,8 \text{ eV}$$

- <u>Mo dans un défaut de Schottky (S) :</u>

$$MoO_2(s) + \{S + N\ UO_2\} \rightarrow Mo_S^{4+} + N\ UO_2 + 2O_I^{2-} \Rightarrow 2O^{\infty}$$

$$E_{inc} = E_f(Mo_S) + 2\ E_f(I_O) - E_f(S) - E_{ret}(MoO_2)$$

$$E_{inc} = 27,23 - 2x12,26 - 110,47 + 100,13 = -7,6 \text{ eV}$$

- <u>Mo en position interstitiel :</u>

$$MoO_2(s) + \{N\ UO_2\} \rightarrow Mo_I^{4+} + N\ UO_2 + 2O_I^{2-} \Rightarrow 2O^{\infty}$$

$$E_{inc} = E_f(Mo_I) - E_{ret}(MoO_2) + 2\ E_f(I_O)$$

$$E_{inc} = -70,6 + 100,13 - 2x12,26 = 5,1 \text{ eV}$$

Le Tableau 45 récapitule les énergies d'incorporation du Mo dans UO_2 calculées en DM (Nicoll) avec, pour référence de Mo, le MoO_2 (s).

Tableau 45 Energies d'incorporation (eV) du Mo dans V_U, V_O, $V_U + V_O$, le défaut de Schottky et en position interstitiel dans UO_2, calculées avec le potentiel de Nicoll sous GULP et avec la références MoO_2 (s).

	DM
	Mes résultats avec (Nicoll *et al.*, 1997)
V_U	**-11,4**
V_O	70,0
$V_U + V_O$	-9,8
S	-7,6
interstitiel	5,1

1.3 Energie d'incorporation du Cs dans UO_2

Nous procédons à présent aux calculs des énergies d'incorporation du Cs dans UO_2 selon la même méthode que pour le Mo.

Nous définissons l'oxyde Cs_2O (s) comme état de référence du Cs. L'énergie réticulaire de cet oxyde est calculée selon le cycle de Born-Haber présenté sur la Figure 146.

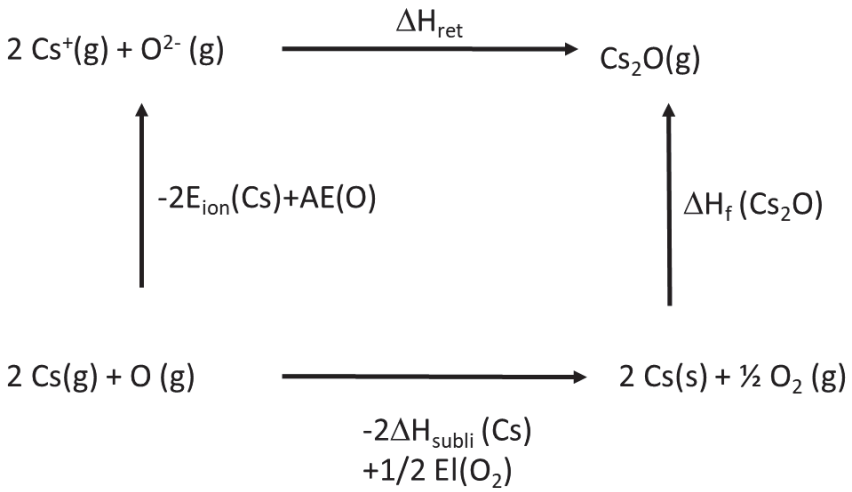

Figure 146 Cycle de Born-Haber permettant de déterminer l'énergie réticulaire de l'oxyde Cs_2O (g).

Avec, $E_{ion}(Cs)$ l'énergie d'ionisation du Cs (3,89 eV), AE(O) l'affinité électronique de l'oxygène (7,3 eV), E_{ret} l'énergie réticulaire El, l'énergie de liaison de l'oxygène (-5,16 eV), $\Delta H_{subli}(Cs)$ l'enthalpie de sublimation du Cs (0,8 eV) et $\Delta H_f(Cs_2O)$ l'enthalpie de formation du Cs_2O (-3,6 eV).

A l'aide du cycle, on détermine que l'énergie réticulaire de l'oxyde Cs_2O se calcule selon la relation (2). On obtient ainsi une énergie réticulaire de -8,23 eV.

$$E_{ret} = \Delta H_f(Cs_2O) - 2\Delta H_{subli}(Cs) + ½\ El(O_2) - 2E_{ion}(Cs) + AE(O) \quad (2)$$

Energies d'incorporation du Cs

Pour ces calculs, nous avons utilisé les énergies de formation des défauts calculées avec le potentiel de Nicoll (cf. Tableau 43).

- Cs dans V_U :

$$Cs_2O(s) + 2\{V_U^{4-} \text{ dans N } UO_2\} \rightarrow 2Cs_U^{3-} + N\ UO_2 + O_I^{2-} \Rightarrow O^{\infty}$$

$$2E_{inc} = 2E_f(Cs_U) - 2E_f(V_U) - E_{ret}(Cs_2O) + E_f(I_O)$$

$$E_{inc} = 0,5 \text{ x } (2x79,83 - 2x80,22 + 8,23 - 12,26) = -4,8 \text{ eV}$$

- Cs dans V_O :

$$Cs_2O(s) + 2\{V_O^{2+} \text{ dans N } UO_2\} \rightarrow 2Cs_O^{3+} + N\ UO_2 + O_I^{2-} \Rightarrow O^{\infty}$$

$$2E_{inc} = 2E_f(Cs_O) - 2E_f(V_O) - E_{ret}(Cs_2O) + E_f(I_O)$$

$$E_{inc} = 0,5 \text{ x } (2x25,66 - 2x17,08 + 8,23 - 12,26) = 6,6 \text{ eV}$$

- Cs dans $V_U + V_O$:

$$Cs_2O(s) + 2\{V_U^{4-} + V_O^{2+} \text{ dans N } UO_2\} \rightarrow 2Cs_{UO}^{-} + N\ UO_2 + O_I^{2-} \Rightarrow O^{\infty}$$

$$2E_{inc} = 2E_f(Cs_{UO}) - 2E_f(V_U+V_O) - E_{ret}(Cs_2O) + E_f(I_O)$$

$$E_{inc} = 0,5 \text{ x } (2x93,63 - 2x94,87 + 8,23 - 12,26) = -3,3 \text{ eV}$$

- Cs dans un défaut de Schottky (S) :

$$Cs_2O(s) + 2\{S \text{ dans N } UO_2\} \rightarrow 2Cs_S^{+} + N\ UO_2 + O_I^{2-} \Rightarrow O^{\infty}$$

$$2E_{inc} = 2E_f(Cs_S) - 2E_f(S) - E_{ret}(Cs_2O) + E_f(I_O)$$

$$E_{inc} = 0,5 \text{ x } (2x108,78 - 2x110,47 + 8,23 - 12,26) = -3,7 \text{ eV}$$

- Cs en position interstitiel :

$$Cs_2O(s) + \{N\ UO_2\} \rightarrow 2Cs_I^{+} + N\ UO_2 + O_I^{2-} \Rightarrow O^{\infty}$$

$$2E_{inc} = 2E_f(Cs_I) - E_{ret}(Cs_2O) + E_f(I_O)$$

$$E_{inc} = 0,5 \text{ x } (2x10,06 + 8,23 - 12,26) = 8,1 \text{ eV}$$

Le Tableau 46 récapitule les énergies d'incorporation du Cs calculées en DM (Grimes) avec pour référence le Cs_2O (s).

Tableau 46 Energies d'incorporation (eV) du Cs dans V_U, V_O, $V_U + V_O$, le défaut de Schottky et en position interstitiel dans UO_2, calculées avec le potentiel de Grimes sous GULP et avec la références Cs_2O (s).

	DM
	Mes résultats avec (Grimes et Catlow, 1991)
V_U	**-4,8**
V_O	6,6
$V_U + V_O$	-3,3
S	-3,7
interstitiel	8,1

BIBLIOGRAPHIE

AIEA (2008) *Echelle internationale des événements nucléaires et radiologiques, 2008*. Disponible sur: https://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/INES-2008-F_web.pdf.

AIEA (2019) *PRIS (Power Reactor Information System)*. Disponible sur: https://pris.iaea.org/pris/.

Alcock, C. B. *et al.* (1965) « A study of cation diffusion in stoichiometric UO2 using alpha-ray spectrometry », in *Thermodynamics, IAEA, Vienna*, p. 58-72.

Allen, G. C. et Holmes, N. R. (1995) « A mechanism for the UO_2 to α-U_3O_8 phase transformation », *Journal of Nuclear Materials*, 223(3), p. 231-237. doi: 10.1016/0022-3115(95)00025-9.

Amaya, M., Kubo, T. et Korei, Y. (1996) « Thermal Conductivity Measurements on UO2+x from 300 to 1,400 K », *Journal of Nuclear Science and Technology*, 33, p. 636-640. doi: 10.1080/18811248.1996.9731970.

Andersson, D. A. *et al.* (2012) « Stability and migration of large oxygen clusters in UO2+x: Density functional theory calculations », *Journal of Chemical Physics*, 136(23). doi: 10.1063/1.4729842.

Andersson, D. A. *et al.* (2013) « Density functional theory calculations of UO_2 oxidation: evolution of UO_{2+x}, U_4O_{9-y}, U_3O_7, and U_3O_8. », *Inorganic chemistry*, 52(5), p. 2769-78. doi: 10.1021/ic400118p.

Auskern, A.B. et Belle, J. (1961) « Oxygen ion self-diffusion in uranium », *Journal of Nuclear Materials*, 3(3), p. 267-276. doi: 10.1016/0022-3115(61)90194-5.

Auskern, A. B. et Belle, J. (1961) « Uranium ion self diffusion in UO2 », *Journal of Nuclear Materials*, 3(3), p. 311-319. doi: 10.1016/0022-3115(61)90199-4.

Auvinen, A. *et al.* (2000) « Vaporisation rates of CsOH and CsI in conditions simulating a severe nuclear accident », *Journal of Aerosol Science*, 31(9), p. 1029-1043. doi: 10.1016/S0021-8502(00)00027-6.

Bai, X. M. *et al.* (2013) « Migration mechanisms of oxygen interstitial clusters in UO2 », *Journal of Physics Condensed Matter*, 25(1). doi: 10.1088/0953-8984/25/1/015003.

Basak, C. B., Sengupta, a K. et Kamath, H. S. (2003) « Classical molecular dynamics simulation of UO2 to predict thermophysical properties », *Journal of Alloys and Compounds*, 360, p. 210-216. doi: 10.1016/S0925-8388(03)00350-5.

Behera, R. K. *et al.* (2016) « Diffusion of oxygen interstitials in UO2+x using kinetic Monte Carlo simulations: Role of O/M ratio and sensitivity analysis », *Journal of Nuclear Materials*. Elsevier B.V, 472, p. 89-98. doi: 10.1016/j.jnucmat.2016.02.003.

