



Thèse

Préparée en vue
d'obtenir le grade de

DOCTEUR

en

Chimie des matériaux
par

Aurélien HOEL-BACLE

UNIVERSITE DE LILLE

Ecole doctorale n°104 : Sciences de la Matière, du Rayonnement et de
l'Environnement

Caractérisation en soutien à la modélisation du
Joint Oxyde-Gaine et de la couche de corrosion interne de
gaine dans le combustible oxyde irradié en réacteur à
neutrons rapides

Soutenue le 31 mars 2026 à l'ENSAM d'Aix-en-Provence

Composition du jury :

Christine GUENEAU

Directrice de recherche, CEA Saclay

Présidente

Myriam DUMONT

Professeure, Arts et Métiers Lille

Rapporteuse

Thierry WISS

Directeur de recherche, JRC Karlsruhe, Allemagne

Rapporteur

Anna SMITH

Professeure associée, TU Delft, Pays-Bas

Examinatrice

Charlotte BECQUART

Professeure, UMET Centrale Lille

Directrice de Thèse

Pierre BENIGNI

Ingénieur de recherche HDR, IM2NP Université d'Aix Marseille

Co-directeur de Thèse

Encadrement CEA : Jean-Christophe DUMAS et Philippe BIENVENU

Unités d'accueil : CEA DES/IRESNE/DEC – UMET – IM2NP

*À mon père,
qui n'aura pas vu l'aboutissement de cette thèse.
Tu nous manques.*

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier chaleureusement mes directeurs de thèse, Charlotte Becquart et Pierre Benigni, ainsi que mes encadrants de thèse, Jean-Christophe Dumas et Philippe Bienvenu. Merci à vous quatre pour votre confiance, votre accompagnement et tous les conseils que vous m'avez transmis tout au long de cette thèse. Votre expertise scientifique, votre disponibilité et votre soutien ont été essentiels à l'aboutissement de ce travail, tout comme votre patience et votre investissement dans les nombreuses phases de correction du manuscrit.

Je remercie sincèrement les membres du jury, Christine Guéneau, Myriam Dumont, Thierry Wiss et Anna Smith, pour avoir accepté d'évaluer ce travail, pour l'intérêt qu'ils ont porté à cette étude ainsi que pour les échanges enrichissants lors de la soutenance.

Compte tenu de l'ampleur du travail expérimental accompli durant cette thèse, je me dois de remercier l'équipe du LCPC, sans qui une grande partie des résultats n'aurait pu voir le jour. Merci à tous pour vos expertises, vos remarques et vos relectures des parties du manuscrit vous concernant.

Pour la métallographie, merci à Laurent Fayette ainsi qu'à Nicolas Robert et Basile Broquère pour les superbes préparations, qui se sont révélées particulièrement délicates, et pour les observations en microscopie optique.

Pour la microsonde, un grand merci à Karine Hanifi et Céline Rodriguez pour les nombreuses acquisitions et les filaments de tungstène que j'ai dû user.

Pour le SIMS, je remercie Ingrid Roure pour les analyses et pour les nombreux échanges, calculette en main, afin d'identifier convenablement les interférents observés.

Pour le MEB-FIB, merci à Isabelle Zacharie et Thierry Blay pour les magnifiques images électroniques, mais surtout pour la réalisation de lames minces dans un matériau aussi particulier, ce qui relève de l'exploit d'être parvenus à obtenir des lames qui tiennent debout.

Merci également à Catherine Sabathier et Doris Drouan pour les analyses au MET, où chaque acquisition EDS faisait craindre de voir la lame disparaître.

Je tiens également à remercier Jean Noirod pour son expertise et ses relectures du manuscrit, ainsi que les autres collègues de l'équipe, notamment Pauline Fouquet Métivier, Stéphane Reboul, Claire Onofri, Vincent Klosek et Emilie Chancrin pour les nombreux échanges que nous avons pu avoir. J'adresse aussi mes remerciements à l'ancien chef du LCPC, Gérald Jomard, ainsi qu'à la cheffe actuelle, Estelle Champion, pour leur accueil au sein du laboratoire.

Mes remerciements vont également au projet CINNA qui a financé cette thèse, notamment à son chef de projet jusqu'en octobre 2025, Jérôme Lamontagne, pour sa bienveillance, ses nombreux retours et la confiance accordée, ainsi qu'aux responsables de lots Éric Deveaux et Isabelle Viallard. Je remercie également les collègues du CEA Saclay,

Laure Martinelli, Mostafa Oulfarsi et Eloa Lopes Maia, pour les nombreux échanges que nous avons eus autour de nos thématiques de recherche communes.

Je remercie également les membres du CSI, Clotilde Gaillard, Jérôme Andrieux et Jérémie Bouquerel, pour leurs remarques et conseils constructifs tout au long du suivi de cette thèse. Je souhaite également remercier Olivier Tougait, mon ancien directeur de thèse, pour son accompagnement lors des débuts de ce travail.

Je tiens à remercier l'ensemble du LECIM pour les échanges qu'on a pu avoir et pour l'accueil au sein de l'équipe : Armande Berthelot, Victor Blanc, Marie-Margaux Desagulier, Vincent Dupont, Veronica D'Ambrosi, Thierry Lambert, Syriac Bejaoui, Cédric Neyroud, Luc Portelette, Mehdi Gherrab, Anaëlle Vernier, Benjamin Turquais, Maxime Zabiego, Abdelbaset Boudadi, Martin O'Byrne ainsi qu'à mon chef de laboratoire, Nourdine Chikhi.

Je souhaite remercier l'ensemble des étudiants du SESC et du SA3E que j'ai pu côtoyer au cours de cette thèse : doctorants, stagiaires et alternants, trop nombreux pour être tous cités ici. Je remercie en particulier les étudiants du LECIM et LCPC : Lucas Salmon, Maxime Gérard, Quentin Lacombe, Mathieu Angleraud, Thomas Grenèche, Alexis Maurin et Thelme Schneider. Une mention particulière à Pierre Robert, qui a été un excellent stagiaire et qui reprend la suite de mes travaux côté modélisation. Je ne doute pas que ces travaux donneront lieu à de très belles perspectives de recherche.

Enfin, je souhaite remercier ma famille pour son soutien indéfectible tout au long de ces années : mes parents, Michel Hoël et Béatrice Bâcle, pour m'avoir transmis leur appétence pour les sciences et pour leur soutien constant, mes beaux-parents, Tieguang Mu et Shu Wang, pour leur bienveillance et leurs encouragements tout au long de ma reprise d'études, mes frères et sœurs, Tristan, Florian, Morgane et Elisa, ainsi que leurs conjoint(e)s et enfants, sans oublier tous les autres proches, famille et amis.

Je souhaite terminer par les personnes les plus importantes à mes yeux : mon fils Jules, né au cours de cette thèse, qui a été une source de motivation immense durant ces derniers mois particulièrement difficiles, aussi bien sur le plan professionnel que personnel, et surtout ma femme, Meixuan Mu, pour son amour, sa patience, son soutien sans faille et tous les sacrifices qu'elle a dû consentir au cours de cette aventure. Cette thèse leur appartient aussi.

Table des matières

GLOSSAIRE	11
INTRODUCTION GENERALE	13
CHAPITRE 1 – CONTEXTE DE L’ETUDE.....	15
I.1. LES REACTEURS A NEUTRONS RAPIDES	15
I.1.1. <i>Intérêt de la technologie des réacteurs à neutrons rapides.....</i>	15
I.1.2. <i>Historique des prototypes à neutrons rapides français</i>	17
I.1.3. <i>Fluide caloporteur dans les réacteurs RNR-Na</i>	18
I.1.4. <i>Assemblage combustible d’un réacteur à neutrons rapides.....</i>	18
I.1.4.1. Structure de l’assemblage	18
I.1.4.2. Matériau de gainage	19
I.1.4.3. Matériau combustible.....	20
I.2. EVOLUTION THERMIQUE ET MICROSTRUCTURALE DU COMBUSTIBLE SOUS IRRADIATION	21
I.2.1. <i>Production de chaleur et gradient thermique</i>	21
I.2.2. <i>Restructuration de la pastille</i>	22
I.2.3. <i>Gonflement de la pastille</i>	23
I.3. COMPORTEMENT DES PRODUITS DE FISSION DANS LE COMBUSTIBLE	24
I.3.1. <i>Création et décroissance radioactives des produits de fission</i>	24
I.3.2. <i>Familles de produits de fission.....</i>	25
I.3.2.1. Les espèces en solution solide dans la matrice combustible	26
I.3.2.2. Les gaz de fission – gaz nobles.....	26
I.3.2.3. Les phases métalliques	26
I.3.2.4. Les phases oxydes non fluorites	26
I.3.2.5. Autres phases	27
I.3.3. <i>Volatilité et migration des produits de fission.....</i>	27
I.4. EVOLUTION DU POTENTIEL EN OXYGENE DANS LE COMBUSTIBLE SOUS IRRADIATION	28
I.4.1. <i>Augmentation du potentiel d’oxygène global.....</i>	29
I.4.2. <i>Redistribution de l’oxygène</i>	30
I.5. COMPORTEMENT DES PRODUITS DE FISSION A L’INTERFACE PASTILLE-GAINE – REACTION OXYDE-GAINE ET JOINT OXYDE-GAINE 31	
I.5.1. <i>Réaction Oxyde-Gaine.....</i>	32
I.5.1.1. Interactions chimiques avec la gaine	32
I.5.1.1.1. Oxydation de la paroi interne de la gaine	32
I.5.1.1.2. Attaque intergranulaire au sein de la gaine	32
I.5.1.1.3. Transport des éléments de la gaine	33
I.5.1.1.3.1. Cladding Component Chemical Transport (CCCT).....	33
I.5.1.1.3.2. Mécanisme de Van Arkel-de Boer	33
I.5.1.2. Paramètres influant sur la Réaction Oxyde-Gaine.....	34
I.5.1.2.1. Produits de fission corrosifs	34
I.5.1.2.2. Température	34
I.5.1.2.3. Potentiel d’oxygène	34
I.5.1.2.4. Taux de fission.....	35
I.5.2. <i>Le Joint Oxyde-Gaine.....</i>	35
I.6. DESCRIPTION DU JOG ET DE LA ROG DANS L’OUTIL DE CALCUL SCIENTIFIQUE GERMINAL	36
I.6.1. <i>L’outil de calcul scientifique</i>	36
I.6.2. <i>Description actuelle de la formation du JOG et de la ROG – modèles de référence</i>	37

I.6.3.	Thermochimie dans GERMINAL.....	38
I.6.3.1.	Couplage OpenCalphad.....	38
I.6.3.2.	La base de données TAF-ID.....	38
I.6.4.	Description thermochimique du JOG – Modèle avancé.....	39
I.7.	LES OBJECTIFS DE LA THESE	40
CHAPITRE 2 – DONNEES DE FABRICATION ET D’IRRADIATION SUR LES ECHANTILLONS DE COMBUSTIBLES ETUDIES		43
II.1.	CHOIX DE L’AIGUILLE COMBUSTIBLE IRRADIEE	43
II.2.	CARACTERISTIQUES DE L’AIGUILLE AVANT IRRADIATION	44
II.3.	CONDITIONS D’IRRADIATION	46
II.4.	COTES AXIALES ETUDEES.....	47
CHAPITRE 3 – DEVELOPPEMENTS METHODOLOGIQUES ET RESULTATS DE CARACTERISATION DES PHASES DE JOG ET ROG		51
III.1.	ENVIRONNEMENT DE TRAVAIL	51
III.2.	EXAMENS SUR TRONÇONS D’AIGUILLE	53
III.2.1.	Méthodologie	53
III.2.1.1.	Préparation de la surface d’examen	53
III.2.1.1.1.	Enrobage	54
III.2.1.1.2.	Abrasion	54
III.2.1.1.3.	Polissage.....	55
III.2.1.1.4.	Résultat de l’optimisation des étapes de préparation	55
III.2.1.2.	Observations microscopiques	56
III.2.1.2.1.	Microscopie optique.....	56
III.2.1.2.2.	Microscopie électronique à balayage (MEB).....	57
III.2.1.3.	Analyse par microsonde électronique (EPMA)	58
III.2.1.3.1.	Principe.....	58
III.2.1.3.2.	Description de l’instrument.....	59
III.2.1.3.3.	Analyses spectrales.....	60
III.2.1.3.4.	Cartographies élémentaires brutes	62
III.2.1.3.5.	Analyses quantitatives.....	65
III.2.1.3.6.	Méthode de quantification des cartographies.....	67
III.2.1.3.7.	Méthode de filtrage pour la définition des phases de JOG et de ROG	71
III.2.1.4.	Spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS)	74
III.2.1.4.1.	Principe.....	74
III.2.1.4.2.	Description de l’instrument.....	74
III.2.1.4.3.	Analyses en SIMS	75
III.2.1.4.3.1.	Spectres de masse.....	75
III.2.1.4.3.2.	Images ioniques.....	76
III.2.1.4.4.	Gestion des interférences	76
III.2.1.4.4.1.	Interférence $\text{MoO}_2^+/\text{I}^+,\text{Te}^+$	77
III.2.1.4.4.2.	Interférence Cs^+/Ba^+	79
III.2.1.5.	Méthodologie pour l’exploitation des données multi-techniques	80
III.2.2.	Résultats.....	81
III.2.2.1.	Macrographie des échantillons	81
III.2.2.2.	Micrographies à l’interface pastille-gaine.....	85
III.2.2.3.	Images élémentaires et isotopiques sur deux zones spécifiques	87
III.2.2.3.1.	Azimut 122° de MA04.....	87
III.2.2.3.1.1.	Cartographies microsonde.....	88
III.2.2.3.1.2.	Images ioniques SIMS.....	91

III.2.2.3.1.3.	Images MEB sur une zone excavée perpendiculairement à la surface d'examen....	94
III.2.2.3.2.	Azimut 117° de MA07.....	96
III.2.2.3.2.1.	Cartographies microsonde.....	97
III.2.2.3.2.2.	Images ioniques SIMS.....	100
III.2.2.3.2.3.	Images MEB sur une zone excavée perpendiculairement à la surface d'examen..	103
III.2.2.4.	Composition chimique moyenne des phases de JOG et de ROG	105
III.2.2.4.1.	Phases du Joint Oxyde-Gaine	105
III.2.2.4.2.	Phases issues de la Réaction Oxyde-Gaine.....	108
III.3.	EXAMENS SUR PRELEVEMENTS FIB.....	110
III.3.1.	<i>Méthodologie</i>	110
III.3.1.1.	Prélèvement et préparation des lames minces	110
III.3.1.2.	Microscope électronique en transmission (MET).....	111
III.3.1.2.1.	Principe du MET	111
III.3.1.2.2.	Description de l'instrument.....	112
III.3.1.2.3.	Analyses EDS	113
III.3.1.2.4.	Diffraction électronique	114
III.3.2.	<i>Résultats</i>	115
III.3.2.1.	Echantillon MA04.....	115
III.3.2.1.1.	Préparation des lames minces	115
III.3.2.1.2.	Analyse de la lame JOG.....	117
III.3.2.1.3.	Analyse de la lame ROG.....	124
III.3.2.2.	Echantillon MA07.....	128
III.3.2.2.1.	Préparation des lames minces	128
III.3.2.2.2.	Analyse de la lame JOG.....	130
III.3.2.2.3.	Analyse de lame combustible-ROG.....	132
III.3.2.2.4.	Analyse de lame ROG-Gaine.....	139
III.4.	INTERPRETATION SYNTHETIQUE DES RESULTATS D'ANALYSE ACQUIS A L'INTERFACE PASTILLE-GAINE.....	146
III.4.1.	<i>Analyses isotopiques</i>	146
III.4.1.1.	Baryum	146
III.4.1.2.	Molybdène	149
III.4.2.	<i>Analyse des phases issues de la Réaction Oxyde-Gaine</i>	150
III.4.2.1.	Fe-Pd-Ni	150
III.4.2.2.	Fe-Mo-Ni-(Cr)	157
III.4.2.3.	Cr-O.....	159
III.4.2.4.	Cr-Ba-U-O	160
III.4.2.5.	Cr-Mn-O.....	162
III.4.2.6.	Pd-Mn-Fe-(Ag).....	163
III.4.2.7.	Pd-Ag-Sn-Fe	163
III.4.2.8.	Fe-Ni.....	164
III.4.2.9.	Phases non observées.....	164
III.4.3.	<i>Analyse des phases du Joint Oxyde-Gaine</i>	165
III.4.3.1.	Cs-Ba-Mo-O	165
III.4.3.2.	Ba-O	169
III.4.3.3.	Mo.....	169
III.4.3.4.	Cs-Te	170
III.4.3.5.	Pd-Te.....	170
III.4.3.6.	Cs-I	171
III.4.3.7.	Ag-I-(Cs)	172
III.4.3.8.	Ag.....	172
III.4.3.9.	Cs-(Ba)-U-O.....	173
III.4.3.10.	Phases non observées.....	173
III.5.	CONCLUSION DU CHAPITRE.....	174

CHAPITRE 4 – CALCULS THERMOCHIMIQUES POUR LA MODELISATION DU JOG ET DE LA ROG 179

IV.1.	CALCULS GERMINAL ET COMPARAISON AVEC LES RESULTATS EXPERIMENTAUX	179
IV.1.1.	<i>Inventaire en produit de fission à l'interface pastille-gaine</i>	179
IV.1.1.1.	Correction des décroissances radioactives post-irradiation	179
IV.1.1.2.	Comparaison entre l'inventaire issu de mesures expérimentales et celui évalué à l'aide de GERMINAL	181
IV.1.1.3.	Interprétation des différences entre les comportements réel et simulé du baryum	184
IV.1.2.	<i>Autres variables du calcul thermodynamique à l'interface pastille-gaine</i>	185
IV.1.2.1.	Potentiel d'oxygène	185
IV.1.2.2.	Température	186
IV.1.2.3.	Pression	186
IV.1.3.	<i>Systèmes chimiques pris en compte dans la base de données thermodynamiques TAF-ID</i> 186	
IV.1.3.1.	Eléments chimiques	186
IV.1.3.2.	Systèmes binaires	187
IV.1.3.3.	Systèmes ternaires	187
IV.1.3.4.	Systèmes quaternaires	188
IV.1.4.	<i>Calcul ThermoCalc avancé à l'interface</i>	188
IV.1.4.1.	Méthodologie	188
IV.1.4.2.	Conditions des calculs thermodynamiques	189
IV.1.4.2.1.	Teneur en oxygène	189
IV.1.4.2.2.	Température et pression	189
IV.1.4.2.3.	Inventaire chimique simplifié utilisé pour les calculs	189
IV.2.	RESULTATS DE L'ETUDE PARAMETRIQUE POUR L'INVENTAIRE MA07	190
IV.2.1.	<i>Potentiels d'oxygène à l'interface pastille-gaine en fonction de la fraction en oxygène</i> 190	
IV.2.2.	<i>Condition 1 : MA07 - T = 1200 K et P = 70 bar</i>	191
IV.2.3.	<i>Condition 2 : MA07 - T = 1000 K et P = 70 bar</i>	195
IV.2.4.	<i>Condition 3 - MA07 - T = 800 K et P = 70 bar</i>	199
IV.2.5.	<i>Condition 4 - MA07 - T = 289 K et P = 1 bar</i>	201
IV.3.	DISCUSSION DES RESULTATS	202
IV.4.	CONCLUSION DU CHAPITRE	204
	CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	207
	ANNEXE	211
ANNEXE A.	MACROS THERMOCALC : CONDITIONS 1 A 4	211
	REFERENCES	213
	LISTE DES FIGURES	223
	LISTE DES TABLEAUX	235

Glossaire

AEN	Agence pour l'Energie Nucléaire
AIEA	Agence Internationale de l'Energie Atomique
ASNR	Autorité de Sûreté Nucléaire et de Radioprotection
ASTRID	Advanced Sodium Technological Reactor for Industrial Demonstration
ba	bas d'aiguille
BCC	Body-Centered Cubic
bcf	bas de colonne fissile
BSE	BackScattered Electrons
CALPHAD	CALculation of PHAse Diagrams
CCCT	Cladding Component Chemical Transport
CEA	Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives
CEF	Compound Energy Formalism
CFC	chlorofluorocarbures
CIF	Crystallographic Information File
dpa	déplacement par atome
EDS	Energy Dispersive X-ray Spectrometry
EELS	Electron Energy Loss Spectroscopy
EPI	Examens Post-Irradiatoires
EPMA	Electron Probe Micro-Analysis
FCC	Faces Centered Cubic
FIB	Focused Ion Beam
FIMA	Fission per Initial Metal Atom
FPLME	Fission Product-induced Liquid-Metal Embrittlement
GV2 / GV3	GERMINAL Version 2 / Version 3
HAADF	High-Angle Annular Dark-Field
HBS	High Burnup Structure
HCF	Haut de Colonne Fissile
HCP	Hexagonal Closed Packed
INB	Installation Nucléaire de Base
JEPP	Jours Equivalents Pleine Puissance
JOG	Joint Oxyde-Gaine
LECA	Laboratoire d'Examen des Combustibles Actifs
m/z	masse/charge
MEB / SEM	Microscope Electronique à Balayage / Scanning Electronic Microscopy
MET / TEM	Microscope Electronique en Transmission / Transmission Electronic Microscopy
MOX	Mixed OXide
O/M	Oxyde/Métal
OCDE	Organisation de Coopération et de Développement Economiques
OCS	Outil de Calcul Scientifique

ODS Oxide Dispersion Strengthened
PFM Plan de Flux Maximal
PLEIADES Plateforme Logicielle pour les Elements Irradiés dans les Assemblages, Demonstration, en Expérimentation, ou en Service
REP Réacteur à Eau Préssurisée
RNR-Na Réacteur à Neutrons Rapides refroidi au sodium
ROG / FCCI Réaction Oxyde-Gaine / Fuel Cladding Chemical Interaction
SAED Selected Area Electron Diffraction
SDD Silicon Drift Detectors
SE Secondary Electrons
SESI Secondary ElectroSpray Ionization
SIMS Secondary Ions Mass Spectrometry
STAR Station de Traitement, d'Assainissement et de Reconditionnement
STEM Scanning Transmission Electronic Microscopy
TAF-ID Thermodynamics of Advanced Fuels - International Database
ML Métaux Lourds
WDS Wavelength Dispersive X-ray Spectrometry
YAG Yttrium Aluminum Garnet

Introduction générale

Le réchauffement climatique et la crise énergétique sont deux défis majeurs pour les sociétés industrielles. Ils résultent tous deux d'une forte dépendance aux énergies fossiles. Une réduction significative de cette dépendance n'est possible que par trois leviers : la sobriété énergétique, l'efficacité énergétique et le développement d'énergies bas carbone qui incluent le nucléaire.

En France, le choix d'une production électrique majoritairement nucléaire et hydraulique lors du plan Messmer a été motivé par le choc pétrolier de 1973. Le mix électrique, composé aujourd'hui de 67% environ de nucléaire [1], a permis de décarboner fortement l'électricité produite et d'offrir aux citoyens une électricité à coût relativement bas par rapport à nos voisins européens.

Bien que la consommation énergétique en France diminue progressivement, en lien notamment avec la désindustrialisation, la tendance inverse est observée à l'échelle mondiale en raison du développement économique de nombreux pays. Cette croissance de la demande globale et les exigences de la transition énergétique devraient affecter le secteur nucléaire avec une demande en uranium qui pourrait doubler d'ici 2040 [2].

Actuellement, la quasi-totalité des technologies utilisées dans le monde pour la production électronucléaire, y compris les 56 réacteurs à eau pressurisée (REP) du parc EDF, n'exploite cependant que 0,7% de l'uranium naturel, correspondant à la partie dite fissile (^{235}U). Dans la perspective d'utiliser au maximum le potentiel énergétique de l'uranium, et en particulier les isotopes fertiles (^{238}U) qui en composent 99,3%, la technologie des réacteurs à neutrons rapides refroidis au sodium (RNR-Na) a constitué dès les années 50 une voie de recherche et de développement importante au CEA. Outre l'optimisation de la consommation en U, cette technologie suscite un fort intérêt dans la mesure où elle permettrait d'améliorer également la gestion du plutonium et des actinides mineurs à vie longue qui impactent durablement le devenir des déchets produits par les réacteurs actuels.

Bien qu'il existe des similitudes entre la nature des combustibles utilisés dans les RNR-Na et dans les REP, à savoir des oxydes mixtes d'uranium et de plutonium, les conditions d'irradiation par des neutrons rapides conduisent à des évolutions très différentes des matériaux, liées notamment aux taux de fission, aux niveaux de température et aux taux d'endommagement plus élevés qu'avec des neutrons thermiques. Ces évolutions sont associées à des comportements physico-chimiques spécifiques des éléments du combustible et de la gaine en RNR-Na, et en particulier des éléments produits par fission qui peuvent migrer dans certaines conditions vers l'interface entre les deux matériaux. Les éléments tels que le césium (Cs), le molybdène (Mo), le palladium (Pd), le tellure (Te) et l'iode (I) peuvent ainsi s'accumuler dans le jeu pastille-gaine pour former une couche de produits de fission, appelée Joint Oxyde Gaine (JOG). Certains d'entre eux sont également susceptibles de réagir avec la paroi interne de la gaine, entraînant un ensemble de réactions regroupées sous le terme de Réaction Oxyde-Gaine (ROG). Ce dernier phénomène est notamment connu pour être l'un

des principaux facteurs limitant la durée de vie en RNR-Na en raison de son impact sur la tenue mécanique de la gaine, première barrière de confinement du combustible [3].