Belle, J. (1969) « Oxygen and uranium diffusion in uranium dioxide », *Journal of Nuclear Materials*, 30, p. 3-15.

Berendsen, H. J. C. *et al.* (1984) « Molecular dynamics with coupling to an external bath », *The Journal of Chemical Physics*, 81(8), p. 3684-3690. doi: 10.1063/1.448118.

Van Den Berghe, S. *et al.* (2004) « Observation of a pellet-cladding bonding layer in high-power fuel, Seminar Proceedings Aix-en-Provence, France », in *Pellet-clad Interaction in Water Reactor Fuels*, p. 265-268.

Berthinier, C. *et al.* (2013) « Thermodynamic assessment of oxygen diffusion in non-stoichiometric UO 2±x from experimental data and Frenkel pair modeling », *Journal of Nuclear Materials*. Elsevier B.V., 433(1-3), p. 265-286. doi: 10.1016/j.jnucmat.2012.09.011.

Bevan, D. J. M., Grey, I. E. et Willis, B. T. M. (1986) « The crystal structure of β-U_4O_{9-y} », *Journal of Solid State Chemistry*, 7, p. 1-7. doi: 10.1016/0022-4596(86)90002-2.

Blackburn, P. E. (1973) « Oxygen pressures over Fast Breeder Reactor fuel, a model for UO2+x », *Journal of Nuclear Materials*, 46, p. 244-252.

Booth, A. H. (1957) *A method of calculating fission gas diffusion from UO2 fuel and its application to the X-2-f loop test*, *Aecl, Crdc-721*.

Brillant, G., Gupta, F. et Pasturel, A. (2009) « Investigation of molybdenum and caesium behaviour in urania by ab initio calculations », *Journal of Physics Condensed Matter*, 21(28). doi: 10.1088/0953-8984/21/28/285602.

Brillant, G., Gupta, F. et Pasturel, A. (2011) « Fission products stability in uranium dioxide », *Journal of Nuclear Materials*. Elsevier B.V., 412(1), p. 170-176. doi: 10.1016/j.jnucmat.2011.02.054.

Van Brutzel, L., Chartier, A. et Crocombette, J. P. (2008) « Basic mechanisms of Frenkel pair recombinations in UO2 fluorite structure calculated by molecular dynamics simulations », *Physical Review B*, 78(2), p. 024111. doi: 10.1103/PhysRevB.78.024111.

Busker, G., Grimes, R. W. et Bradford, M. R. (2000) « Diffusion of iodine and caesium in the UO2+x lattice », *Journal of Nuclear Materials*, 279(1), p. 46-50. doi: 10.1016/S0022-3115(99)00274-3.

CEA (2008) *Les combustibles nucléaires*, *Une monographie de la Direction de l'énergie nucléaire (DEN)*.

CEA (2012) *Étudier Les Situations Accidentelles*.

Clausen, K. *et al.* (1984) « Observation of Oxygen Frenkel Disorder in Uranium Dioxide above 2000 K by Use of Neutron-Scattering Techniques », *Physical Review Letters*, 52(14), p. 1238-1241. doi: 10.1103/PhysRevLett.52.1238.

Clément, B. *et al.* (2003) « LWR severe accident simulation: Synthesis of the results and interpretation of the first Phebus FP experiment FPT0 », *Nuclear Engineering and Design*, 226(1 SPEC. ISS.), p. 5-82. doi: 10.1016/S0029-5493(03)00157-2.

Conradson, S. D. *et al.* (2004) « Local Structure and Charge Distribution in the UO2 −U4O9 System », *Inorganic Chemistry*, 43(22), p. 6922-6935. doi: 10.1021/ic049748z.

Conshohocken, W. (2001) *Standard Guide for Determining SIMS Relative Sensitivity Factors from Ion Implanted External Standards*.

Contamin, P., Bacmann J.J. et Marin, J. F. (1972) « pour des rapports O/U compris entre 2,006 », *Journal of Nuclear Materials*, 42, p. 54-64.

Cooper, M. W. D. (2015) *Atomic scale simulation of irradiated nuclear fuel*. Imperial College London.

Cooper, M W D, Rushton, M. J. D. et Grimes, R. W. (2014) « A many-body potential approach to modelling the thermomechanical properties of actinide oxides. », *Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal*, 26(10), p. 105401. doi: 10.1088/0953-8984/26/10/105401.

Cooper, M. W.D., Rushton, M. J. D. et Grimes, R. W. (2014) « A many-body potential approach to modelling the thermomechanical properties of actinide oxides », *Journal of Physics Condensed Matter*, 26(105401). doi: 10.1088/0953-8984/26/10/105401.

Corcoran, E. C. *et al.* (2018) « Thermodynamic investigations of the uranium-molybdenum-oxygen system by a coupling of density functional theory and CALPHAD methodologies », *Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*. Elsevier Ltd, 63(October), p. 196-211. doi: 10.1016/j.calphad.2018.10.002.

Cordfunke, E. H. P. et Konings, R. J. M. (1988) « Chemical interactions in water-cooled nuclear fuel: A thermochemical approach », *Journal of Nuclear Materials*, 152(2-3), p. 301-309. doi: 10.1016/0022-3115(88)90341-8.

Crocombette, J. P. (2002) « Ab initio energetics of some fission products (Kr, I, Cs, Sr and He) in uranium dioxide », *Journal of Nuclear Materials*, 305(1), p. 29-36. doi: 10.1016/S0022-3115(02)00907-8.

Crouch, E. A. C. (1977) « Fission-product yields from neutron-induced fission », *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 19(5), p. 417-532. doi: 10.1016/0092-640X(77)90023-7.

Dacus, B., Beeler, B. et Schwen, D. (2019) « Calculation of threshold displacement energies in UO 2 », *Journal of Nuclear Materials*. Elsevier B.V., 520, p. 152-164. doi: 10.1016/j.jnucmat.2019.04.002.

Davies, J.H., Ewart, F. T. (1971) « The chemical effects of composition changes in irradiated oxide fuel materials », *Journal of Nuclear Materials*, 41, p. 143-155.

Dearneley, G. (1973) *Ion implantation*. Édité par N.-H. P. Company.

Desgranges, L. *et al.* (2004) « Characterization of Volatile Fission Products, including Iodine, after a Power Ramp », in *Pellet-clad interaction in water reactor fuels*.

Desgranges, L. *et al.* (2009) « SIMS characterisation of actinide isotopes in irradiated nuclear fuel », *Journal of Nuclear Materials*. Elsevier B.V., 385(1), p. 99-102. doi: 10.1016/j.jnucmat.2008.09.032.

Desgranges, L. *et al.* (2013) « Evidence of tellurium iodide compounds in a power-ramped irradiated UO2 fuel rod », *Journal of Nuclear Materials*. Elsevier B.V., 437(1-3), p. 409-414. doi: 10.1016/j.jnucmat.2013.02.059.

Desgranges, L. *et al.* (2015) « Experimental evidence of the formation of a new chemical phase in a power ramped UO2 nuclear fuel », *Journal of Nuclear Materials*. Elsevier B.V., 457, p. 246-251. doi: 10.1016/j.jnucmat.2014.11.070.

Desgranges, L., Pasquet, B. et Roure, I. (2011) « First experimental evidence by SIMS of different surface binding energies for uranium according to its oxidation state », *Applied Surface Science*. Elsevier B.V., 257(14), p. 6208-6211. doi: 10.1016/j.apsusc.2011.02.039.

Dorado, B. (2010) *Etude des propriétés de transport atomique dans le dioxyde d'uranium par le calcul de structure électronique: influence des fortes corrélations*.

Dorado, B. *et al.* (2011) « First-principles calculation and experimental study of oxygen diffusion in uranium dioxide », *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 83(3), p. 1-10. doi: 10.1103/PhysRevB.83.035126.

Dorado, B. *et al.* (2012) « First-principles calculations of uranium diffusion in uranium dioxide », *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 86(3), p. 1-10. doi: 10.1103/PhysRevB.86.035110.

Dorado, B., Freyss, M. et Bertolus, M. (2010) « First-principles study of uranium dioxide and oxygen self-diffusion in uranium dioxide », 15(1969), p. 235125.

Ducros, G. *et al.* (2001) « Fission product release under severe accidental conditions: General presentation of the program and synthesis of VERCORS 1-6 results », *Nuclear Engineering and Design*, 208(2), p. 191-203. doi: 10.1016/S0029-5493(01)00376-4.

Elorrieta, J. M. *et al.* (2016) « A detailed Raman and X-ray study of UO2+: X oxides and related structure transitions », *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(40), p. 28209-28216. doi: 10.1039/c6cp03800j.

Elorrieta, J. M. (2018) *Raman spectroscopy: a versatile tool in the multianalitycal characterisation of nuclear fuel*. Universidad Complutense de Madrid.

Evans, D. J. et Holian, B. L. (1985) « The Nose-Hoover thermostat », *The Journal of Chemical Physics*, 83(8), p. 4069-4074. doi: 10.1063/1.449071.

Evans, J. H. (1994) « Bubble diffusion to grain boundaries in UO2 and metals during annealing: a new approach », *Journal of Nuclear Materials*, 210(1-2), p. 21-29. doi: 10.1016/0022-3115(94)90218-6.

Fleischer, R. L., Price, P. B. et Walker, R. M. (1965) « Ion explosion spike mechanism for formation of charged-particle tracks in solids », *Journal of Applied Physics*, 36(11), p. 3645-3652. doi: 10.1063/1.1703059.

Fossati, P. (2013) « Contribution à l ' étude des propriétés mécaniques du combustible nucléaire : Modélisation atomistique de la déformation du dioxyde d ' uranium To cite this version : HAL Id : tel-00780059 ».

Fossati, P., Van Brutzel, L. et Devincre, B. (2013) « Molecular dynamics simulation of dislocations in uranium dioxide », *Journal of Nuclear Materials*. Elsevier B.V., 443(1-3), p. 359-365. doi: 10.1016/j.jnucmat.2013.07.059.

Freyss, M. (2005) « Point defects in uranium dioxide : Ab initio pseudopotential approach in the generalized gradient approximation », *Journal of Nuclear Materials*, 347, p. 44-51. doi: 10.1016/j.jnucmat.2005.07.003.

Gale, J. D. et Rohl, A. L. (2003) « The General Utility Lattice Program », *Molecular Simulation*, 29, p. 291-341.

Gall, C. Le (2019) *Contribution to the study of fission products release from nuclear fuels in severe accident conditions : effect of the pO2 on Cs , Mo and Ba speciation*.

Gallais-During, A. *et al.* (2017) « Overview of the VERDON-ISTP Program and main insights from the VERDON-2 air ingress test », *Annals of Nuclear Energy*. Elsevier Ltd, 101, p. 109-117. doi: 10.1016/j.anucene.2016.09.045.

Geng, H. Y., Chen, Y., Kaneta, Y., Iwasawa, M., *et al.* (2008) « Point defects and clustering in uranium dioxide by LSDA+U calculations », *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 77(10), p. 1-16. doi: 10.1103/PhysRevB.77.104120.