Le sujet de la thèse porte précisément sur l'étude de ces phénomènes qui se produisent à l'interface pastille-gaine des combustibles lors des irradiations en RNR-Na. Il s'inscrit plus largement dans le cadre d'un programme scientifique, GEN IV [4], qui fédère à la fois des travaux de caractérisation et des travaux de modélisation destinés à mieux comprendre le comportement des aiguilles combustibles sous irradiation. Le sujet de thèse intègre ces deux voies de recherche avec l'objectif de pouvoir disposer d'une base de données expérimentales robustes sur la composition du JOG et de la ROG qui permette de consolider l'outil de calcul scientifique (OCS) GERMINAL [5] développé au CEA pour les combustibles RNR. Il comprend ainsi deux axes complémentaires de travail :

1. l'acquisition de nouvelles données expérimentales sur la composition des phases de JOG et de ROG présentes en quantité significative sur des échantillons de combustibles RNR-Na irradiés, en mettant à profit les possibilités offertes par les techniques de caractérisation développées ces dernières années au LECA-STAR,
2. l'exploitation de ces données pour consolider le schéma avancé JOG/ROG de l'OCS GERMINAL à l'aide d'un modèle thermochimique couplant la méthode CALPHAD à une base de données thermodynamiques, la TAF-ID [6], et permettant d'accéder à une description détaillée des phases présentes à l'interface pastille-gaine.

Le manuscrit est structuré de la manière suivante. Le premier chapitre présente le contexte de l'étude, avec une présentation générale des réacteurs de la filière RNR-Na, des informations sur le comportement des produits de fission dans ce type de réacteur, un état des connaissances disponibles sur la Réaction Oxyde Gaine et le Joint Oxyde Gaine, et enfin une description du code GERMINAL et du modèle thermochimique avancé.

Le deuxième chapitre décrit les échantillons de combustible qui ont été sélectionnés pour la thèse, et en particulier leurs caractéristiques de fabrication et d'irradiation. Il s'agit de deux tronçons prélevés sur une même aiguille irradiée il y a plus de 40 ans dans le réacteur Phénix à Marcoule et sur lesquels des phases de JOG et de ROG se sont largement développées.

Le troisième chapitre est consacré à l'ensemble du travail expérimental qui a été réalisé sur ces échantillons et qui comprend les optimisations des techniques de préparation et d'examen, le développement des méthodes de traitement des données, l'acquisition et l'exploitation de l'ensemble des résultats et au final les informations qu'ils apportent sur la composition des phases de JOG et de ROG.

Enfin, le dernier chapitre présente les résultats des calculs thermochimiques issus d'une étude paramétrique et les compare avec les résultats des examens post-irradiatoires acquis durant la thèse.

Le manuscrit se conclut par une synthèse générale des résultats obtenus et par des perspectives ouvertes à la suite de cette thèse.

Chapitre 1 – Contexte de l'étude

Ce premier chapitre du manuscrit présente le contexte général de la thèse en lien avec le comportement des combustibles dans les réacteurs RNR-Na et une synthèse des informations disponibles dans la littérature en lien avec les phases de JOG et de ROG qui peuvent se développer à l'interface pastille-gaine de ce type de combustibles.

I.1. Les réacteurs à neutrons rapides

I.1.1. Intérêt de la technologie des réacteurs à neutrons rapides

À l'échelle mondiale, la production électronucléaire repose majoritairement sur la technologie des Réacteurs à Eau Pressurisée (REP), qui représentent environ 70 % du parc nucléaire en 2026, soit 305 réacteurs en fonctionnement, selon l'AIEA [7]. Dans ces réacteurs, la fission nucléaire¹ est initiée par des neutrons thermiques², ralentis par un modérateur, en l'occurrence l'eau, qui assure également la fonction de caloporteur.

Le ralentissement des neutrons accroît leur probabilité d'interaction avec les noyaux fissiles, favorisant ainsi les réactions de fission et le maintien de la réaction en chaîne. La prédominance de cette filière s'explique en partie par des considérations de sûreté, les REP présentant un coefficient de réactivité modérateur négatif qui confère au réacteur un comportement intrinsèquement auto-stabilisant. En effet, une augmentation de la puissance entraîne une diminution de la densité de l'eau modératrice, réduisant la thermalisation des neutrons et donc la puissance du réacteur.

Par ailleurs, initialement développée pour les applications navales dans les années 1950, cette technologie a bénéficié d'un retour d'expérience considérable dans la production d'électricité, favorisant son amélioration continue jusqu'à aujourd'hui.

L'utilisation des neutrons thermiques présente cependant un inconvénient majeur pour la production d'énergie dans la mesure où la proportion de noyaux fissiles dans l'uranium

¹ La fission nucléaire correspond à la scission d'un noyau lourd en noyaux plus légers, accompagnée de l'émission de neutrons et d'énergie.

² On distingue principalement les neutrons thermiques ($\approx 0,025$ eV) et les neutrons rapides (énergie de l'ordre du MeV).

naturel³, en particulier l'isotope ^{235}U ne représente qu'une faible partie du matériau combustible.

Le principal intérêt des Réacteurs à Neutrons Rapides (RNR) réside dans leur capacité à valoriser les noyaux fertiles présents dans le combustible. En spectre rapide, c'est-à-dire en l'absence de modération des neutrons, ces noyaux peuvent être convertis en noyaux fissiles par captures neutroniques successives. Ce mécanisme est illustré par la réaction de transformation de ^{238}U en ^{239}Pu , présentée en Figure I-1.

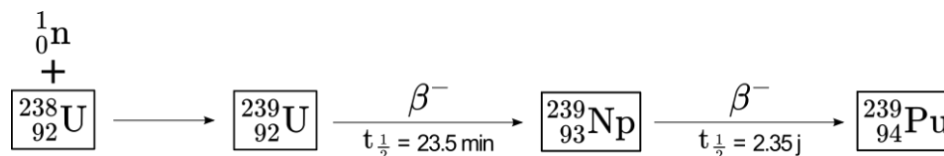


Figure I-1 Schéma de transmutation de ^{238}U en ^{239}Pu

Un second intérêt de la filière des RNR concerne les sources d'approvisionnement en combustible. En plus des ressources classiques, ces réacteurs permettent de valoriser l'uranium appauvri issu des procédés d'enrichissement des combustibles REP, constituant ainsi une option particulièrement attractive.

À la fin de l'année 2021, la France disposait de plus de 324 000 tML⁴ d'uranium appauvri, accumulées au cours de plusieurs décennies d'exploitation des combustibles REP [8]. Ce stock représente un potentiel de production électrique supérieur à un millier d'années.

Toutefois, la transmutation de la matière fertile, telle que ^{238}U , nécessite l'amorçage de la réaction en chaîne par une matière fissile. Dans ce contexte, le plutonium issu des combustibles usés des REP constitue le candidat le plus approprié.

Ce plutonium de retraitement est d'ailleurs déjà utilisé dans certains REP avec le combustible MOX⁵, ce qui permet d'économiser environ 17% d'uranium naturel. Il n'est toutefois utilisable que pour un seul cycle en raison de la diminution de la proportion d'isotopes fissiles au profit d'isotopes absorbants en spectre thermique [9].

Un autre intérêt de la filière RNR porte sur la gestion des déchets radioactifs à vie longue, dont la radiotoxicité au-delà de 1000 ans est principalement due au Pu et aux actinides mineurs (Figure I-2). Outre l'option de ré-utiliser le Pu comme combustible, les possibilités de transmutation offertes par cette technologie pourraient permettre de transformer des actinides tels que Np, Am et Cm en éléments à vie plus courte ou en éléments stables (produits de fission), réduisant ainsi considérablement la radiotoxicité de ces déchets ultimes destinés actuellement au stockage géologique profond.

³ L'uranium naturel est composé d'environ 99,3 % de ^{238}U (noyau fertile), 0,7 % de ^{235}U (noyau fissile) et 0,005 % de ^{234}U (ni fissile ni fertile).

⁴ tonne de Métal Lourd

⁵ Combustible Mixed OXide contenant 8,5 at% de Pu fabriqué par Orano dans l'usine de Melox

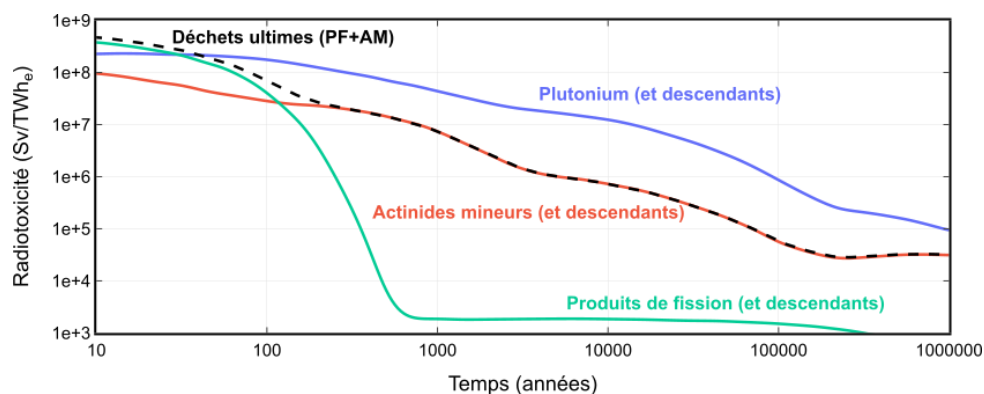


Figure I-2 Evolution de l'inventaire radiotoxique en Sv/TWh_e⁶ des composants d'un combustible utilisé (45GWj/t) [10].

En résumé, un parc de RNR permettrait d'optimiser l'utilisation de la matière combustible et de rendre la filière des réacteurs à fission durable, tout en offrant une solution aux radionucléides les plus problématiques pour la gestion des déchets à vie longue.

I.1.2. Historique des prototypes à neutrons rapides français

La France a expérimenté trois prototypes de réacteurs à neutrons rapides (RNR). Le premier, Rapsodie, était un réacteur expérimental d'une puissance thermique de 40 MWth⁷, mis en service à Cadarache en 1967 et définitivement arrêté en 1983. Le second, Phénix, mis en service en 1973 sur le site de Marcoule, possédait une puissance thermique de 563 MWth, correspondant à une puissance électrique d'environ 250 MWe⁸. Ce réacteur avait pour vocation de démontrer la faisabilité de la surgénération tout en produisant de l'électricité. Il a été exploité pendant 37 ans, jusqu'à son arrêt définitif en 2009. Enfin, Superphénix, mis en service en 1984 à Creys-Malville, développait une puissance thermique de 3 000 MWth, soit une puissance électrique de 1 200 MWe. Conçu comme démonstrateur industriel de la filière des surgénérateurs, il a été arrêté en 1997 à la suite d'une décision gouvernementale.

A ces trois réacteurs prototypes, il convient d'ajouter le projet ASTRID (Advanced Sodium Technological Reactor for Industrial Demonstration) qui a joué un rôle important dans la relance de la recherche sur les réacteurs à neutrons rapides au début des années 2010. A ce propos, il est important de mentionner dans le cadre de cette thèse la reprise des travaux de caractérisation sur des échantillons issus d'irradiation dans le réacteur Phénix et le développement du code de performance GERMINAL [5] qui permet de simuler le comportement thermo-mécanique et physico-chimique des éléments combustibles RNR sous irradiation en conditions nominales et/ou incidentelles.

Initialement prévu comme un démonstrateur industriel RNR, prenant en compte le retour d'expérience des trois réacteurs précédents, le projet ASTRID a peu à peu décliné avec

⁶ TWh_e : TWh électrique, 1 TWh_e correspond à la fission de 115kg de matière fissile, pour un rendement de conversion chaleur-électricité de 40% [10]

⁷ MWth : mégawatt thermique

⁸ MWe : mégawatt électrique

d'abord une baisse de la puissance prévisionnelle de 600 à 100-200 MWth en 2018, puis une interruption des recherches en 2019.

I.1.3. Fluide caloporteur dans les réacteurs RNR-Na

Les trois réacteurs français, qualifiés de RNR-Na, utilisaient le sodium comme fluide caloporteur. Par rapport à l'eau utilisée dans les REP, le sodium présente plusieurs avantages : une forte capacité calorifique, une excellente conductivité thermique et une température d'ébullition élevée (883 °C), ce qui permet d'évacuer plus efficacement la chaleur émise par le combustible et d'atteindre des températures plus élevées au cœur du réacteur sans qu'il soit nécessaire de maintenir le circuit sous pression. De plus, le sodium a une faible section efficace d'absorption des neutrons, ce qui est favorable à la réaction en chaîne. Il présente en outre une faible corrosivité vis-à-vis des matériaux utilisés dans les réacteurs. Enfin, à la différence de l'eau, le sodium n'entraîne pas de production de dihydrogène, évitant ainsi les risques d'explosion associés, tels que ceux observés lors de l'accident de Fukushima Daiichi.

Cependant, le sodium présente aussi des inconvénients notables, notamment une réactivité chimique élevée avec l'eau et l'air. En cas de fuite dans le circuit secondaire ou de contact avec l'air, cela peut entraîner des réactions violentes, compliquant la sûreté d'exploitation. Cette réactivité rend également les opérations de démantèlement plus complexes.

I.1.4. Assemblage combustible d'un réacteur à neutrons rapides

I.1.4.1. Structure de l'assemblage

Un assemblage combustible RNR est constitué d'un faisceau d'aiguilles (217 dans un assemblage Phénix) de géométrie compacte, inséré dans un tube hexagonal (Figure I-3 (a)). Cette configuration permet d'augmenter la densité des noyaux fissiles afin de compenser les faibles sections efficaces de fission dans le spectre neutronique rapide. Une aiguille RNR, dans laquelle les pastilles combustibles sont empilées, est constituée de plusieurs ensembles :

- La partie fissile : elle contient les noyaux fissiles à partir desquels se produisent les réactions de fission.
- La partie fertile : elle peut être située de part et d'autre d'une colonne fissile (aiguille homogène) ou bien être présente également entre deux colonnes fissiles (aiguille hétérogène axiale), comme cela est illustré sur la Figure I-3 (c). Elle peut également être absente de l'aiguille. L'utilisation ou non de couvertures fertiles permet de moduler

la génération et la consommation de matière fissile dans le réacteur, déterminant ainsi le mode de fonctionnement entre iso-générateur, surgénérateur⁹ et sous-générateur.