Geng, H. Y., Chen, Y., Kaneta, Y. et Kinoshita, M. (2008) « Stability mechanism of cuboctahedral clusters in UO2+x : First-principles calculations », *Physical Review B*, 77(18), p. 180101. doi: 10.1103/PhysRevB.77.180101.

Govers, K. *et al.* (2007) « Comparison of interatomic potentials for UO2. Part I: Static calculations », *Journal of Nuclear Materials*, 366(1-2), p. 161-177. doi: 10.1016/j.jnucmat.2006.12.070.

Govers, K. *et al.* (2008) « Comparison of interatomic potentials for UO2. Part II: Molecular dynamics simulations », *Journal of Nuclear Materials*, 376(1), p. 66-77. doi: 10.1016/j.jnucmat.2008.01.023.

Govers, K. *et al.* (2009) « Molecular dynamics simulation of helium and oxygen diffusion in UO2+x », *Journal of Nuclear Materials*. Elsevier B.V., 395(1-3), p. 131-139. doi: 10.1016/j.jnucmat.2009.10.043.

Grimes, R. W. et Catlow, C. R. A. (1991) « The stability of fission products in uranium dioxide », *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Physical and Engineering Sciences*, 335(1639), p. 609-634. doi: 10.1098/rsta.1991.0062.

Grimes, R. W., Catlow, C. R. A. et Stoneham, A. M. (1989) « Calculations of Solution Energies of Fission Products in Uranium Dioxide », *Journal of the American Ceramic Society*, 72(10), p. 1856-1860. doi: 10.1111/j.1151-2916.1989.tb05991.x.

Guimbretière, G. *et al.* (2012) « Determination of in-depth damaged profile by Raman line scan in a pre-cut He2+ irradiated UO2 », *Applied Physics Letters*, 100(25), p. 0-4. doi: 10.1063/1.4729588.

Gupta, F., Pasturel, A. et Brillant, G. (2009) « Ab initio study of solution energy and diffusion of caesium in uranium dioxide », *Journal of Nuclear Materials*. Elsevier B.V., 385(2), p. 368-371. doi: 10.1016/j.jnucmat.2008.12.009.

H. Bailly, D. Ménessier, C. Prunier, R. D. (1996) *Commissariat à l'Energie Atomique, Le Combustible nucléaire des réacteurs à eau sous pression et des réacteurs à neutrons rapides : conception et comportement, Editions Eyrolles*.

Ha, Y. K. *et al.* (2011) « Behaviors of molybdenum in U02 fuel matrix », *Nuclear Engineering and Technology*, 43(3), p. 309-316. doi: 10.5516/NET.2011.43.3.309.

Hadari, Z., Kroupp, M. et Wolfson, Y. (1971) « Self-diffusion measurement of oxygen in UO2 by the nuclear reaction 18O(p, γ)19F », *Journal of Applied Physics*, 42(2), p. 534-535. doi: 10.1063/1.1660058.

He, L. *et al.* (2015) « Bubble Evolution in Kr- irradiated UO 2 during Annealing ».

Hiernaut, J. P., Wiss, T., Colle, J. Y., *et al.* (2008) « Fission product release and microstructure changes during laboratory annealing of a very high burn-up fuel specimen », *Journal of Nuclear Materials*, 377(2), p. 313-324. doi: 10.1016/j.jnucmat.2008.03.006.

Hiernaut, J. P., Wiss, T., Papaioannou, D., Konings, R. J.M., *et al.* (2008) « Volatile fission product behaviour during thermal annealing of irradiated UO2 fuel oxidised up to U3O8 », *Journal of Nuclear Materials*, 372(2-3), p. 215-225. doi: 10.1016/j.jnucmat.2007.03.174.

Hiernaut, J. P., Wiss, T., Papaioannou, D., Konings, R. J M, *et al.* (2008) « Volatile fission product behaviour during thermal annealing of irradiated UO2 fuel oxidised up to U3O8 », *Journal of Nuclear Materials*, 372(2-3), p. 215-225. doi: 10.1016/j.jnucmat.2007.03.174.

Higgs, J. D. *et al.* (2007) « Kinetics of precipitation of U4O9 from hyperstoichiometric UO2+x », *Journal of Nuclear Materials*, 366(3), p. 297-305. doi: 10.1016/j.jnucmat.2007.03.054.

Hocking, W. H., Verrall, R. A. et Bushby, S. J. (1999) « A new technique to measure fission-product diffusion coefficients in UO2 fuel », p. IAEA-TECDOC--1122.

Hocking, W. H., Verrall, R. A. et Muir, I. J. (2001) « Migration behaviour of iodine in nuclear fuel », *Journal of Nuclear Materials*, 294(1-2), p. 45-52. doi: 10.1016/S0022-3115(01)00447-0.

Ichinomiya, T. *et al.* (2009) « Temperature accelerated dynamics study of migration process of oxygen defects in UO2 », *Journal of Nuclear Materials*. Elsevier B.V., 384(3), p. 315-321. doi: 10.1016/j.jnucmat.2008.12.040.

Iglesias, F. C. *et al.* (1999) « Fission product release mechanisms during reactor accident conditions », *Journal of Nuclear Materials*, 270(1), p. 21-38. doi: 10.1016/S0022-3115(98)00738-7.

Imoto, S. (1989) « A model for radial cesium transport in a fuel pellet », *Journal of Nuclear Materials*, 169(C), p. 336-341. doi: 10.1016/0022-3115(89)90552-7.

IRSN (2013) « Études et approche de la gestion des accidents graves pour les réacteurs à eau sous pression du parc français ».

IRSN et CEA (2006) *R&D relative aux accidents graves dans les réacteurs à eau pressurisée : Bilan et perspectives*. Disponible sur: https://www.irsn.fr/FR/Larecherche/publications-documentation/Publications_documentation/BDD_publi/DSR/SAGR/Documents/rapport_RetD_AG_VF.PDF.

Kissane, M. P. et Drosik, I. (2006) « Interpretation of fission-product transport behaviour in the Phébus FPT0 and FPT1 tests », *Nuclear Engineering and Design*, 236(11), p. 1210-1223. doi: 10.1016/j.nucengdes.2005.10.012.

Kleykamp, H. *et al.* (1985) « Composition and structure of fission product precipitates in irradiated oxide fuels: Correlation with phase studies in the Mo-Ru-Rh-Pd and BaO-UO2-ZrO2-MoO2 Systems », *Journal of Nuclear Materials*, 130(C), p. 426-433. doi: 10.1016/0022-3115(85)90329-0.

Kleykamp, H. (1985) « The chemical state of the fission products in oxide fuels », *Journal of Nuclear Materials*, 131(2-3), p. 221-246. doi: 10.1016/0022-3115(85)90460-X.

Kleykamp, H. (1993) « The solubility of selected fission products in UO2 and (U, Pu)O2 », *Journal of Nuclear Materials*, 206(1), p. 82-86. doi: 10.1016/0022-3115(93)90236-R.

Konings, R. J. M., Wiss, T. et Beneš, O. (2015) « Predicting material release during a nuclear reactor accident », *Nature Materials*. Nature Publishing Group, 14(3), p. 247-252. doi: 10.1038/nmat4224.

Kudo, T. *et al.* (2007a) « Effects of Fuel Oxidation and Dissolution on Volatile Fission Product Release under Severe Accident Conditions », *Journal of Nuclear Science and Technology*, 44(11), p. 1428-1435. doi: 10.3327/jnst.44.1428.

Kudo, T. *et al.* (2007b) « Releases of Cesium and Poorly Volatile Elements from UO2 and MOX Fuels under Severe Accident Conditions », *Journal of Nuclear Science and Technology*, 44(11), p. 1421-1427. doi: 10.1080/18811248.2007.9711389.

Kuksin, a. Y. et Smirnova, D. E. (2014) « Calculation of diffusion coefficients of defects and ions in UO_2 », *Physics of the Solid State*, 56(6), p. 1214-1223. doi: 10.1134/S1063783414060201.

Kurosaki, K. *et al.* (2011) « Chemical States of Fission Products and Actinides in Irradiated Oxide Fuels Analyzed by Thermodynamic Calculation and Post-Irradiation Examination », *Progress in Nuclear Science and Technology*, 2(0), p. 5-8. doi: 10.15669/pnst.2.5.

L. Nowicki, F. Garrido, A. Turos, L. T. (2000) « Polytypic arrangements of cuboctahedral oxygen clusters in U3O7 », *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 61, p. 1789-1804. doi: 10.1107/s002188987000571x.

Labrim, H. *et al.* (2007) « Thermal evolution of the vacancy defects distribution in 1 MeV helium implanted sintered UO2 », *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 261(1-2 SPEC. ISS.), p. 883-887. doi: 10.1016/j.nimb.2007.04.059.

Lemaignan, C. (2004) *Science des matériaux pour le nucléaire*. Édité par E. Sciences.

Lemmens, K. *et al.* (2017) « Instant release of fission products in leaching experiments with high burn-up nuclear fuels in the framework of the Euratom project FIRST- Nuclides », *Journal of Nuclear Materials*, 484, p. 307-323. doi: 10.1016/j.jnucmat.2016.10.048.

Lewis, B. J. *et al.* (1995) « Modelling the release behaviour of cesium during severe fuel degradation », *Journal of Nuclear Materials*, 227(1-2), p. 83-109. doi: 10.1016/0022-3115(95)00130-1.

Lewis, B. J., Cox, D. S. et Iglesias, F. C. (1993) « A kinetic model for fission-product release and fuel oxidation behaviour for Zircaloy-clad fuel elements under reactor accident conditions », *Journal of Nuclear Materials*, 207(C), p. 228-241. doi: 10.1016/0022-3115(93)90265-Z.

Li, J. K. et Tian, X.-F. (2010) « Molecular Dynamics Simulations of Thermal Properties of Solid Uranium Dioxide », *Chinese Physics Letters*, 27(3), p. 036501. doi: 10.1088/0256-307x/27/3/036501.

Li, Y. (2019) « A universal COMB potential for the whole composition range of the uranium–oxygen system », *Journal of Nuclear Materials*, 513, p. 102-119. doi: 10.1016/j.jnucmat.2018.10.043.

Lindemer, T. B. et Besmann, T. M. (1981) « Thermodynamic review and calculations - alkali-metal oxide systems with nuclear fuels, fission products, and structural materials », *Journal of Nuclear Materials*, 100, p. 178-226.

Lindemer, T. B. et Bessman, T. M. (1985) « Chemical thermodynamic representation of <UO2+x> », *Journal of Nuclear Materials*, 130, p. 473-488.

Liu, X. Y. *et al.* (2016) « Molecular Dynamics Simulation of Thermal Transport in UO2 Containing Uranium, Oxygen, and Fission-product Defects », *Physical Review Applied*, 6(4), p. 1-19. doi: 10.1103/PhysRevApplied.6.044015.

Ma, Y. (2018) *A study of point defects in UO2+x and their impact upon fuel properties*. Université d'Aix-Marseille.

Manzel, R., Sontheimer, F. et Würtz, R. (1984) « The radial distribution of fission gases and other fission products in irradiated PWR fuel », *Journal of Nuclear Materials*, 126(2), p. 132-143. doi: 10.1016/0022-3115(84)90083-7.

Marchand, B. (2012) *Effets de la température et de l'irradiation sur la mobilité du xénon dans UO2 : étude profilométrique et microstructurale*. Université Claude Bernard Lyon 1.

Marin, J. F. et Contamin, P. (1969) « Uranium and oxygen self-diffusion in UO2 », *Journal of Nuclear Materials*, 30(1-2), p. 16-25. doi: 10.1016/0022-3115(69)90164-0.

Martin, G. *et al.* (2010) « Irradiation-induced heterogeneous nucleation in uranium dioxide », *Physics Letters, Section A: General, Atomic and Solid State Physics*. Elsevier B.V., 374(30), p. 3038-3041. doi: 10.1016/j.physleta.2010.05.033.

Martin, P. *et al.* (2004) « A study of molybdenum behaviour in UO2by X-ray absorption spectroscopy », *Journal of Nuclear Materials*, 326(2-3), p. 132-143. doi: 10.1016/j.jnucmat.2004.01.006.

Maslova, O. A. *et al.* (2017) « Raman imaging and principal component analysis-based data processing on uranium oxide ceramics », *Materials Characterization*. Elsevier, 129(May), p. 260-269. doi: 10.1016/j.matchar.2017.05.015.

Matzke, H. (1969) « On uranium self-diffusion in UO2 and UO2+x », *Journal of Nuclear Materials*, 30(1-2), p. 26-35. doi: 10.1016/0022-3115(69)90165-2.

Matzke, H. (1987) « Atomic Transport Properties in UO2 and Mixed Oxides », *J. Chem. Soc.*, 83, p. 1121-1142.

Matzke, H. (1995) « Oxygen potential measurements in high burnup LWR UO2 fuel », *Journal of Nuclear Materials*, 223, p. 1-5. doi: 10.1016/0022-3115(95)00004-6.

Matzke, H., Lucuta, P. G. et Wiss, T. (2000) « Swift heavy ion and fission damage effects in UO2 », *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 166, p. 920-926. doi: 10.1016/S0168-583X(99)00801-0.

Matzke, H. et Turos, A. (1992) « Ion implantation studies of UO2 and UN », *Journal of Nuclear Materials*, 188(C), p. 285-292. doi: 10.1016/0022-3115(92)90486-5.

Mayer, M. (1999) « SIMNRA, a simulation program for the analysis of NRA, RBS and ERDA », in *Proceedings of the 15th International Conference on the Application of Accelerators in Research and Industry, J.L. Duggan and I.L. Morgan (eds.), American Institute of Physics Conference Proceedings*, p. 541-544. doi: 10.1063/1.59188.

MBongo, D. *et al.* (2019) « Improved SMTB-Q model applied to oxygen migration and pressure phase transitions in UO2 », *Journal of Physics: Condensed Matter*, 32(9), p. 095701.

McEachern, R. J. (1997) « A review of kinetic data on the rate of U_3O_7 formation on UO_2 », *Journal of Nuclear Materials*, 245(2-3), p. 238-247. doi: 10.1016/S0022-3115(96)00733-7.

Mcfarlane, J., Leblanc, J. C. et Owen, D. G. (1996) *High-Temperature Chemistry of Molybdenum, Cesium, Iodine, and UO2+x*.

Meis, C. et Chartier, A. (2005) « Calculation of the threshold displacement energies in UO2 using ionic potentials », *Journal of Nuclear Materials*, 341(1), p. 25-30. doi: 10.1016/j.jnucmat.2005.01.001.

Morelon, N. D. *et al.* (2003) « A new empirical potential for simulating the formation of defects and their mobility in uranium dioxide », *Philosophical Magazine*, 83(13), p. 1533-1550. doi: 10.1080/1478643031000091454.

Murphy, S. T. (2009) *Atomistic simulation of defects and diffusion in oxides*. Imperial College London.

Murphy, S. T., Rushton, M. J. D. et Grimes, R. W. (2014) « A comparison of empirical potential models for the simulation of dislocations in uranium dioxide », *Progress in Nuclear Energy*. Elsevier Ltd, 72, p. 27-32. doi: 10.1016/j.pnucene.2013.09.010.

Nerikar, P. V. *et al.* (2009) « Thermodynamics of fission products in UO2±x », *Journal of Physics Condensed Matter*, 21(43). doi: 10.1088/0953-8984/21/43/435602.

Nicoll, S. *et al.* (1997) « The behaviour of single atoms of molybdenum in urania », *Journal of Nuclear Materials*, 240(3), p. 185-195. doi: 10.1016/S0022-3115(96)00716-7.

Nogita, K. et Une, K. (1993) « Thermal recovery of radiation defects and microstructural change in irradiated UO2fuels », *Journal of Nuclear Science and Technology*, 30(9), p. 900-910. doi: 10.1080/18811248.1993.9734564.

Nogita, K. et Une, K. (1994) « Effect of Grain Size on Microstructural Change and Damage Recovery in UO2 Fuels Irradiated to 23 GWd/t », *Journal of Nuclear Science and Technology*, 31(9), p. 929-936. doi: 10.1080/18811248.1994.9735243.

Nogita, K. et Une, K. (1998) « High resolution TEM observation and density estimation of Xe bubbles in high burnup UO2 fuels », *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 141(1-4), p. 481-486. doi: 10.1016/S0168-583X(98)00040-8.

Oi, N. et Takagi, J. (1965) « Diffusion of non-gaseous fission products in uo2 single crystals ii », *Zeitschrift fur Naturforschung - Section A Journal of Physical Sciences*, 20(5), p. 673-675. doi: 10.1515/zna-1965-0506.

Olander, D. (1998) « Mechanistic interpretations of UO2 oxidation », *Journal of Nuclear Materials*, 252(1-2), p. 121-130. doi: 10.1016/S0022-3115(97)00291-2.

Onofri, C. (2016) *Étude des défauts étendus induits par irradiation dans UO2 par microscopie électronique en transmission*. Université Toulouse 3 Paul Sabatier.

Onofri, C. *et al.* (2017) « Full characterization of dislocations in ion-irradiated polycrystalline UO2 », *Journal of Nuclear Materials*, 494, p. 252-259. doi: 10.1016/j.jnucmat.2017.07.043.

Osborne, M. et Lorenz, R. A. (1992) « ORNL studies of fission product release under LWR severe accident conditions », *nuclear safety*, 33.

Parrinello, M. et Rahman, A. (1981) « Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method », *Journal of Applied Physics*, 52(12), p. 7182-7190. doi: 10.1063/1.328693.

Peehs M., Kaspar G., N. K. H. (1983) « Cs and I release source terms from irradiated LWR fuel », *Journal of Nuclear Materials*, 119, p. 284-290. doi: 10.13182/NT83-To.

Perron, P. O. (1968) *Thermodynamics of non-stoichiometric uranium dioxide AECL-3072*.

Plimpton, S. (1995) « Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics », *Journal of Computational Physics*, 117, p. 1-19.

Pontillon, Y. *et al.* (2005) « Lessons learnt from VERCORS tests.: Study of the active role played by UO2-ZrO2-FP interactions on irradiated fuel collapse temperature », *Journal of Nuclear Materials*, 344(1-3), p. 265-273. doi: 10.1016/j.jnucmat.2005.04.053.

Pontillon, Y. et Ducros, G. (2010a) « Behaviour of fission products under severe PWR accident conditions VERCORS experimental programme - Part 2: Release and transport of fission gases and volatile fission products », *Nuclear Engineering and Design*, 240(7), p. 1853-1866. doi: 10.1016/j.nucengdes.2009.06.028.

Pontillon, Y. et Ducros, G. (2010b) « Behaviour of fission products under severe PWR accident conditions VERCORS experimental programme -Part 3: Release of low-volatile fission products and actinides », *Nuclear Engineering and Design*, 240(7), p. 1867-1881. doi: 10.1016/j.nucengdes.2009.06.028.

Pontillon, Y., Ducros, G. et Malgouyres, P. P. (2010) « Behaviour of fission products under severe PWR accident conditions VERCORS experimental programme - Part 1: General description of the programme », *Nuclear Engineering and Design*, 240(7), p. 1843-1852. doi: 10.1016/j.nucengdes.2009.06.028.

Prussin, S. G. *et al.* (1988) « Release of fission products (Xe, I, Te, Cs, Mo and Tc) from polycrystalline UO2 », *Journal of Nuclear Materials*, 154(1), p. 25-37. doi: 10.1016/0022-3115(88)90115-8.

Reimann, D. K. et Lundy, T. S. (1969) « Diffusion of 233U in UO2 », *Journal of the American Ceramic Society*, 52(9), p. 511-512. doi: 10.1111/j.1151-2916.1969.tb09206.x.

Rousseau, G. *et al.* (2006) « A detailed study of UO2 to U3O8 oxidation phases and the associated rate-limiting steps », *Journal of Nuclear Materials*, 355(1-3), p. 10-20. doi: 10.1016/j.jnucmat.2006.03.015.

Ruello, P. *et al.* (2004) « Chemical diffusion in uranium dioxide - Influence of defect interactions », *Journal of Nuclear Materials*, 325(2-3), p. 202-209. doi: 10.1016/j.jnucmat.2003.12.007.

Sabathier, C. *et al.* (2008) « In situ TEM study of temperature-induced fission product precipitation in UO2 », *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 266(12-13), p. 3027-3032. doi: 10.1016/j.nimb.2008.03.158.

Sabioni, A. C. S., Ferraz, W. B. et Millot, F. (1998) « First study of uranium self-diffusion in UO2 by SIMS », *Journal of Nuclear Materials*, 257(2), p. 180-184. doi: 10.1016/S0022-3115(98)00482-6.

Sarrasin, L. (2018) *Mécanismes d'incorporation et de migration du molybdène dans le dioxyde d'uranium stoechiométrique et sur-stoechiométrique*. Université Claude Bernard Lyon 1.

Sarrasin, L. *et al.* (2019) « Effect of the Oxygen Potential on the Mo Migration and Speciation in UO 2 and UO 2+ x », *Inorganic Chemistry*, 58(8), p. 4761-4773. doi: 10.1021/acs.inorgchem.8b03076.

Sattonnay, G. et Tétot, R. (2013) « Bulk, surface and point defect properties in UO2 from a tight-binding variable-charge model », *Journal of Physics Condensed Matter*, 25(12). doi: 10.1088/0953-8984/25/12/125403.

Shcherbina, N. S., Kivel, N. et Günther-Leopold, I. (2012) « Effect of Redox Conditions on the Fission Products Release from Irradiated Oxide Fuel », *Procedia Chemistry*, 7, p. 104-109. doi: 10.1016/j.proche.2012.10.019.