L'aiguille contient également une ou deux chambres d'expansion, en partie haute et/ou en partie basse, pour la rétention de gaz de fission. Les aiguilles sont fermées hermétiquement et remplies d'hélium. La gaine joue ainsi le rôle de première barrière de confinement des éléments combustibles.

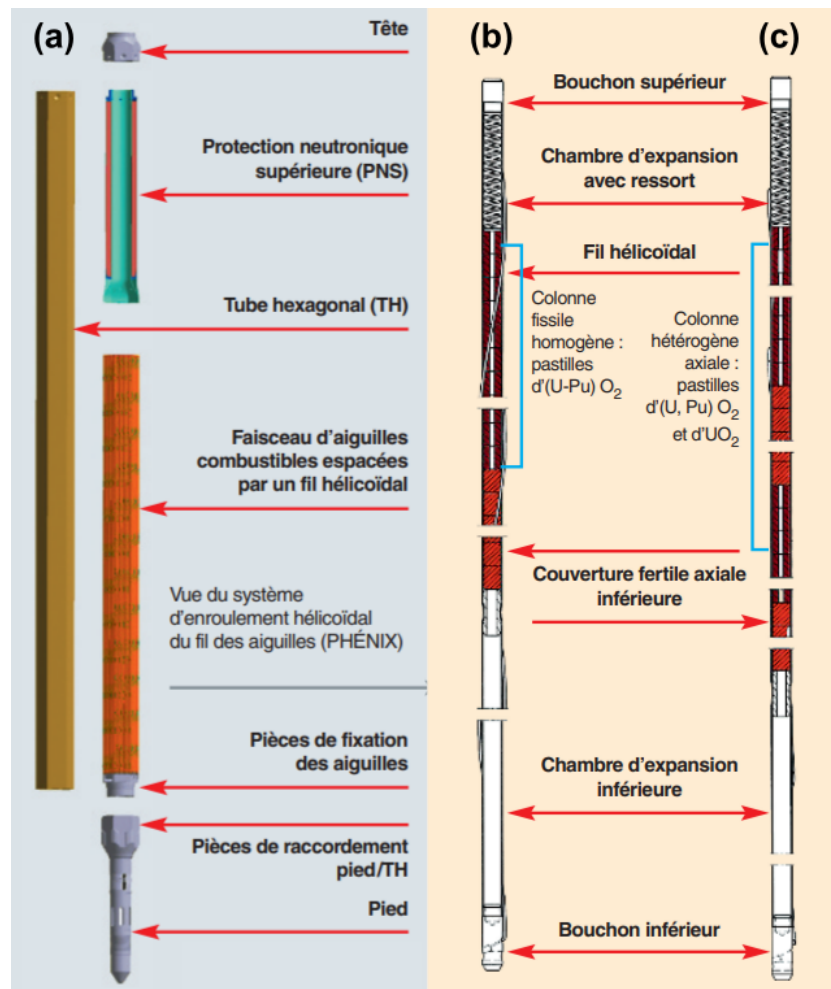


Figure I-3 (a) Assemblage Combustible RNR (b) Aiguilles RNR de type homogène et hétérogène axiale [9].

I.1.4.2. Matériau de gainage

Dans le cas des REP, la gaine doit présenter une résistance élevée à la corrosion par l'eau et une faible absorption neutronique. Les alliages à base de zirconium répondent à ces deux critères. Dans le cas des RNR-Na où l'eau est remplacée comme fluide caloporteur par le sodium qui est peu corrosif vis-à-vis des éléments métalliques constitutifs de la cuve du réacteur, le recours aux alliages de zirconium n'est plus justifié.

⁹ Un surgénérateur est un réacteur nucléaire à neutrons rapides capable de produire plus de combustible fissile qu'il n'en brûle, grâce à la conversion d'isotopes fertiles tel que ²³⁸U.

Pour les RNR-Na français, le choix du matériau de gainage s'est porté dans un premier temps sur les aciers austénitiques, initialement sur l'acier inoxydable 316¹⁰. Les essais sous irradiation réalisés dans le réacteur Phénix ont révélé que cet acier subissait un phénomène de gonflement qui fragilisait la gaine. Aussi, ce phénomène s'est avéré être un facteur limitant dans les RNR, car il empêchait d'atteindre de forts taux de combustion.

Par la suite, la gaine a été fabriquée à partir d'acier austénitique 316 Ti¹¹, puis d'acier 15/15 Ti¹². Malgré tout, bien qu'il soit moins important que pour le 316, il s'est avéré que le gonflement restait notable. Finalement, ce sont les aciers martensitiques de type ODS (Oxide Dispersion Strengthened), avec un gonflement macroscopique négligeable, qui sont actuellement pressentis pour les futurs réacteurs à neutrons rapides [9].

I.1.4.3. Matériau combustible

Pour les trois réacteurs expérimentés en France, ainsi que pour le projet ASTRID, le combustible retenu est un mélange d'oxydes d'uranium et de plutonium, noté (U,Pu)O₂. Ce type de combustible présente plusieurs avantages : une bonne stabilité thermique sous irradiation, un point de fusion élevé, une fabrication maîtrisée et un important retour d'expérience, notamment issu des REP.

Cependant, il présente aussi des inconvénients, comme une faible conductivité thermique, une résistance mécanique limitée et une densité en atomes lourds relativement faible, ce qui peut réduire ses performances en réacteur.

En plus d'une configuration compacte, un RNR nécessite une concentration plus élevée en noyaux fissiles dans la matière combustible que dans les REP afin de compenser les valeurs plus faibles de section efficace en spectre rapide. C'est pourquoi, les pastilles combustibles (U,Pu)O₂ utilisées dans les RNR diffèrent du combustible MOX utilisé dans les REP par une teneur plus élevée en plutonium (> 15 wt% de métal lourd).

Par ailleurs, en raison du domaine d'existence en sous-stœchiométrie de PuO₂ dans le système binaire Pu-O, le combustible oxyde mixte utilisé dans les RNR se retrouve initialement avec un rapport oxygène/métal (O/M) compris entre 1,955 et 1,985 [9].

L'utilisation de neutrons rapides induit des comportements sensiblement différents des éléments combustibles par rapport à ceux observés sous spectre thermique. Ces différences se traduisent notamment par des dommages d'irradiation nettement plus élevés, de l'ordre de 100 dpa¹³ dans les réacteurs à neutrons rapides, contre environ 10 dpa typiquement dans un REP [11].

¹⁰ Le 316 est un acier inoxydable austénitique, Les éléments d'alliages principaux sont le Cr (~17 %), le Ni (10 à 13%), le Mo et le Mn

¹¹ Le 316Ti est un acier inoxydable austénitique stabilisé au titane, Les éléments d'alliages principaux sont donc les mêmes que pour le 316 avec du Ti dont la teneur dépend de la teneur en C.

¹² Le 15/15 Ti contient 15 % de Ni et 15 % de Cr

¹³ Déplacement par atome

Par ailleurs, les réacteurs rapides permettent d'atteindre des taux de fission élevés, supérieurs à 15 %FIMA¹⁴ [9], ce qui correspond à un taux de combustion d'environ 150 GWj/tML¹⁵, à comparer aux valeurs maximales de l'ordre de 60 GWj/tML dans les REP [12].

Enfin, les puissances linéiques admissibles dans les réacteurs à neutrons rapides sont significativement plus élevées, atteignant typiquement 400 à 500 W.cm⁻¹, soit environ deux fois celles rencontrées dans les REP [9].

I.2. Evolution thermique et microstructurale du combustible sous irradiation

I.2.1. Production de chaleur et gradient thermique

La réaction de fission libère une grande quantité de chaleur. Cette énergie thermique est transférée depuis la pastille combustible, à travers la gaine, puis évacuée par le caloporteur primaire, constitué dans notre cas de sodium liquide, vers le circuit secondaire. Le transfert se fera plus ou moins facilement suivant la conductivité thermique des milieux rencontrés.

La pastille de combustible à oxyde mixte est une céramique avec une faible conductivité thermique, de 2 à 3 W.m⁻¹.K⁻¹ [13]. A titre de comparaison, celle de l'acier austénitique est aux alentours de 20 à 25 W.m⁻¹.K⁻¹ [14] aux températures de fonctionnement (~900 K).

De plus, au niveau de l'interface pastille-gaine, il y a initialement un jeu rempli d'hélium, d'une centaine de microns d'épaisseur et dont la conductivité thermique se situe aux alentours de 0,35-0,40 W.m⁻¹.K⁻¹ [15]. En outre, l'apport en gaz de fission, krypton et xénon, suite à leur relâchement du combustible, vient diminuer encore la conductivité du mélange aux environs de 0,05 W.m⁻¹.K⁻¹ [13].

Ces performances thermiques limitées conduisent finalement à une accumulation de chaleur au niveau du combustible, créant ainsi un fort gradient thermique de l'ordre de 2800 K au cœur de la pastille jusqu'à 1300 K en périphérie dès la première montée en puissance du réacteur (Figure I-4). Ce gradient thermique dépend directement de la puissance linéique atteinte lors de l'irradiation.

¹⁴ Fissions per Initial Metal Atom (nombre de fissions par atome métallique initial)

¹⁵ GigaWatt jour par tonne de Métaux Lourds

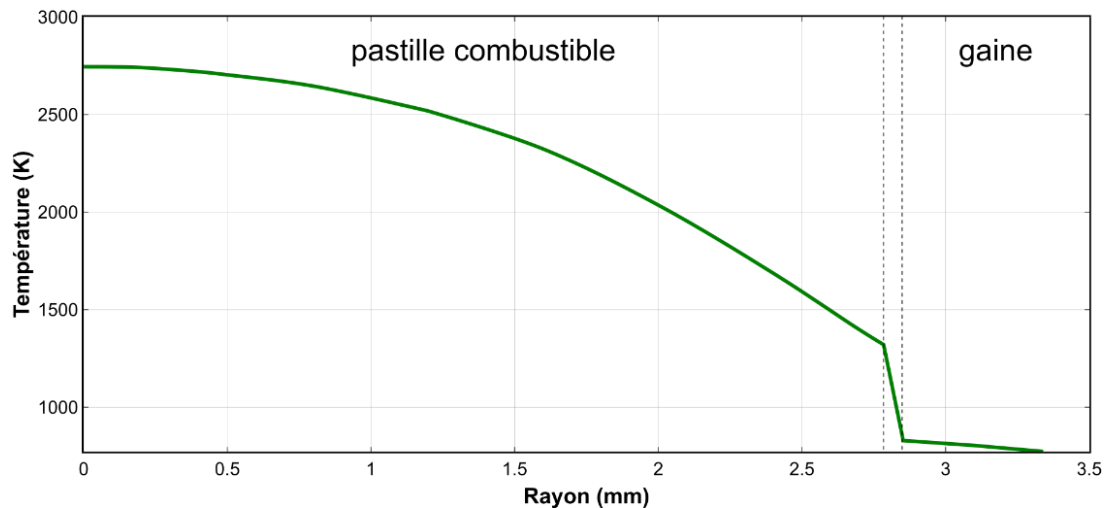


Figure I-4 Gradient thermique entre le centre de la pastille et la paroi externe de la gaine calculé en début de vie sur une aiguille Phénix à 430 W.cm^{-1} [9].

I.2.2. Restructuration de la pastille

La pastille de combustible à oxyde mixte a une très faible tolérance aux différences de température. Lors de la première montée en puissance, à un seuil d'environ 10% de la puissance nominale, la pastille se fissure.

Sous l'effet du gradient thermique, la pastille subit une restructuration marquée, conduisant à la formation d'un trou central à fort taux de combustion. Ce phénomène résulte de la migration des pores vers le centre de la pastille, gouvernée par un mécanisme d'évaporation-condensation. Un gradient de température local s'établit au sein des pores, entraînant la vaporisation de la matière combustible sur la paroi chaude et sa condensation sur la paroi froide, ce qui induit leur migration vers les régions les plus chaudes.

Le déplacement des pores depuis une zone située approximativement à mi-rayon jusqu'au centre de la pastille va détruire la microstructure initiale pour former un matériau plus dense, constitué de grains cristallins allongés appelés "grains colonnaires". La densification de la pastille améliore de ce fait la conductivité thermique et l'apparition du trou central vient réduire la température au cœur.

L'image optique de la Figure I-5 représente la macrographie d'une pastille combustible irradiée. À gauche, on observe le trou central, suivi des grains colonnaires s'étendant jusqu'à environ $0,6 R$, puis d'une région de grains équiaxes s'étendant jusqu'à environ $0,8 R$. En périphérie enfin, on observe une zone restructurée, désignée comme High Burnup Structure (HBS)¹⁶ [16], et qui se caractérise par une microstructure de grains subdivisés ($\sim 1 \mu\text{m}$) par rapport à leur taille initiale ($\sim 10 \mu\text{m}$) et par une porosité ouverte importante.