Sheppard, D., Terrell, R. et Henkelman, G. (2008) « Optimization methods for finding minimum energy paths », *Journal of Chemical Physics*, 128(13), p. 1-10. doi: 10.1063/1.2841941.

Soulié, A. (2018) *Etude à l'échelle atomique de la plasticité et de la sur-stœchiométrie dans le dioxyde d'uranium*. Université Paris-Saclay.

Soullard, J. (1978) « Mise en evidence de boucles de dislocation imparfaites dans des echantillons de bioxyde d'uranium irradies », *Journal of Nuclear Materials*, 78(1), p. 125-130. doi: 10.1016/0022-3115(78)90511-1.

Soullard, J. (1985) « High voltage electron microscope observations of UO2 », *Journal of Nuclear Materials*, 135(2-3), p. 190-196. doi: 10.1016/0022-3115(85)90077-7.

Spino, J. *et al.* (1998) « 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(2-3), p. 189-196. doi: 10.1016/S0022-3115(98)00060-9.

Stukowski, A. (2010) « Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO – the Open Visualization Tool », *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 18, p. 015012.

Teske, K., Ullmann, H. et Rettig, D. (1983) « Investigation of the oxygen activity of oxide fuels and fuel-fission product systems by solid electrolyte techniques. Part I: Qualification and limitations of the method », *Journal of Nuclear Materials*, 116(2-3), p. 260-266. doi: 10.1016/0022-3115(83)90110-1.

Thermodynamics Database Nuclea (2018) « Nuclea Thermodynamic Database, Institut de Radioprotection et Sûreté Nucléaire, St Paul lez Durance, France ».

Thomas, L. E., Beyer, C. E. et Chariot, L. A. (1992) « Microstructural analysis of LWR spent fuels at high burnup », *Journal of Nuclear Materials*, 188(C), p. 80-89. doi: 10.1016/0022-3115(92)90457-V.

Tonks, M. *et al.* (2018) « Unit mechanisms of fission gas release: Current understanding and future needs », *Journal of Nuclear Materials*. Elsevier B.V., 504, p. 300-317. doi: 10.1016/j.jnucmat.2018.03.016.

Toulemonde, M. *et al.* (2012) « Nanometric transformation of the matter by short and intense electronic excitation: Experimental data versus inelastic thermal spike model », *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. Elsevier B.V., 277, p. 28-39. doi: 10.1016/j.nimb.2011.12.045.

Tourasse, M., Boidron, M. et Pasquet, B. (1992) « Fission product behaviour in phenix fuel pins at high burnup », *Journal of Nuclear Materials*, 188(C), p. 49-57. doi: 10.1016/0022-3115(92)90453-R.

Turos, A., Matzke, H. et Kwiatkowski, S. (1990) « Recovery stages in UO_2 at low temperatures », *Physical Review Letters*, 65(10), p. 1215-1218. doi: 10.1103/PhysRevLett.65.1215.

Turos, A., Matzke, H. et Meyer, O. (1992) « Lattice location of fission products in UO2 single crystals », *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, B*, 65(1-4), p. 315-318. doi: 10.1016/0168-583X(92)95058-Y.

Walker, C.T., Goll, W., Matsumura, T. (1996) « Effect of inhomogeneity on the level of fission gas and caesium release from OCOM MOX fuel during irradiation », *Journal of Nuclear Materials*, 228, p. 8-17.

Walker, C. T. *et al.* (2005) « On the oxidation state of UO2 nuclear fuel at a burn-up of around 100 MWd/kgHM », *Journal of Nuclear Materials*, 345(2-3), p. 192-205. doi: 10.1016/j.jnucmat.2005.05.010.

Walker, C. T. *et al.* (2009) « SIMS analysis of an UO2 fuel irradiated at low temperature to 65 MWd/kgHM », *Journal of Nuclear Materials*. Elsevier B.V., 393(2), p. 212-223. doi: 10.1016/j.jnucmat.2009.06.017.

Walker, C. T., Bagger, C. et Mogensen, M. (1996) « Observations on the release of cesium from UO2 fuel », *Journal of Nuclear Materials*, 240(1), p. 32-42. doi: 10.1016/S0022-3115(96)00477-1.

Walker, C. T., Knappik, P. et Mogensen, M. (1988) « Concerning the development of grain face bubbles and fission gas release in UO2 fuel », *Journal of Nuclear Materials*, 160(1), p. 10-23. doi: 10.1016/0022-3115(88)90003-7.

Wang, J. W., Ewing, R. C. et Becker, U. (2014) « Average structure and local configuration of excess oxygen in UO 2+x », *Scientific Reports*, 4, p. 3-5. doi: 10.1038/srep04216.

Whapham, A. D. (1966) « Electron Microscope Observation of the Fission-Gas Bubble Distribution in UO2 », *Nuclear Applications*, 2(2), p. 123-130. doi: 10.13182/nt66-a27492.

Willis, B. T. M. (1964) « Structures of UO2, UO2+x and U4O9 by neutron diffraction », *Journal de Physique*, 25(5), p. 431-439. doi: 10.1051/jphys:01964002505043100.

Wilson, R. G. (1988) « Secondary ion mass spectrometry sensitivity factors versus ionization potential and electron affinity for many elements in HgCdTe and CdTe using oxygen and cesium ion beams », *Journal of Applied Physics*, 63(10), p. 5121-5125. doi: 10.1063/1.340413.

Wiss, T. *et al.* (2012) « Recent results of microstructural characterization of irradiated light water reactor fuels using scanning and transmission electron microscopy », *JOM*, 64(12), p. 1390-1395. doi: 10.1007/s11837-012-0483-1.

Wj. Weber (1983) « Thermal Recovery of Lattice Defects in Alpha-Irradited UO2 Crystals », *Journal of Nuclear Materials*, 114, p. 213-221.

Yakub, E., Ronchi, C. et Staicu, D. (2009) « Computer simulation of defects formation and equilibrium in non-stoichiometric uranium dioxide », *Journal of Nuclear Materials*, 389(1), p. 119-126. doi: 10.1016/j.jnucmat.2009.01.029.

Yamagishi, S., Tanifuji, T. et Fukuda, T. (1971) « Release of fission cesium from irradiated UO2 powder », *Journal of Nuclear Science and Technology*, 8(3), p. 115-121. doi: 10.1080/18811248.1971.9735302.

Zacharie, I. (1997) *Traitements thermiques de l'oxyde d'uranium irradié en réacteur à eau pressurisée : gonflement et relâchement des gaz de fission*. Ecole Centrale des Arts et Manufactures, Paris.

Ziegler, J. F., Littmark, U. et Biersack, J. P. (1985) *Stopping and ranges of ions in matter*. New York: Pergamon Press.

TABLE DES FIGURES

Figure 1 Circuit primaire d'un REP. 3
Figure 2 Photo de pastilles de combustible. 4
Figure 3 Illustrations en (a) d'un assemblage de combustible et en (b) d'un crayon de combustible. 5
Figure 4 Profils de température dans une pastille combustible pour différentes puissances linéiques (Zacharie, 1997). 6
Figure 5 Illustration de l'évolution d'une pastille combustible sous irradiation. La pastille se fissure puis la mise en diabolo prend place, fermant les espaces libres entre la pastille et la gaine (CEA, 2008). 7
Figure 6 Rendement de fission (%) en fonction de la masse atomique des produits de fission issus d'un noyau ^{235}U (Crouch, 1977). 8
Figure 7 Représentation graphique de l'échelle INES (AIEA, 2008). 10
Figure 8 Structure du dioxyde d'uranium. En bleu les atomes d'uranium et en rouge le sous-réseau oxygène. 14
Figure 9 Défauts ponctuels existants dans la structure fluorite. Les défauts ponctuels sont des défauts extrinsèques, représentés à gauche. Le Schottky et la paire de Frenkel constituent les défauts intrinsèques dans UO_2. 14
Figure 10 Clichés MET de combustibles irradiés à 23, 44 et 83 GWj/tU. Des dislocations sont indiquées par des flèches sur les trois clichés (Nogita et Une, 1994). 16
Figure 11 Cliché MET de la microstructure en bord de pastille irradiée à 44 GWj/tU, avec en (A) un joint de grain contenant des bulles nanométriques ; en (B) des précipités métalliques (Mo-Ru-Pd-Tc-Rh) ; en (C) des paires bulle-particule et en (D) des zones ne contenant aucune bulle (Thomas, Beyer et Chariot, 1992). 17
Figure 12 Cliché MET haute résolution d'un combustible irradié à 49 GWJ/tU. Des flèches montrent la présence de franges de Moiré, témoignant de la présence de précipités métalliques dans l'échantillon (Nogita et Une, 1998). 17
Figure 13 Distribution des lacunes après N = 1 et N = 36 cascades de déplacements successives de 10 keV (Martin *et al.*, 2010). 19
Figure 14 Diagramme d'Arrhenius des coefficients d'autodiffusion de l'uranium dans UO_2. Les expériences réalisées sur des échantillons polycristallins sont en traits pleins et celles sur des échantillons monocristallins en tirets. 23
Figure 15 Diagramme d'Arrhenius des coefficients d'autodiffusion de l'oxygène dans UO_2. 24
Figure 16 Coefficients de diffusion de l'oxygène calculés avec les potentiels de Morelon *et al.*, Yakub *et al.* et Potashnikov *et al.* (Kuksin et Smirnova, 2014). 25
Figure 17 Coefficient d'autodiffusion de l'oxygène dans UO_{2+x} en fonction du x pour différentes températures entre 400 et 1370 °C. Les données de Contamin *et al.* et de Belle sont expérimentales tandis que les données de Behera *et al.* sont issues de calculs kMC. 26
Figure 18 Diagramme d'Arrhenius des coefficients de diffusion de l'oxygène dans UO_{2+x} obtenus expérimentalement par Ruello *et al.* pour deux gammes de x (Ruello *et al.*, 2004). 26
Figure 19 Diagramme d'Arrhenius des coefficients de diffusion de l'oxygène dans $UO_{2\pm x}$ obtenus avec le potentiel SMTB-Q (MBongo *et al.*, 2019). Les stœchiométries et énergies d'activation de la diffusion de l'oxygène sont indiquées sous les droites. 27
Figure 20 Diagramme de phase du système O-U pour des rapports O/U compris entre 1,90 et 2,40 (Higgs *et al.*, 2007). 28
Figure 21 Représentation de la structure de l'UO_{2+x} et du cluster de Willis. 29
Figure 22 Représentation de la structure cuboctaédrique avec un interstitiel d'oxygène au centre. Les atomes d'uranium sont en bleu et les atomes d'oxygènes en rouge. La déformation du réseau uranium est indiquée par les flèches. Pour plus de clarté, la taille des atomes d'uranium a été réduite sur ce schéma. 29
Figure 23 Evolution du paramètre de maille en fonction de la déviation stœchiométrique x (UO_{2+x}). Les données expérimentales (Elorrieta, 2018) sont représentées par les symboles pleins et les données des calculs par les symboles ouverts (Andersson *et al.*, 2013; Liu *et al.*, 2016). 31

Figure 24 Déviation stœchiométrique d'UO_2 en fonction de la pression partielle d'oxygène pO_2 pour différentes températures entre 1073 et 1573 K (Perron, 1968; Ma, 2018). 32
Figure 25 Diagramme d'Ellingham des différents couples PF dans UO_2 (Kleykamp, 1985). Les droites d'Ellingham Mo/MoO_2, $UO_{2,001}$ et $UO_{2,00}$ sont entourées pour mieux les repérer. 33
Figure 26 Résumé des différentes formes des oxydes d'uranium en fonction de la température, adapté de (McEachern, 1997). 34
Figure 27 Clichés MET d'une feuille mince d'UO_2 implantée avec des ions Cs à 300 keV à différentes fluences (Sabathier *et al.*, 2008). La première image en (a) à 10^{14} Cs/cm², en (b) à $5x10^{14}$ Cs/cm², en (c) à 10^{15} Cs/cm² et en (d) à 10^{16} Cs/cm². 40
Figure 28 Clichés MET d'une feuille mince d'UO_2 implantée avec des ions Cs à 300 keV à différentes 10^{16} Cs/cm² puis recuite pendant 20 min à 600 °C (Sabathier *et al.*, 2008). La présence de bulles nanométriques est visible grâce au jeu de focalisation du microscope : en (a) le faisceau est sous-focalisé, on observe des bulles claires, en (b) il est focalisé, les bulles ne sont pas visibles, et en (c), les bulles apparaissent dans un contraste sombre. 40
Figure 29 Evolution de la température du combustible et de la fraction de relâchement du Cs en fonction du temps pour différents type de réacteurs (Kudo *et al.*, 2007b). 42
Figure 30 Diagramme d'Arrhenius des coefficients de diffusion du Cs dans UO_2 (symboles pleins) et dans UO_{2+x} (symboles ouverts). 45
Figure 31 Schéma du protocole expérimental. 49
Figure 32 Schéma du montage d'oxydation contrôlée mis en place à l'IP2I. 51
Figure 33 Protocole d'oxydation. Le plateau à 950 °C est atteint après une rampe de montée en température de 10 °C/min. 51
Figure 34 Profils de concentration des éléments Cs et Mo en fonction de la profondeur dans UO_2 calculés avec le logiciel SRIM pour des énergies d'implantations respectivement de 800 et 400 keV. Les profils sont calculés pour une fluence de 10^{15} ions/cm². 54
Figure 35 Profils du nombre de défauts créé en fonction de la profondeur lors des implantations d'UO_2 en Mo à 400 keV et en Cs à 800 keV à une fluence de 10^{15} ions/cm². 54
Figure 36 Photo d'un porte-échantillons sur lequel sont disposés les pastilles et les témoins en aluminium prêts à être implantés. 55
Figure 37 Spectre expérimental obtenu en RBS (rouge) et spectre simulé (bleu) avec SIMNRA d'un échantillon d'aluminium implanté en Cs à 800 keV à une fluence de 10^{16} Cs/cm². 56
Figure 38 Profil de concentration moyen du Cs dans l'aluminium déterminés par RBS après une implantation en ^{133}Cs à 800 keV à une fluence visée de 10^{15} Cs/cm². Il est comparé au profil calculé par SRIM, en rouge. 57
Figure 39 Schéma de la cellule d'irradiation (a) (Marchand, 2012) et photo du porte-échantillon (b) utilisés au Tandem 15 MV de l'IPNO. 58
Figure 40 Pouvoirs d'arrêts nucléaire (en bleu) et électronique (en rouge) d'un ion iode de 60 MeV et nombre de défauts en dpa (en vert) en fonction de la profondeur de la matrice UO_2. La zone implantée en surface est délimitée en gris. 59
Figure 41 Schéma de fonctionnement d'un appareil SIMS, il s'agit du modèle CAMECA IMS 7f. ... 60
Figure 42 En (a), photo de la machine CAMECA IMS 7f de l'IJL de Nancy. En (b), photo du porte-échantillons rotatif. 62
Figure 43 Cartographie d'un cratère SIMS obtenu par interférométrie optique à gauche, où l'échelle de couleur correspond à une échelle en profondeur. A droite, le profil en profondeur correspondant. 63
Figure 44 Chronogrammes des ions Mo^+, Cs^+ et UO^+ obtenus lors de l'analyse SIMS d'un échantillon d'UO_2 co-implanté en Cs et en Mo à 10^{16} ions/cm². 66
Figure 45 Schéma de la colonne d'un microscope électronique en transmission. 68
Figure 46 Photo du MET du JRC-Karlsruhe. Il a été adapté à l'étude des matériaux nucléaires par l'ajout d'une boîte-à-gants. Un dispositif DTPE® de La Calhène est utilisé pour transférer les échantillons vers le microscope. 69
Figure 47 Clichés MEB des étapes principales lors de la préparation d'une lame mince d'UO_2 par FIB. 70
Figure 48 Lame mince d'un échantillon d'UO_2 implanté usinée par FIB et observée par STEM. 71

Figure 49 Clichés MET d'un UO_2 vierge. En (a), vue d'ensemble de l'échantillon, la surface est repérée par les couches protectrices. En (b) clichés HR permettant d'observer de petits amas de défauts vers la surface. Ils sont indiqués par des flèches..... 71
Figure 50 Illustration des processus de diffusion Raman et la fluorescence. Lors des analyses Raman, ν_0 représente la fréquence du laser et ν_{vib} la fréquence de vibrations des atomes..... 72
Figure 51 Photo du spectroscope Raman Renishaw Invia Qontor. Dans le boîtier se situe le système optique schématisé à droite sur la figure. 73
Figure 52 En (a), spectres Raman d'un UO_2 vierge, d'un UO_2 implanté en Cs à une fluence de 10^{15} Cs/cm², d'un UO_{2+x} et d'un U_4O_9. En (b), le spectre Raman de l'UO_2 implanté a été décomposé avec les bandes U_1, U_2 et U_3 situées à 527, 574 et 632 cm^{-1}. 74
Figure 53 Comparaison des profils de concentration du Cs sur un échantillon TQI à 10^{15} Cs/cm² avec le profil de concentration du Cs dans UO_2 calculé par SRIM. 76
Figure 54 Profils de concentration du Cs après recuits de 4 heures sous atmosphère réductrice à 1000, 1200, 1400 et 1600 °C. 77
Figure 55 En (a), profils de concentration du Cs après recuits de 12 heures sous atmosphère réductrice à différentes températures. Sur les figures (b) et (c) sont comparées les évolutions entre le recuit de 4 h et de 12 h pour les températures de 1200 et 1600 °C. 78
Figure 56 Profils de concentration du Cs après recuit à 1600 °C pendant 4 heures, en (a) pour une fluence de 10^{15} Cs/cm² et en (b) de 10^{16} Cs/cm². 80
Figure 57 Profils de concentration du Cs après recuit à 1600 °C pendant 12 heures, en (a) pour une fluence de 10^{15} Cs/cm² et en (b) de $2x10^{14}$ Cs/cm²..... 80
Figure 58 Cliché MET du TQI implanté en Cs à $2x10^{14}$ Cs/cm². Le profil de concentration du Cs a été superposé au cliché (en blanc), ainsi que le profil de dpa calculé par SRIM (en rouge). Les amas de défauts et lignes de dislocations sont indiqués par des flèches bleues et jaunes respectivement. 81
Figure 59 Cliché haute résolution pris dans la zone implantée du TQI implanté en Cs à $2x10^{14}$ Cs/cm². On observe les « grains de café », qui sont des boucles de dislocations, indiquées par les flèches. 82
Figure 60 Clichés MET du TQI implanté en Cs à 10^{15} Cs/cm². En (a), le profil de concentration du Cs a été superposé au cliché (en blanc), ainsi que le profil de dpa calculé par SRIM (en rouge). En (b), il s'agit d'un agrandissement de la zone implantée. 83
Figure 61 Cliché MET du TQI implanté en Cs à 10^{16} Cs/cm² avec superposition du profil de concentration du Cs correspondant (blanc) et du profil de dpa obtenu par SRIM (rouge)..... 84
Figure 62 Cliché MET à plus fort grossissement de l'échantillon TQI implanté en Cs à 10^{16} Cs/cm² sur lequel est visible le réseau de dislocations enchevêtrées..... 84
Figure 63 Clichés MET d'une lame mince provenant d'un échantillon d'UO_2 implanté en Cs à 10^{15} Cs/cm² puis recuit à 1000 °C pendant 4 h. En (b) le profil de concentration du Cs a été superposé. En (c), agrandissement de la zone encadrée sur la Figure 63(b). Des boucles de dislocations sont entourées. 86
Figure 64 Clichés MET haute résolution de l'échantillon d'UO_2 implanté en Cs à 10^{15} Cs/cm² puis recuit à 1000 °C pendant 4 h. En (a) le cliché a été pris en sous-focalisation et en (b) en sur-focalisation. ... 87
Figure 65 Cliché MET de l'échantillon implanté en Cs à 10^{15} Cs/cm² puis recuit à 1600 °C pendant 12 heures. La surface est repérée par les couches protectrices de la lame (Au + Pt). 87
Figure 66 Cliché MET de la surface de l'échantillon implanté en Cs à 10^{15} Cs/cm² puis recuit à 1600 °C pendant 12 heures. En (a), le profil de concentration du Cs a été superposé et le cliché a été pris en sur-focalisation, permettant la mise en évidence des bulles de Cs en surface. En (b), il s'agit d'un zoom des bulles, obtenu en sous-focalisation, les faisant apparaitre dans un contraste inverse..... 88
Figure 67 Histogramme du nombre de bulles en fonction de leurs tailles d'après trois régions différentes. 88
Figure 68 Spectres Raman des UO_2 implantés en Cs à 10^{15} Cs/cm² puis recuits pendant 12 h. Ils sont comparés au spectre d'un UO_2 vierge et d'un TQI. 89
Figure 69 Profil de concentration de référence (TQI) et l'ajustement par une gaussienne. L'encadré montre que la queue du profil n'est pas bien ajustée par la gaussienne. 91
Figure 70 Ajustements des profils de concentration du Cs après recuit à 1200 °C, en (a) pendant 4 h et en (b) pendant 12 h. 92
Figure 71 Exemple de décomposition du profil de concentration du Cs après recuit à 1300 °C avec deux gaussiennes centrées à 50 et 130 nm. 93