Il est important de souligner que ce phénomène d'évaporation-condensation modifie également la distribution radiale du plutonium dans la pastille. L'évaporation n'étant pas congruente et l'espèce gazeuse UO_3 ayant une pression partielle plus élevée que PuO_2 et

¹⁶ Se retrouve également sous l'appellation « rim structure ».

PuO. Il en résulte une évaporation préférentielle de l'uranium. Le transport associé des espèces gazeuses entraîne alors une redistribution radiale du plutonium, caractérisée par un enrichissement au centre de la pastille et un appauvrissement jusqu'à la limite de la zone colonnaire.

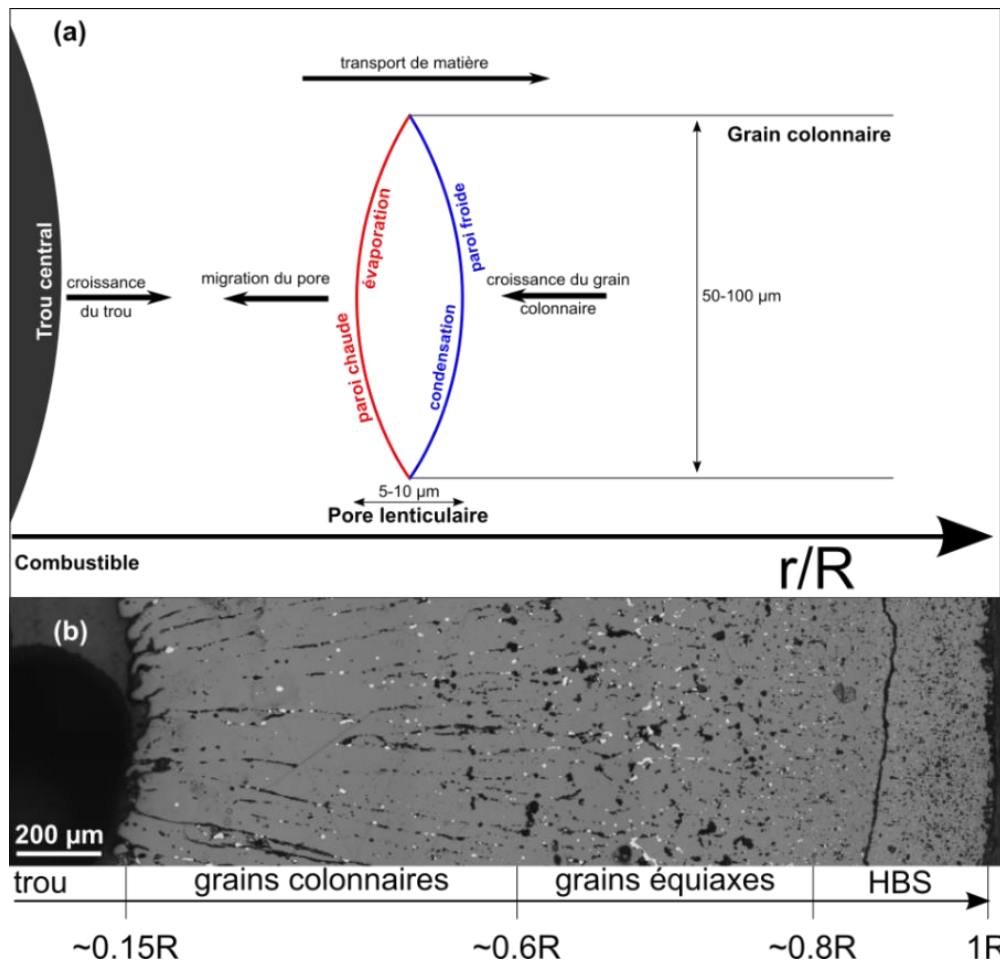


Figure I-5 (a) Schéma illustrant la migration des pores lenticulaires et la formation du trou centra dans un combustible RNR. (b) Image optique acquise sur la coupe radiale d'un combustible irradié dans le réacteur Phénix à 13,6 %FIMA.

I.2.3. Gonflement de la pastille

La fission du combustible génère des produits de fission, parmi lesquels figurent des gaz de fission. Ces derniers forment des bulles de tailles variables au sein de la pastille combustible, entraînant, dès les premiers stades de l'irradiation, un gonflement volumique du combustible.

Ce gonflement est généralement évalué à environ 0,6% par %FIMA [13]. Une fraction des gaz de fission est également relâchée dans l'aiguille combustible dès la première montée en puissance, en raison de la formation de porosités ouvertes et de fissures.

I.3. Comportement des produits de fission dans le combustible

I.3.1. Création et décroissance radioactives des produits de fission

Lors d'une réaction de fission, l'atome lourd va se scinder en deux (plus rarement en trois) produits de fission plus légers. Statistiquement, la répartition de la masse des nucléides créés pour un noyau ^{239}Pu en spectre rapide est représentée par une courbe avec deux maxima, illustrée sur la Figure I-6.

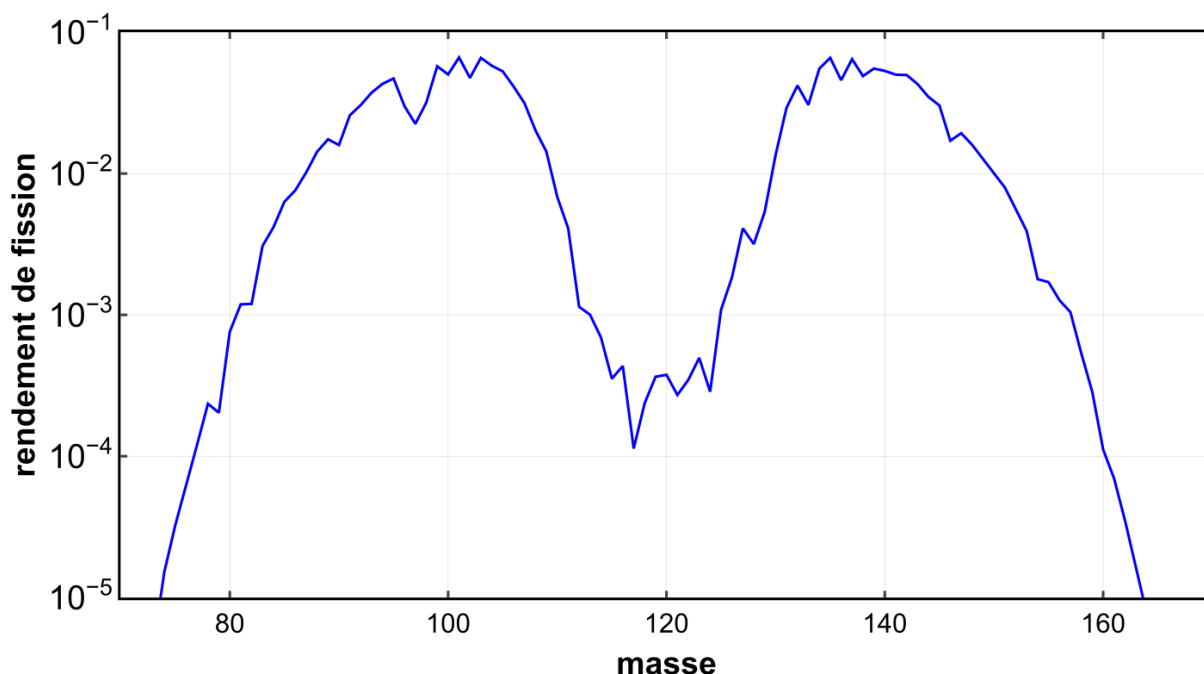


Figure I-6 Distribution des masses des produits de fission créés à partir du ^{239}Pu en spectre rapide ; données [17].

La Figure I-7 présente une cartographie des isotopes produits par la fission du ^{239}Pu en spectre rapide, en fonction du nombre de protons et de neutrons. Les carrés à contour noir représentent les noyaux stables, formant une diagonale appelée "vallée de stabilité". Les rendements des produits de fission sont représentés sur une échelle de couleurs logarithmique, à l'instant de la fission ($t = 0$ s) et cinq ans plus tard, après les désintégrations radioactives. On constate que les produits de fission à $t = 0$ s se situent en dessous de la vallée de stabilité. En raison de leur excès de neutrons, ils se désintègrent principalement par émission β^- pour atteindre des noyaux plus stables, qui deviennent visibles à $t = 5$ ans sur la figure. Les chaînes de désintégration peuvent durer de quelques secondes à plusieurs milliers d'années, entraînant des variations importantes de l'inventaire des produits de fission au fil du temps.

Il est important de noter que cet historique de décroissance est un facteur clé pour comprendre le comportement physico-chimique des produits de fission. À chaque désintégration β^- , le noyau fils correspond à un élément différent du noyau père et dont les propriétés chimiques peuvent être très différentes.

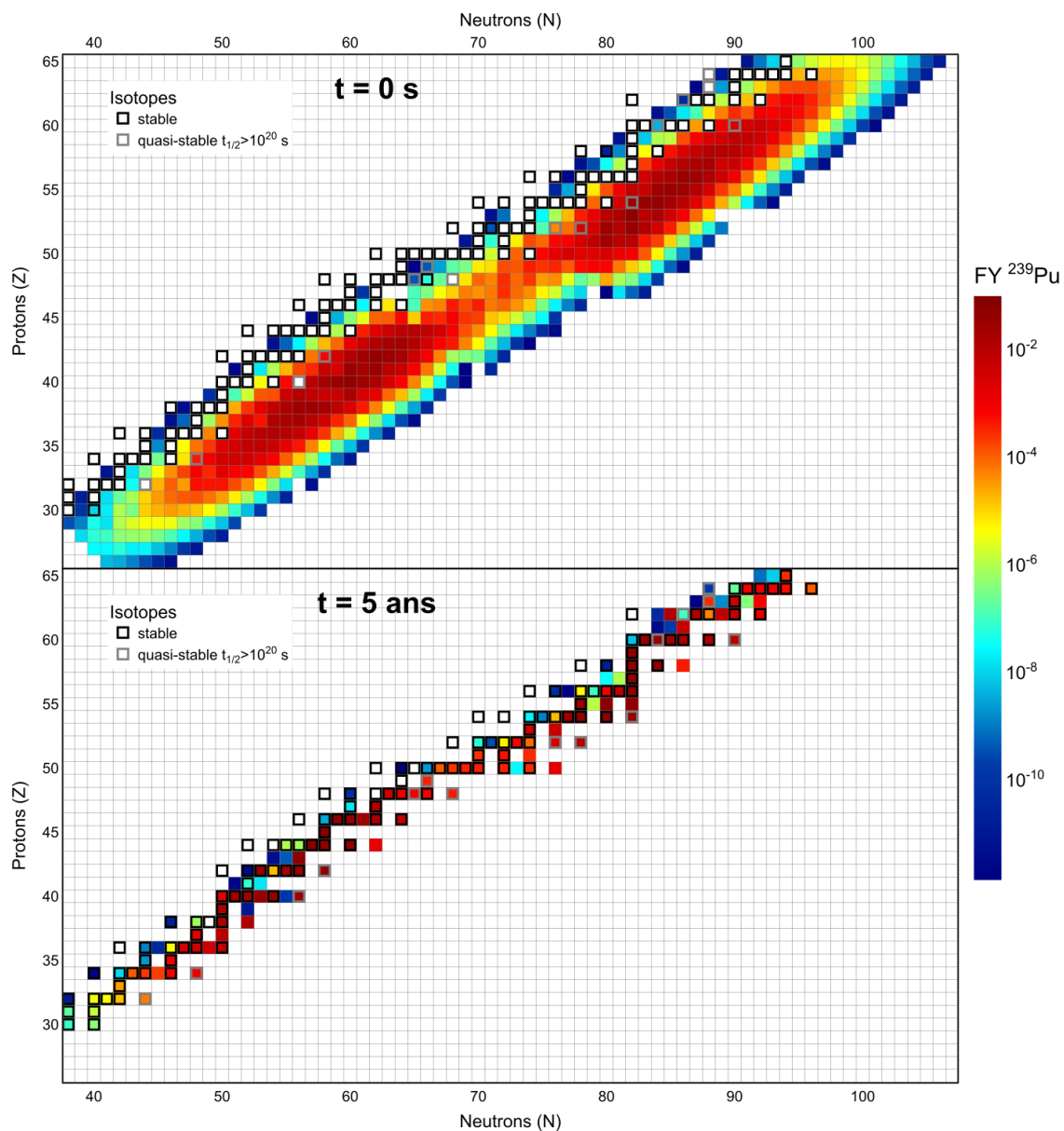


Figure I-7 Carte des rendements de fission isotopiques dans le plan (N, Z) , sans et avec prise en compte de la décroissance radioactive ($t = 0$ s et $t = 5$ ans).

I.3.2. Familles de produits de fission

Les produits de fission et leurs descendants couvrent une large gamme d'éléments du tableau périodique, depuis le brome jusqu'au gadolinium pour l'essentiel, ce qui entraîne des propriétés chimiques très variées. L'apparition de ces produits de fission dans la matrice fluorite influence ainsi le comportement de l'aiguille combustible. Cette influence dépend de leur état physique et chimique, contrôlé localement par la température, l'activité chimique de l'oxygène et les propriétés thermodynamiques des phases de produits de fission formées [18]. Les sous-sections suivantes présentent une classification des principales familles des espèces chimiques des produits de fission rencontrées.

I.3.2.1. Les espèces en solution solide dans la matrice combustible

La réaction de fission a lieu dans les grains $(U,Pu)O_2$. Certains produits de fission, en particulier les lanthanides légers et l'yttrium, présentent une forte solubilité dans la matrice fluorite du combustible nucléaire. À titre d'exemple, les oxydes La_2O_3 et Nd_2O_3 peuvent se dissoudre dans UO_2 à hauteur d'environ 80 %mol à 1523 K [19].

D'autres produits de fission vont rapidement atteindre leur limite de solubilité ou être insolubles dans la matrice combustible. Ils entraînent alors la formation de phases condensées secondaires, ou, pour les espèces gazeuses, la formation de bulles.

I.3.2.2. Les gaz de fission – gaz nobles

Les gaz nobles produits en réacteur comprennent principalement le krypton et le xénon, dont les rendements de fission se situent au niveau des deux maxima de la Figure I-6. L'hélium, qui est présent initialement dans l'aiguille à une pression de 1 bar, peut également être généré lors de l'irradiation à partir de trois mécanismes distincts : la fission ternaire¹⁷, la décroissance alpha de certains actinides mineurs, ou encore la réaction (n,α) sur ^{16}O , nécessitant des neutrons très énergétiques ($> 2,3$ MeV) [13].

I.3.2.3. Les phases métalliques

On observe également des précipités métalliques qui apparaissent sous la forme d'inclusions blanches en microscopie optique, généralement de petites tailles (~ 2 μm), mais pouvant atteindre 5 à 10 μm dans la zone des grains colonnaires (cf. I.2.2). Sous l'appellation « métaux nobles »¹⁸, ces précipités regroupent les éléments Mo, Pd, Rh, Ru et Tc sous la forme de structures cristallines hexagonales compactes (HCP¹⁹) [20]. Le palladium peut se retrouver également dans des précipités métalliques contenant des éléments tels que Ag, Cd, In et Sn [18].

I.3.2.4. Les phases oxydes non fluorites

D'autres espèces oxydées peuvent également se former au sein de la pastille combustible. Des zirconates et uranates, associés notamment à des éléments alcalins (Cs, Rb) ou alcalino-terreux (Sr, Ba), ainsi que des molybdates, généralement associés à (Cs, Rb), sont par exemple observés [21].

Ces précipités oxydés sont plus communément désignés, lors des observations optiques, sous le terme de « phases grises ».

¹⁷ Dans de rares cas ($\sim 0,2$ % des fissions), la fission peut produire trois produits de fission au lieu de deux.

¹⁸ Terme traduit de l'anglais "noble metal".

¹⁹ Hexagonal Closed Packed

I.3.2.5. Autres phases

D'autres phases chimiques ont pu être identifiées, notamment CsI et Cs₂Te, qui constituent les espèces chimiques majoritaires pour l'iode et le tellure [18]. Des phases intermétalliques, comme Pd-Te-Ag-Sn, ou encore des phases associées au plutonium Pu(Pd, In, Sn, Te)_{3+x} sont également mentionnées dans la littérature [18].

I.3.3. Volatilité et migration des produits de fission

La volatilité d'une espèce chimique condensée (liquide ou solide) correspond à sa capacité à passer à l'état gazeux. Pour les mélanges/alliages, l'évaporation ou la sublimation peut être non congruente, c'est-à-dire que la phase gazeuse en équilibre peut présenter une composition chimique différente de celle de la phase condensée, conduisant à une modification progressive de cette dernière sous l'effet de l'évaporation.

La volatilité d'une espèce peut être évaluée à partir de sa pression de vapeur d'équilibre. Ainsi, sur la Figure I-8, les pressions de vapeur d'équilibre thermodynamique sont calculées pour plusieurs espèces, pour une mole de composé. L'échelle des pressions étant logarithmique, les formes molybdates et zirconate du baryum présentent des pressions de vapeur très faibles, ne dépassant pas les 10⁻⁴ bar à 2000 K. A des valeurs de pression plus basses, les précipités métalliques de type HCP (sans Pd) montrent des pressions de vapeur n'excédant pas les 10⁻⁸ bar à 2000 K. Le Cs₂MoO₄, par contre, commence à avoir une pression de vapeur non négligeable à partir de 1300 K.

Parmi les espèces les plus volatiles, on retrouve CsI, Cs₂Te et PdTe entre 10⁻³ à 1 bar, puis les espèces BaO, Cs₂O et MoO₃ considérées comme moins stables dans la pastille combustible.

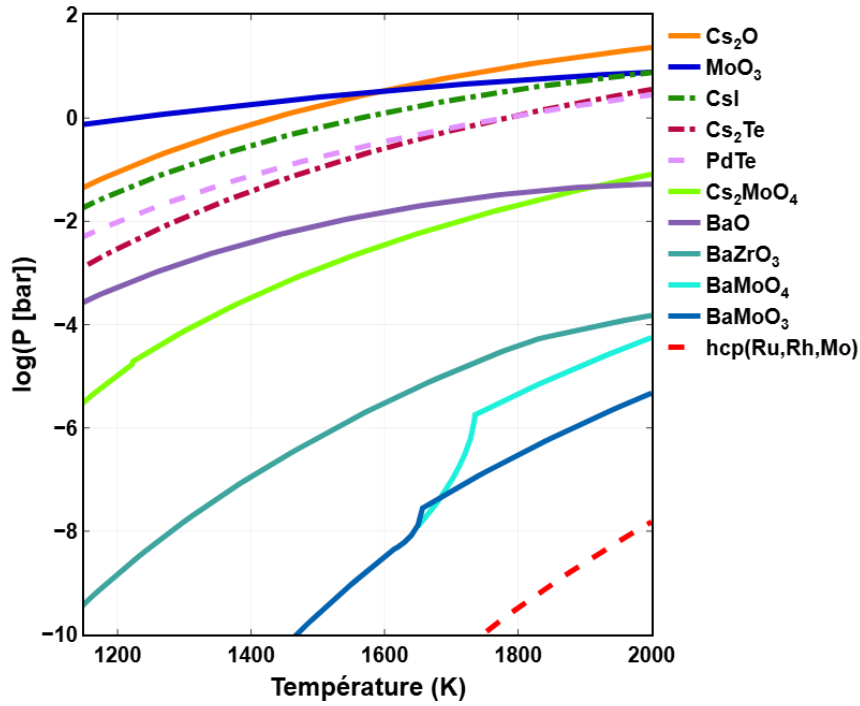


Figure I-8 Pressions de vapeur d'équilibre en fonction de la température pour différentes espèces de produits de fission, calculées à l'équilibre thermodynamique pour une mole de composé, à partir de la base de données TAF-ID [6].

Le degré de volatilité des espèces chimiques, ainsi que leur proportion dans le combustible, conditionnent la migration de certains produits de fission vers les zones de plus basse température, en particulier vers l'interface pastille-gaine, sous l'effet du gradient thermique présent dans le combustible. Ce phénomène est principalement gouverné par un mécanisme d'évaporation-condensation [18], [22], [23], [24], [25], [26], [27], [28], [29], au cours duquel les espèces s'évaporent dans les zones chaudes puis se condensent en périphérie, notamment sur la paroi interne de la gaine.

Cette migration n'est toutefois pas uniquement radiale. Les profils axiaux du ^{137}Cs [24], [30], [31], [32], [33] et du ^{131}I [18], mesurés par spectrométrie gamma, mettent en évidence une accumulation en parties haute et basse de l'aiguille combustible. Ces observations suggèrent que les espèces les plus volatiles migrent également le long de l'axe de l'aiguille, vers les extrémités où la température est plus faible.

I.4. Evolution du potentiel en oxygène dans le combustible sous irradiation

L'état chimique d'une grande partie des produits de fission est étroitement lié à l'évolution du potentiel chimique de l'oxygène. Celui-ci est défini par la relation suivante :

$$\Delta G_{O_2(g)} = RT \ln \left(\frac{P_{O_2(g)}}{P_{O_2(g)}^\circ} \right) \quad (1)$$

où R est la constante des gaz parfaits, T la température, et $P_{O_2(g)}^\circ$ la pression de référence standard, égale à 1 atm et pour une mole de O_2 . Ce potentiel exprime la pression partielle d'oxygène à l'équilibre thermodynamique au-dessus de l'oxyde mixte.

Cette grandeur étant imposée par la pastille d'oxyde, chaque produit de fission se trouve à l'état métallique ou oxydé selon que le potentiel d'oxygène correspondant à l'équilibre métal/oxyde lui est respectivement supérieur ou inférieur (Figure I-9). Ainsi, les éléments dont l'équilibre métal/oxyde se situe bien en dessous de celui de l'oxyde mixte, tels que le zirconium ou le baryum, sont toujours présents sous forme oxydée. À l'inverse, ceux dont l'équilibre métal/oxyde se situe bien au-dessus, comme le palladium ou le ruthénium, se trouvent systématiquement à l'état métallique.

En revanche, pour certains éléments, et en particulier le molybdène, le potentiel d'oxygène de l'équilibre Mo/MoO_2 est proche de celui imposé par les combustibles oxydés UO_2 ou $(U,Pu)O_2$ lorsque leur rapport O/M est voisin de la stœchiométrie. Selon les conditions locales exactes, le molybdène peut ainsi être présent à l'état métallique ou oxydé (Figure I-9).

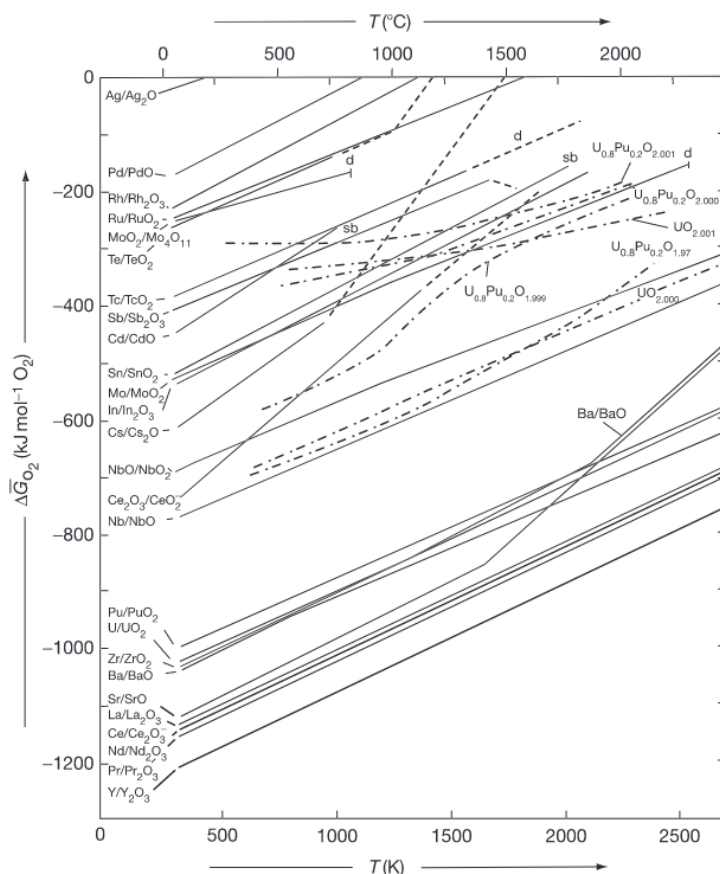


Figure I-9 Diagramme d'Ellingham du potentiel chimique de l'oxygène pour les oxydes des produits de fission et de l'uranium (UO_2 , U_xO_y) [18], [21], considéré par mole de O_2 .

I.4.1. Augmentation du potentiel d'oxygène global

Les pastilles d'oxydes mixtes utilisées dans les RNR sont initialement en sous-stœchiométrie, avec un rapport O/M compris entre 1,93 et 2 [8]. Au cours de l'irradiation en réacteur, ce rapport O/M augmente progressivement en fonction du taux de fission.

La réaction de fission est dite « oxydante », car la fission d'un noyau lourd libère en moyenne deux atomes d'oxygène. La majorité des produits de fission formés n'interagissent cependant pas ou peu avec ces atomes d'oxygène. En effet, les gaz nobles (comme Xe et Kr) sont chimiquement inertes, tandis que les « métaux nobles » (comme Ru, Rh, Pd, Mo et Tc) tendent à former des phases métalliques stables plutôt que des oxydes. D'autre part, les produits de fission solubles adoptent majoritairement un état d'oxydation +3, contrairement à l'uranium et au plutonium qui sont généralement à la valence +4. La substitution induite déstabilise localement les liaisons oxygène-cation, rendant l'oxygène moins lié à la matrice et conduisant ainsi à une augmentation du potentiel chimique de l'oxygène [13].

Ce comportement est illustré par la Figure I-10, qui met en évidence une augmentation du potentiel d'oxygène à la fois avec la température et avec le taux de fission du combustible.