Figure 72 Exemple d'ajustement d'un profil de concentration de Cs (1300 °C 12 h) avec le modèle à trois gaussiennes. 94
Figure 73 Ajustement du profil de concentration du Cs de l'échantillon implanté à $2x10^{14}$ Cs/cm² et recuit à 1600 °C pendant 12 h. Deux gaussiennes suffisent dans ce cas car il n'y a pas de pic en surface. 94
Figure 74 Ajustement du profil de référence (TQI) avec deux gaussiennes. La seconde gaussienne n'a pas de sens physique et ne sert qu'à ajuster la queue du profil. 95
Figure 75 Exemple d'ajustement des bornes min et max d'écart-type de la gaussienne de diffusion pour le calcul des incertitudes. 95
Figure 76 Diagramme d'Arrhenius des coefficients de diffusion apparents du Cs implantés à 10^{15} Cs/cm² dans UO_2 pour la gamme de température 1300-1600 °C obtenus pour σ_i égal à 74 nm et 120 nm. 96
Figure 77 Diagramme d'Arrhenius des coefficients de diffusion apparents du Cs implantés à 10^{15} Cs/cm² dans UO_2 pour les températures de 1200 à 1600 °C (σ_i = 74 nm). 97
Figure 78 Profils de concentration du Cs après irradiation (I 60 MeV) à RT, 600 et 1000 °C d'UO_2 implantés en Cs à 10^{15} Cs/cm². 98
Figure 79 Spectres Raman des échantillons implantés en Cs à 10^{15} Cs/cm² puis irradiés avec des ions iode de 60 MeV à trois températures différentes : RT, 600 °C et 1000 °C. 99
Figure 80 Profils de concentration du Cs après recuits sous atmosphère oxydante (à une pO_2 de 10^{-6} atm) . En (a) dans $UO_{2,03}$ et en (b) dans UO_2. 101
Figure 81 Profils de concentration du Cs provenant d'UO_2 implantés à $2x10^{14}$ Cs/cm² recuits sous atmosphère oxydante. 102
Figure 82 Spectres Raman des pastilles implantées à 10^{15} Cs/cm² recuites sous atmosphère oxydante. Un zoom a été fait dans la région du massif de défaut pour mettre en exergue leurs évolutions. 103
Figure 83 Cartographies Raman d'un UO_2 vierge. 104
Figure 84 Cartographies Raman d'un échantillon d'UO_2 implanté en Cs à une fluence de $2x10^{14}$ Cs/cm² puis recuit à 950 °C pendant 6 h sous atmosphère oxydante (Ar humide). 104
Figure 85 Cartographies Raman d'un échantillon d'UO_2 implanté en Cs à une fluence de 10^{15} Cs/cm² puis recuit à 1600 °C pendant 4 h sous atmosphère oxydante. 105
Figure 86 Cartographies Raman d'un échantillon d'$UO_{2,03}$ vierge. 106
Figure 87 Cartographies Raman d'un échantillon d'$UO_{2,03}$ implanté en Cs à une fluence de 10^{15} Cs/cm² puis recuit à 1600 °C pendant 4 h sous atmosphère oxydante. 107
Figure 88 Ajustements des profils de concentration du Cs après recuits à 950 °C sous atmosphère Ar humide pendant 6 h, en (a) à $2x10^{14}$ Cs/cm² et en (b) à 10^{15} Cs/cm². 108
Figure 89 Ajustement des profils de concentration de Cs avec un modèle à deux gaussiennes après recuit d'un $UO_{2,03}$ à 1400 °C 4 h en (a) et 1600 °C 4 h en (b). En (c) et en (d) après recuit à 1600 °C 4 h d'un UO_2 implanté à respectivement 10^{15} Cs/cm² et $2x10^{14}$ Cs/cm². 109
Figure 90 Diagramme d'Arrhenius des coefficients de diffusion apparents du Cs dans UO_2 et UO_{2+x} implanté à 10^{15} Cs/cm². 110
Figure 91 Comparaison des profils de concentration du Cs et du Mo de différents échantillons TQI à 10^{15} ions/cm² avec les profils calculés par SRIM. 114
Figure 92 Comparaison des deux ordres d'implantation possibles pour la co-implantation du Cs et du Mo dans UO_2. Les profils du co-TQI-(Cs+Mo) correspondent à une implantation où le Cs est d'abord implanté, suivi du Mo, et les profils du TQI-(Mo+Cs) à la séquence inverse. 115
Figure 93 Profils de concentration du Mo après recuit à 1600 °C sous atmosphère réductrice pendant 4 et 20 heures (Sarrasin, 2018). 115
Figure 94 Profils de concentration du Cs et du Mo co-implantés après recuits de 4 heures sous atmosphère réductrice à différentes températures. En (a) pour les températures de 1000 et 1400 °C, en (b) pour 1600 °C. 116
Figure 95 Profils de concentration du Cs et du Mo après recuit de 4 heures à 1600 °C sous atmosphère réductrice d'un échantillons co-implanté à 10^{16} ions/cm². 117
Figure 96 Profils de concentration du Cs après recuit de 4 heures à 1600 °C sous atmosphère réductrice d'un échantillon, seul et en présence de Mo co-implanté à 10^{16} ions/cm². 118
Figure 97 Cliché MET de l'échantillon d'UO_2 co-implanté en Cs et en Mo à 10^{16} ions/cm². 119

Figure 98 Cliché MET de l'échantillon d'UO_2 co-implanté en Cs et en Mo à 10^{16} ions/cm². Les profils de concentration du Cs et du Mo ont été superposés (en blanc), ainsi que les profils de défauts calculés par SRIM (en orange). 120
Figure 99 Cliché MET haute résolution de l'échantillon d'UO_2 co-implanté en Cs et en Mo à 10^{16} ions/cm². 121
Figure 100 Clichés MET haute résolution du TQI implanté en Cs et en Mo à 10^{16} ions/cm². En (a) le cliché a été pris en sous-focalisation et en (b) en sur-focalisation. 121
Figure 101 Cliché MET de l'échantillon co-implanté à 10^{16} ions/cm² et recuit à 1600 °C pendant 4 heures sous atmosphère réductrice. 122
Figure 102 (a) Cliché MET de l'échantillon co-implanté à 10^{16} ions/cm² et recuit à 1600 °C pendant 4 heures sous atmosphère réductrice. Les profils de concentration du Cs et du Mo ont été superposés. En (b), un agrandissement de la fin des profils entre 200 et 700 nm de profondeur est montré. 123
Figure 103 Cliché haute résolution montrant les paires bulles-précipités vers la surface. Les franges de Moiré sont repérées par les cercles. 123
Figure 104 Histogramme du nombre de bulles, en surface ou sur la ligne de dislocations, en fonction de leur taille. 124
Figure 105 Profils de concentration du Cs après irradiation (I 60 MeV) à température ambiante d'un échantillon d'UO_2 implanté à 10^{15} ions/cm² en Cs et en Mo. 125
Figure 106 Profil de concentration du Mo après recuit à 1600 °C pendant 4 h sous atmosphère oxydante ($pO_2 = 10^{-6}$ atm). 126
Figure 107 Ajustements en (a) du profil TQI de Mo, en (b) du profil du Mo après recuit oxydant à 1600 °C avec le modèle à deux gaussiennes. 127
Figure 108 Profils de concentration du Cs et du Mo issus de pastilles $UO_{2,01}$ co-implantées à 10^{15} ions/cm² puis recuites à 1400 °C et 1600 °C sous atmosphère oxydante (Ar sec). 128
Figure 109 Profils de concentration du Cs et du Mo issus d'UO_2 co-implantés à 10^{15} ions/cm² et recuits sous deux types d'atmosphère oxydante. 129
Figure 110 Frise chronologique des différents potentiels empiriques développés pour UO_2 depuis 1971 jusqu'à 2013 (Murphy, Rushton et Grimes, 2014). 134
Figure 111 Représentation schématique des interactions *core-shell*. Le potentiel de coulomb agit sur toutes les entités tandis que le potentiel de faible portée n'agit qu'entre les coquilles. Les cœurs sont liés aux coquilles par un ressort k. 135
Figure 112 Représentation des interactions interatomiques de faible portée (Buckingham) O^{2-}-O^{2-}, U^{4+}-O^{2-} et U^{4+}-U^{4+} du potentiel de Grimes en fonction de la distance entre les atomes. 137
Figure 113 Représentation des interactions interatomiques de faible portée du potentiel de Nicoll des paires d'ions O^{2-}- O^{2-} et U^{4+}- O^{2-} en fonction de la distance entre les atomes. 138
Figure 114 Visualisation de la structure d'UO_2 créée. Il s'agit d'une boîte 4x4x4 comprenant 768 atomes. Les atomes d'uranium sont représentés en bleu, et ceux d'oxygène en rouge. 139
Figure 115 Illustration des conditions aux limites périodiques en 2D (Fossati, 2013). Au centre se situe la boîte de simulation (vert), entourée des boîtes images (rouges). 140
Figure 116 Illustration des sphères englobant les *région I et région IIa* de la méthode de Mott-Littleton. Les sphères sont centrées sur le défaut. Au-delà de la *région IIa*, la *région II* représente le continuum diélectrique (Murphy, 2009). 141
Figure 117 Schéma des configurations des trois défauts de Schottky S1, S2 et S3, d'après la définition de Govers *et al.* (Govers *et al.*, 2007). 142
Figure 118 Représentation schématique du protocole de simulation. En bleu les étapes de calculs de statique moléculaire sont rappelées. En rouge sont présentées les étapes de calcul de DM pour la mise en température du système et le calcul des coefficients de diffusion avec la méthode du MSD. 143
Figure 119 Evolution du paramètre de maille en température avec les potentiels, en (a) de Nicoll, en (b) de Grimes. Les résultats sont comparés aux données calculées par M.W.D. Cooper avec ces mêmes potentiels (on rappelle que le potentiel de Jackson2 est équivalent à celui de Nicoll) (Cooper, 2015). 144
Figure 120 Images des systèmes d'UO_2, en (a) avec un défaut de Schottky et en (b) avec une paire Frenkel oxygène dissociée. Les atomes d'oxygène sont en rouge et ceux d'uranium en bleu. Pour plus de clarté, tous les atomes sont représentés avec la même taille. 149

Figure 121 Evolution du MSD de l'oxygène et de l'uranium dans UO_2 à 2500 K en l'absence de défauts. 149
Figure 122 Evolution du MSD de l'oxygène en présence d'une paire de Frenkel oxygène avec les potentiels de Nicoll et Grimes, à 2100, 2300 et 2500 K. 150
Figure 123 Evolution de la PF_O avec le potentiel de Nicoll à 2100 K. Les sauts de la lacune (rouge) et de l'interstitiel oxygène (bleu) sont représentés et permettent d'observer la recombinaison de la paire de Frenkel oxygène. 151
Figure 124 Evolution du MSD de l'oxygène en présence d'un défaut de Schottky avec les potentiels de Nicoll et Grimes, à 2100, 2300 et 2500 K. 152
Figure 125 Images montrant les positions successives des lacunes d'oxygène (atomes gris) autour de V_U (cercle bleu) dans UO_2 à 2100, 2300 et 2500 K. En (a) avec le potentiel de Nicoll, en (b) avec le potentiel de Grimes. Les atomes grisés correspondent aux atomes ayant effectué un ou plusieurs sauts et les flèches sont les vecteurs de déplacement de ces atomes entre le début de la rampe et la fin de la simulation. 153
Figure 126 Evolution du MSD de l'oxygène en présence (a) d'une lacune d'oxygène et (b) d'un interstitiel d'oxygène avec le potentiel de Nicoll, à 2100, 2300 et 2500 K. 154
Figure 127 Trajectoire de V_O en (a) et de I_O en (b), à 2300 K. 154
Figure 128 Evolutions du MSD de l'oxygène, en présence (a) d'un I_O placé dans V_U et (b) d'un I_O entouré de deux ions U^{5+}. 155
Figure 129 MSD de l'oxygène, du Cs et de l'uranium à 2500 K lorsque Cs est dans une lacune d'uranium. 157
Figure 130 MSD du Cs dans une di-lacune d'uranium à 2300 et 2500 K. 158
Figure 131 MSD de l'oxygène en présence de (a) Cs dans V_U+V_U et (b) V_U+V_U, à 2300 et à 2500 K. 158
Figure 132 Trajectoires des atomes d'oxygène (en rouge). Au voisinage des deux V_U (encerclées), des interstitiel d'oxygène se créent et migrent par un mécanisme interstitiel indirect de part et d'autre des lacunes d'uranium. Seuls les atomes d'uranium sont représentés (bleu) et les atomes d'oxygène ne sont pas représentés pour plus de clarté. 159
Figure 133 MSD du Cs dans un Schottky en (a) et dans une tétralacune en (b), à 2100, 2300 et 2500 K 159
Figure 134 MSD de l'oxygène calculé dans les configurations Cs dans S en (a) et Cs dans S + V_U (tétralacune) en (b), à 2100, 2300 et 2500 K. 160
Figure 135 Trajectoires des lacunes d'oxygène (rouge) autour du Cs (en jaune) incorporé dans V_U à 2300 K. Les atomes en bleu représentent les atomes d'uranium et les atomes d'oxygène ne sont pas représentés pour plus de clarté. 161
Figure 136 MSD du Mo dans (a) placé dans V_U (b) dans $2V_U$ à 2500 K. Le MSD de l'oxygène est également représenté. 161
Figure 137 MSD du Mo et de l'oxygène dans les configurations (a) Mo dans S et (b) Mo dans S + V_U, à 2100, 2300 et 2500 K. 162
Figure 138 Trajectoires des lacunes d'oxygène autour de V_U (entourée en noir) à 2500 K. L'atome de Mo est en jaune et les atomes d'uranium en bleu, les atomes d'oxygène ne sont pas représentés pour plus de clarté. 162
Figure 139 Diagramme d'Arrhenius de la diffusion du Cs dans UO_2 et UO_{2+x}. Les données de notre étude sont comparées à celles de la littérature. 167
Figure 140 Illustration schématique des différents mécanismes liés à la nucléation et l'évolution des bulles de Cs dans les échantillons implantés à 10^{15} Cs/cm² en fonction de la température. 170
Figure 141 Cliché MET d'un échantillon d'UO_2 implanté en molybdène à une fluence de $5x10^{16}$ Mo/cm² et recuit à 1600 °C sous varigon 5. Des précipités, reconnaissables par les franges de Moiré, sont entourés. 171
Figure 142 Schéma du mécanisme de formation des paires bulles-précipités en fonction de la température. 173
Figure 143 Cliché MET d'un combustible UO_2 irradié, puis recuit à 1500 °C (1h). Des paires bulles-précipités sont ancrées sur les dislocations. 173
Figure 144 Diagramme de prédominance de phases $pH_2 = f(pO_2)$ relatif au système thermodynamique H-Mo-O, à 1600 °C sous 1 atmosphère (Thermodynamics Database Nuclea, 2018) 175

Figure 145 Cycle de Born-Haber permettant de déterminer l'énergie réticulaire de MoO_2 (s). 179
Figure 146 Cycle de Born-Haber permettant de déterminer l'énergie réticulaire de l'oxyde Cs_2O (g). 181

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 Classement des principaux produits de fission par familles chimiques et proportions dans le combustible après un an d'irradiation à un taux de combustion de 40 GWj/tU (Lemaignan, 2004). 9
Tableau 2 Energies de formation des défauts ponctuels dans UO_2 calculées en DM et en DFT. Les valeurs expérimentales de Matzke (Matzke, 1987) sont également ajoutées. 15
Tableau 3 Energies de migration (eV) des interstitiels oxygène et uranium dans UO_2 en NEB avec les potentiels de Morelon, Potashnikov et Yakub (Kuksin et Smirnova, 2014). 22
Tableau 4 Energies de migration de l'uranium et de l'oxygène dans UO_2 selon quatre mécanismes différents. Les énergies ont été obtenues en DFT avec la méthode NEB avec les approximations GGA et GGA+U par Dorado *et al.* (Dorado *et al.*, 2011, 2012). 22
Tableau 5 Energies de migration (eV) des défauts oxygène (I_O et V_O) dans UO_2, obtenues par statique et dynamique moléculaire avec les potentiels Morelon, Potashnikov et Yakub (Kuksin et Smirnova, 2014). 25
Tableau 6 Tableau récapitulatif des différentes données sur la solubilité du Mo dans UO_2. 35
Tableau 7 Coefficients de diffusion thermique aux limites du Mo obtenus après recuits à 1600 °C dans UO_2 (Sarrasin, 2018). 37
Tableau 8 Energies d'incorporation du Cs dans UO_2 dans une lacune oxygène, une lacune uranium, en interstitiel (site octaédrique), dans une di-lacune (V_U+V_O) et dans un Schottky. 38
Tableau 9 Energie de solution du Cs dans une lacune oxygène, une lacune uranium, en interstitiel dans un site octaédrique, dans une di-lacune et dans un Schottky. Les énergies ont été calculées dans UO_2 et dans UO_{2+x}. Les énergies les plus favorables sont en gras. 39
Tableau 10 Facteurs pré-exponentiels et énergies d'activation de la diffusion du Cs dans UO_2 et UO_{2+x}. 46
Tableau 11 Conditions d'analyse RBS utilisées sur les accélérateurs du CEMTHI et de l'IP2I. 56
Tableau 12 Paramètres du faisceau primaire. 62
Tableau 13 Paramètre du spectromètre de masse. 62
Tableau 14 Temps de collecte des différents ions lors d'un cycle d'analyse. 63
Tableau 15 RSF du Cs et du Mo dans les TQI en fonction de la fluence d'implantation et de la stœchiométrie des pastilles. 67
Tableau 16 Conditions FIB utilisées pour préparer les lames minces après extraction. 70
Tableau 17 Aires des profils bruts de Cs et relâchements mesurés correspondant aux recuits de 4h. .. 77
Tableau 18 Aires des profils bruts de Cs et relâchements correspondant aux recuits entre 1200 et 1600 °C pendant 12 h. 79
Tableau 19 Rapports des aires du triplet de défauts sur l'aire de la T_{2g} des spectres après recuit. 89
Tableau 20 Caractéristiques des gaussiennes ajustant le profil de concentration de Cs d'un TQI et le profil SRIM. 91
Tableau 21 Coefficients de diffusion apparents du Cs après recuit à 1200 °C pendant 4 et 12 h. 93
Tableau 22 Coefficients de diffusion apparents du Cs dans UO_2 dans la gamme [1300-1600] °C en fonction du σ_i. 96
Tableau 23 Rapports des aires du triplet de défauts sur l'aire de la T_{2g} des spectres après irradiation. 99
Tableau 24 Paramètres des gaussiennes d'ajustement des échantillons recuits à 950 °C sous atmosphère Ar humide pendant 6 heures. 108
Tableau 25 Coefficients de diffusion apparents du Cs dans UO_{2+x}. 110
Tableau 26 Paramètres des gaussiennes d'ajustement des profils de Mo. 127

Tableau 27 Paramètres du potentiel de faible portée (Buckingham) de Grimes pour les paires d'ions d'intérêt (Grimes et Catlow, 1991)..... 136
Tableau 28 Description des interactions de faible portée entre les ions O^{2-}- O^{2-} en fonction de la distance, telles que définies par le potentiel Buckingham-*4 ranges* de Nicoll (Nicoll *et al.*, 1997). 138
Tableau 29 Paramètres du potentiel de faible portée de Nicoll (Buckingham) des paires d'intérêt (Nicoll *et al.*, 1997)..... 138
Tableau 30 Energies de formation des défauts neutres dans UO_2 calculées avec différents potentiels en DM. Les données sont comparées à la DFT..... 146
Tableau 31 Energie de formation (eV) du Mo^{4+} dans différents défauts, calculées avec le potentiel de Nicoll..... 146
Tableau 32 Energies d'incorporation du Mo, comparées aux valeurs de la DFT. Les valeurs d'énergies les plus favorables sont en gras. 147
Tableau 33 Energies de formation du Cs dans différents défauts, calculées avec le potentiel de Grimes. 147
Tableau 34 Energie d'incorporation (eV) du Cs^{+} dans différents défauts. Comparaison avec les données des énergies d'incorporation obtenues par DFT (en gris). Les valeurs d'énergie les plus favorables à l'incorporation du Cs sont en gras..... 148
Tableau 35 Récapitulatif des évènements de sauts lors des simulations (en considérant le début de la montée en température comme le temps initial)..... 151
Tableau 36 Coefficients de diffusion de l'oxygène (m^2/s) dans UO_2 en présence d'un Schottky..... 152
Tableau 37 Coefficients de diffusion (m^2/s) de la lacune et l'interstitiel d'oxygène dans $UO_{2\pm x}$..... 154
Tableau 38 Charge induite par l'ajout d'un I_O seul, à proximité d'une lacune d'uranium et entouré de deux ions U^{5+} dans le système simulé. 155
Tableau 39 Coefficients de diffusion (m^2/s) de l'interstitiel d'oxygène dans différentes configurations (simple, avec V_U et entouré de deux U^{5+})..... 156
Tableau 40 Energies de migration d'interstitiel d'oxygène et de la lacune d'oxygène, obtenues avec différents potentiels empiriques. 156
Tableau 41 Coefficients de diffusion de l'oxygène (m^2/s) en présence de Mo dans S avec et sans V_U. 163
Tableau 42 Tableau récapitulant les facteurs pré-exponentiels et énergies d'activation de diffusion du Cs dans UOx. Nos données sont en gras. 167
Tableau 43 Energies de formation des défauts dans UO_2 (Nicoll *et al.*, 1997). 178
Tableau 44 Energies de formation effectives des défauts dans UO_2 calculées avec les potentiels de Grimes et Nicoll sous GULP et comparées aux valeurs de Grimes et Catlow (correspondant aux stœchiométries indiquées dans le tableau) (Grimes et Catlow, 1991)..... 179
Tableau 45 Energies d'incorporation du Mo dans V_U, V_O, $V_U + V_O$, le défaut de Schottky et en position interstitiel dans UO_2, calculées avec le potentiel de Nicoll sous GULP et avec la références MoO_2 (s). 181
Tableau 46 Energies d'incorporation du Cs dans V_U, V_O, $V_U + V_O$, le défaut de Schottky et en position interstitiel dans UO_2, calculées avec le potentiel de Grimes sous GULP et avec la références Cs_2O (s). 183