La libération d'oxygène induit une augmentation du potentiel d'oxygène dans la pastille combustible, ce qui impacte fortement la stabilité des phases des produits de fission. Par exemple, le molybdène est présent pour de faible taux de fission principalement sous forme de précipités métalliques associés aux autres métaux nobles. A partir de 7 %FIMA et pour des puissances linéiques supérieures à 400 W.cm^{-1} , le potentiel d'oxygène devient suffisamment élevé pour oxyder le molybdène métallique et favoriser la formation de molybdates, notamment associé au césium.

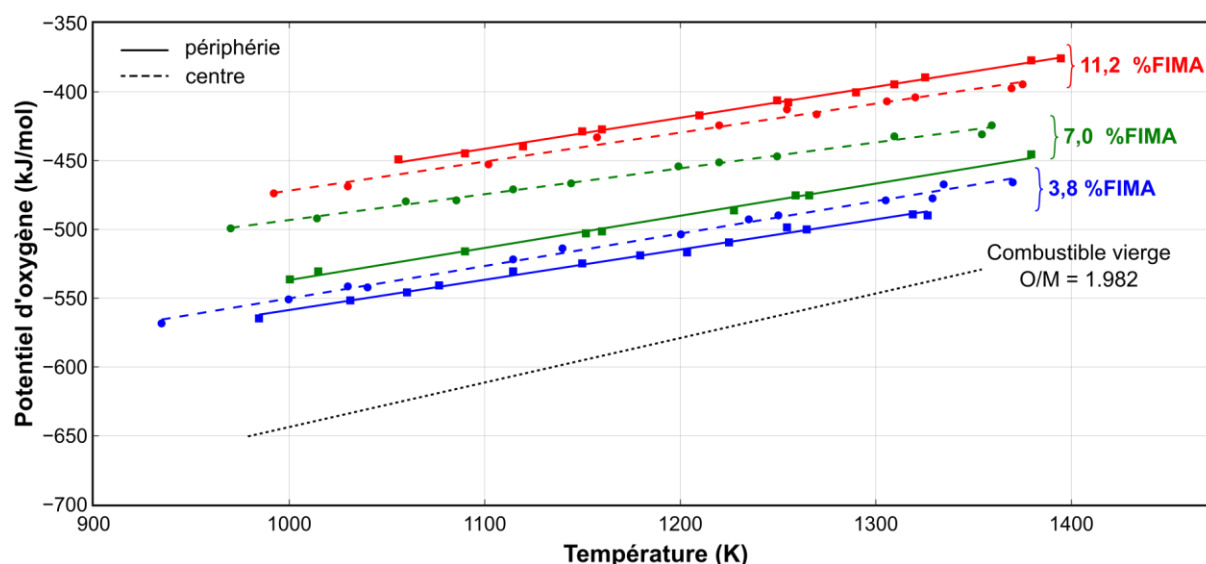


Figure I-10 Evolution du potentiel d'oxygène en fonction du taux de combustion et de la température [13], [34].

I.4.2. Redistribution de l'oxygène

Le gradient thermique entraîne également une redistribution radiale de l'oxygène dans le combustible. Un rapport O/M plus faible est observé au centre de la pastille, tandis qu'il est plus élevé en périphérie par rapport au rapport O/M global.

Cette redistribution est principalement attribuée à un transport en phase solide, par diffusion des lacunes d'oxygène sous l'effet du gradient thermique [35], [36], [37]. Les lacunes migrent vers le centre chaud de la pastille, modifiant localement le rapport O/M. Ce mécanisme

permet une redistribution rapide de l'oxygène sans nécessiter de phase gazeuse, en accord avec les profils mesurés expérimentalement [13].

La redistribution radiale de l'oxygène dans la pastille entraîne une baisse de la température au centre du combustible. Celle-ci s'explique par une amélioration de la conductivité thermique en périphérie, liée à l'augmentation locale du rapport O/M [13]. Toutefois, l'élévation du potentiel d'oxygène en périphérie n'est pas sans conséquence sur l'oxydation du chrome de la gaine (cf. I.5.1.1.1).

I.5. Comportement des produits de fission à l'interface pastille-gaine – Réaction Oxyde-Gaine et Joint Oxyde-Gaine

Parmi les produits de fission présents à l'interface pastille-gaine, certains interagissent avec la paroi interne de la gaine, conduisant à une Réaction Oxyde-Gaine (ROG) (Figure I-11 (a)), désignée en anglais sous le terme de Fuel Cladding Chemical Interaction (FCCI).

La ROG regroupe un ensemble de mécanismes de corrosion qui se manifestent dès le début de vie en réacteur. Ces mécanismes sont notamment favorisés par l'augmentation du potentiel d'oxygène (cf. I.4.1) et notamment en périphérie du combustible (cf. I.4.2), ainsi que par la présence de produits de fission corrosifs, tels que le césium, le tellure et l'iode.

À fort taux de fission, une couche de produits de fission se forme à l'interface pastille-gaine, résultant de la condensation d'espèces chimiques volatiles, principalement le césium, le molybdène, le baryum, le palladium, le tellure et l'iode. Cette couche constitue ce que l'on désigne comme le Joint Oxyde-Gaine (JOG) (Figure I-11 (b)).

Le JOG apparaît pour des puissances linéiques élevées ($> 400 \text{ W/cm}$) dès un taux de fission d'environ 7 %FIMA.

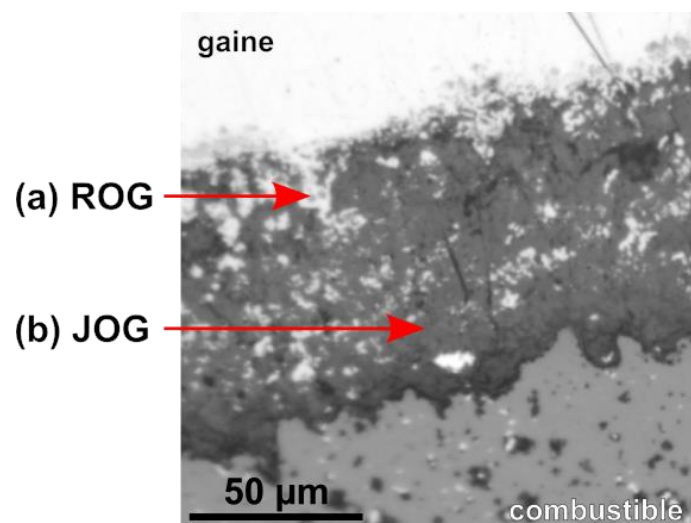


Figure I-11 Micrographie optique de l'interface pastille-gaine d'un combustible irradié à 13,6 % FIMA dans le réacteur Phénix. La micrographie met en évidence (a) une corrosion interne de la gaine résultant de la Réaction Oxyde-Gaine (ROG), ainsi que (b) une couche de produits de fission condensés correspondant au Joint Oxyde-Gaine (JOG).

I.5.1. Réaction Oxyde-Gaine

La ROG est le fruit d'un environnement corrosif particulier au niveau de l'interface pastille-gaine. Pour les aiguilles RNR, elle est étudiée depuis les années 1960 en raison de son caractère potentiellement limitant en réacteur [3]. Cette interaction peut entraîner une fragilisation de la gaine, avec l'apparition de fissures et de défauts susceptibles de provoquer sa rupture à des taux de combustion élevés.

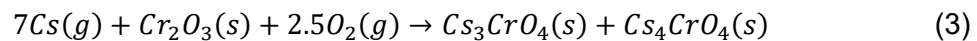
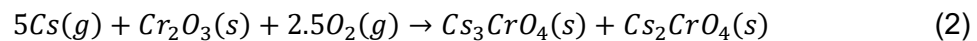
I.5.1.1. Interactions chimiques avec la gaine

I.5.1.1.1. Oxydation de la paroi interne de la gaine

Il s'agit généralement du premier type d'endommagement observé sur la gaine, lié à une augmentation du potentiel en oxygène en périphérie de pastille combustible. Dans le cas des aciers inoxydables, le chrome, ayant une affinité plus élevée pour l'oxygène que le fer ou le nickel, tend à former une couche de Cr_2O_3 lorsque le potentiel d'oxygène atteint environ - 554 kJ/mol à 1000 K [38]. Cette couche protectrice est censée limiter l'oxydation de la gaine.

I.5.1.1.2. Attaque intergranulaire au sein de la gaine

Des essais hors pile [39] ont montré que la présence de césium intensifie l'oxydation, l'épaisseur de la couche oxydée passant alors de quelques micromètres ($\sim 5 \mu m$) jusqu'à une centaine de micromètres. Les réactions liées à ces attaques plus profondes seraient les suivantes [40] :



Par ailleurs, des carbures de chrome présents dans les joints de grain de la gaine réagissent avec le césium et l'oxygène, formant du chromate de césium et libérant du carbone. Ce carbone diffuse le long des joints de grain et favorise la poursuite de l'attaque, agissant ainsi comme catalyseur [41]. Cette transformation entraîne un appauvrissement en chrome dans les grains, augmentant leur susceptibilité à l'oxydation, et la pénétration d'autres produits de fission corrosifs, tels que le tellure et l'iode.

De plus, le phénomène de Fission Product-induced Liquid-Metal Embrittlement (FPLME) peut se produire dès de faibles taux de combustion ($\geq 0,2 \text{ \%FIMA}$) et à température modérée ($\sim 420 \text{ }^\circ\text{C}$), sous certaines conditions chimiques et mécaniques. Celles-ci incluent notamment un rapport Cs:Te inférieur à 2 et la présence d'un état de contrainte ou de déformation de la gaine [42]. Dans ce mécanisme, des produits de fission liquides (Cs-Te) pénètrent aux joints de grains ou dans les zones sous contrainte, affaiblissant localement les liaisons métalliques et favorisant une fissuration intergranulaire conduisant à une fragilisation localisée du matériau.

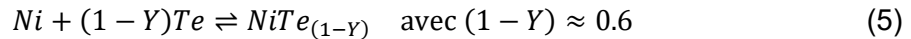
I.5.1.1.3. Transport des éléments de la gaine

Des examens post-irradiatoires [31], [33], [43], [44], [45], [46] ont révélé la présence d'éléments issus de la gaine au niveau de l'interface pastille-gaine, mais également d'inclusions métalliques au sein du combustible. Deux mécanismes de transport de ces éléments ont été proposés : le Cladding Component Chemical Transport (CCCT) et le mécanisme de Van Arkel-de-Boer.

I.5.1.1.3.1. Cladding Component Chemical Transport (CCCT)

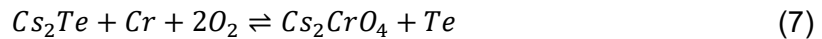
La présence d'un liquide Cs-Te au contact de la gaine entraînerait la dissolution chimique des éléments métalliques de la gaine (Fe, Ni, Cr) dans la phase liquide Cs-Te. À une activité en tellure suffisamment élevée, ces éléments métalliques peuvent réagir avec le tellure pour former des tellures métalliques, qui constituent les produits de corrosion. Le transport des éléments métalliques est assuré par la phase liquide Cs-Te [42], [47].

Ce mécanisme repose sur des conditions thermochimiques particulières, notamment un rapport molaire Cs:Te < 2, conduisant à une activité en tellure suffisante pour permettre la formation de ces tellures métalliques [3], [48], [49], selon les réactions suivantes :



Adamson et Aitken [42] suggèrent que les tellures métalliques ainsi formés puissent se décomposer dans les zones plus chaudes, libérant à nouveau du tellure. Cela permettrait un recyclage continu du tellure, maintenant ainsi le processus de dissolution et de transport caractéristique du CCCT.

La formation de tellures de chrome semble toutefois peu favorisée, car elle entre en compétition avec la formation d'oxydes de chrome, selon l'activité en oxygène du système. Par exemple, en présence de Cs₂Te, l'oxydation du chrome peut produire du chromate de césium et libérer du tellure [3] selon la réaction :

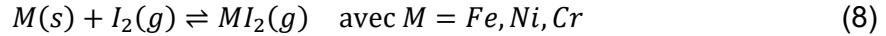


Cette réaction entraîne une augmentation de l'activité en tellure dans le système, susceptible d'accentuer les phénomènes de corrosion de la gaine.

I.5.1.1.3.2. Mécanisme de Van Arkel-de Boer

Le second mécanisme de transport envisagé implique le transport d'iodures métalliques [46], [45].

À des potentiels d'oxygène plus élevés, la stabilisation d'uranates et de molybdates de césium peut conduire à la décomposition du Csl et à la libération d'iode moléculaire gazeux I₂ [3]. L'iode ainsi formé est alors susceptible d'interagir avec les éléments constitutifs de la gaine via le mécanisme de Van Arkel-de Boer [50] :



La formation d'espèces gazeuses permettrait leur transport ultérieur à travers le jeu pastille-gaine et dans les porosités du combustible. Les iodures métalliques se décomposeraient ensuite dans le combustible, sous l'effet de l'élévation de température, libérant l'iode et entraînant la re-précipitation métallique d'éléments constitutifs de la gaine.

Ce mécanisme favoriserait le transport du fer et du chrome. Pour le Ni, la pression partielle de la forme NI_2 étant bien plus faible [51], son transport par le mécanisme de Van Arkel est négligeable.

I.5.1.2. Paramètres influant sur la Réaction Oxyde-Gaine

I.5.1.2.1. Produits de fission corrosifs

L'attaque de la paroi interne de la gaine est principalement causée par la présence de produits de fission corrosifs : le césium, le tellure et l'iode.

Dans le combustible, le césium est créé lors de l'irradiation en quantité 4 fois plus élevée que le Te et 10 fois plus que l'iode [52].

Pour l'iode, lorsque cet élément est présent sous forme CsI , aucune corrosion n'a été observée lors d'essais hors pile²⁰ [39]. Les formes I et I_2 sont par contre beaucoup plus corrosives et réagissent principalement avec le chrome dès 400°C [39]. Cependant, ces formes d'iode pur ne sont pas considérées comme stables dans les conditions thermodynamiques de fonctionnement d'un RNR. *Cubiciotti et Davies* [53], ont néanmoins proposé l'hypothèse selon laquelle l'iode pur pourrait être libéré à partir du CsI sous l'effet des radiations gamma, par formation d'ions iodure et de radicaux. À ce jour, aucun examen post-irradiatoire ne permet cependant de confirmer l'existence de ces formes.

Concernant le tellure, la forme majoritaire identifiée est Cs_2Te , un composé corrosif vis-à-vis de la gaine et qui est fortement impliqué dans les mécanismes de la ROG.

I.5.1.2.2. Température

Dans l'ensemble, la ROG n'est observée que pour des températures supérieures à 500°C au niveau de la paroi interne de la gaine [41], [54], [55], [56], [57], [58], [59], [60], [61], [62], [63], [64], [65]. Il a été constaté également une corrélation entre la profondeur de l'attaque et la température de la gaine jusqu'à 600°C. Au-delà de 600°C, l'élévation de température ne semble plus avoir d'impact sur la profondeur de la ROG [54].

I.5.1.2.3. Potentiel d'oxygène

Un autre facteur important dans la réaction d'oxydation de la gaine est le potentiel d'oxygène.

²⁰ Simulation expérimentale sans irradiation, hors réacteur, visant à analyser le comportement physico-chimique des produits de fissions dans une pastille combustible.

Bien que les attaques par les produits de fission corrosifs ne soient pas considérées comme des mécanismes d'oxydation [3], l'apport d'oxygène est crucial pour le déclenchement de la ROG. Ainsi, *Lawrence* [58] a évalué des seuils de température et de taux de fission en fonction du rapport oxygène/métal (O/M) initial du combustible :

- pour un O/M entre 1,98 et 1,99, la ROG est observée dès 500°C, quel que soit le taux de fission,
- pour un O/M entre 1,96 et 1,97, la ROG se déclenche dès 550°C pour un taux de fission compris entre 0 et 6% FIMA, et dès 525°C pour des taux de combustion plus élevés,
- pour un O/M entre 1,94 et 1,95, la ROG apparaît à un seuil de 700°C pour des taux de fission compris entre 0 et 3% FIMA, à 625°C pour des taux entre 3 et 6% FIMA, et dès 600°C pour des taux de combustion plus élevés.

La température et le taux de combustion influencent le potentiel d'oxygène, ce qui suggère que la ROG est déclenchée à partir d'un certain seuil de potentiel d'oxygène.

I.5.1.2.4. Taux de fission

Outre le lien entre la production de produit de fission et le potentiel d'oxygène, au-delà de 10 %FIMA il n'y a pas de tendance claire et prévisible du taux de fission sur la sévérité et en particulier sur la pénétration maximum de l'attaque dans la gaine [56], [60], [61].

I.5.2. Le Joint Oxyde-Gaine

Le second phénomène susceptible d'être observé au niveau du jeu pastille-gaine d'un combustible RNR est la condensation de produits de fission volatils, connue sous le nom de Joint Oxyde-Gaine (JOG). Contrairement à la ROG, le JOG a été identifié seulement au début des années 1990 [66], et a fait l'objet de beaucoup moins d'études décrites dans la littérature [24], [29], [31], [33], [43], [66], [67]. Ce phénomène résulte de la migration du molybdène vers l'interface en lien direct avec le potentiel en oxygène. En dessous d'un certain seuil de potentiel d'oxygène, le molybdène sous forme métallique reste immobile du fait de sa faible volatilité. Au-dessus de ce seuil, l'oxydation produit des composés plus mobiles, notamment des molybdates qui se condensent à l'interface pastille-gaine. Ce mécanisme permet d'expliquer l'existence d'un seuil empirique d'apparition du JOG, observé autour de 7 %FIMA pour des régimes thermiques élevés ($> 400 \text{ W/m}$). En effet, l'augmentation conjointe du taux de fission et de la température conduit à une élévation du potentiel d'oxygène dans le combustible, favorisant l'oxydation du molybdène en espèces plus mobiles, capables de migrer et de se condenser à l'interface pastille-gaine [66].

Le JOG est généralement considéré comme principalement constitué de molybdate de césium, ce qui impacte significativement le transfert thermique au niveau du jeu pastille-gaine. En effet, le Cs_2MoO_4 présente une conductivité thermique comprise entre 0,3 et 0,5 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour des températures allant de 875 à 1025 K [68] et donc inférieure à celle du combustible. Ainsi, si le jeu se remplit de JOG entre la pastille et la gaine, le transfert thermique devient moins efficace. En revanche, si le JOG remplace un jeu initialement rempli d'hélium et de gaz de fission, il peut améliorer le transfert [13].

Vis-à-vis de la ROG, il est difficile d'évaluer si l'apparition du JOG aggrave ou atténue la corrosion de la gaine. La ROG se produit bien avant la migration du molybdène sous forme de molybdate à l'interface au cours de l'irradiation. Cette migration pourrait augmenter le potentiel d'oxygène et les phases condensées de JOG pourraient interagir avec la gaine. Cependant, le JOG pourrait également servir de tampon chimique ou de couche protectrice. En outre, en raison de sa viscosité, le JOG tend à servir de tampon mécanique, réduisant les contraintes appliquées sur la gaine [13].

I.6. Description du JOG et de la ROG dans l'Outil de Calcul Scientifique GERMINAL

I.6.1. L'outil de calcul scientifique

GERMINAL [5] est un outil de calcul scientifique (OCS) intégré dans la plateforme de simulation PLEIADES [69] développé par le CEA.

GERMINAL est un code de performance combustible RNR-Na qui contient plusieurs modèles phénoménologiques et multi-physiques permettant de simuler le comportement en irradiation des éléments d'une aiguille. Une première version a été développée dans les années 80 en parallèle des premiers examens post-irradiatoires effectués sur des aiguilles Phénix. Elle a ensuite été remplacée par une deuxième version GERMINAL V2 [5] mise en service en 2013, puis une nouvelle version du code, GERMINAL V3 [70], est mise en production depuis fin 2024.

La géométrie cylindrique de l'aiguille et des pastilles d'oxydes qu'elle contient permet de simplifier le schéma de calcul. L'axisymétrie autorise la division de l'aiguille en plusieurs tranches axiales, afin de décrire le comportement moyen des éléments combustibles sur une certaine hauteur et de simuler celui d'aiguilles hétérogènes. Dans ce cas, il est possible d'affiner la discrétisation axiale. Chaque tranche est maillée radialement pour calculer les grandeurs locales, telles que les champs de température, de contrainte et de déformation, ainsi que les redistributions chimiques (oxygène, actinides, produits de fission). On parle alors d'une simplification de type 1D multi-tranche ou 1D $\frac{1}{2}$ pour ce type de modélisation.

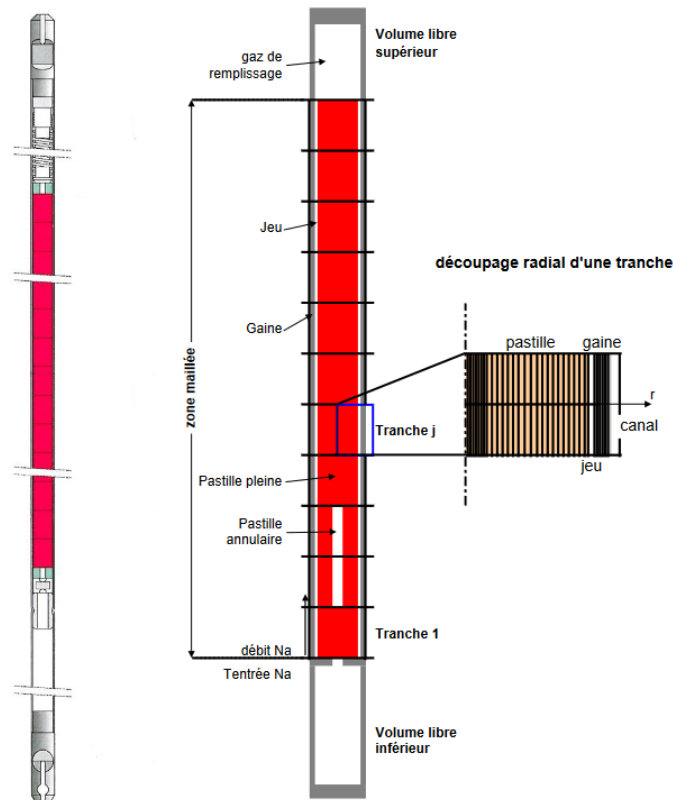


Figure I-12 Maillage axial et radial d'une aiguille RNR tel qu'implémenté dans le code GERMINAL [5].

GERMINAL va effectuer un schéma de calcul résolu par séquence de pas de temps en couplant différents modèles physiques pour prendre en compte les divers phénomènes qui interdépendants.

I.6.2. Description actuelle de la formation du JOG et de la ROG – modèles de référence

La description actuelle du JOG dans GERMINAL a pour principal objectif d'évaluer son effet sur l'évolution du transfert de chaleur dans le jeu pastille-gaine. Le code ne fournit qu'une description dimensionnelle globale (le volume de JOG formé) en assimilant ce matériau à la Cs_2MoO_4 avec sa densité.

Le volume de JOG formé repose sur deux hypothèses :

- Il y a corrélation entre la production des produits de fission volatils et celle du césium,
- Il y a corrélation entre le relâchement des produits de fission volatils et celui des gaz de fission au-delà d'un seuil empirique de 7 %FIMA. En dessous de ce seuil, on considère que les produits de fission volatils sont retenus dans le combustible.

Connaissant la quantité de produits de fission volatils relâchés dans le jeu pastille-gaine, le volume de JOG est calculé à partir d'un volume molaire moyen estimé équivalent à celui de la phase considérée comme majoritaire Cs_2MoO_4 .

Les résultats des examens post-irradiatoires ne permettent pas de confirmer l'hypothèse d'un seuil autour de 7 %FIMA. En effet, la présence de produits de fission volatils

à l'interface pastille-gaine est observée dès de faibles taux de fission, ce qui suggère l'existence d'un environnement corrosif antérieur à l'atteinte de ce seuil, environnement favorable à la formation de la ROG, mais insuffisant pour conduire à la formation de JOG, car le molybdène reste à ce stade encore fixé sous forme métallique dans le combustible.

Quant à la ROG, l'évolution de son épaisseur est généralement considérée comme proportionnelle au taux de combustion moyen de l'aiguille ainsi qu'à la déformation diamétrale maximale de la gaine à la tranche axiale considérée, grandeur fournie par un modèle mécanique dans GERMINAL [5]. Toutefois, il n'est pas pris en compte un éventuel impact rétroactif de l'épaisseur de la corrosion sur les autres modèles.

Les modèles actuels du JOG et de la ROG, nommés modèles de référence, reposent sur des simplifications importantes en termes de migration des produits de fission, de composition chimique et de rétroactions sur le comportement du combustible. Une approche thermochimique est susceptible de produire une description beaucoup plus fine et précise des phénomènes qui peuvent se produire à l'interface pastille-gaine.

I.6.3. Thermochimie dans GERMINAL

I.6.3.1. Couplage OpenCalphad

Afin d'améliorer la description de l'évolution des phases de produits de fission dans l'élément combustible, GERMINAL intègre l'outil OpenCalphad [71]. Basé sur la méthode CALPHAD, cet outil calcule l'équilibre thermodynamique d'un système multiconstitué et multiphasé par minimisation globale de l'enthalpie libre de Gibbs du système, pour des conditions thermodynamiques données (T , P , $\{n_i\}$, ΔG_{O_2}). Il est possible ainsi de déterminer la nature des phases stables dans les conditions du calcul, ainsi que les fractions et compositions de ces phases. Les calculs CALPHAD sont à même d'offrir des prédictions précises sur les espèces chimiques formées, par exemple, en fonction des variations du potentiel d'oxygène et de la température. Ces estimations sont réévaluées de manière itérative, à chaque pas de temps de la boucle de résolution.

I.6.3.2. La base de données TAF-ID

L'avantage d'OpenCalphad est sa compatibilité avec la base de données *Thermodynamics of Advanced Fuels – International Database* (TAF-ID) [6]. Cette base de données est issue d'un projet international coordonné par l'OCDE/AEN depuis 2013 qui a pour but de regrouper les descriptions thermodynamiques des systèmes chimiques d'intérêt pour les matériaux nucléaires. La TAF-ID repose non seulement sur la méthode CALPHAD, mais incorpore également le modèle de sous-réseaux CEF (Compound Energy Formalism) [72] qui permet de décrire les interactions ioniques au sein des oxydes mixtes et des phases liquides. Elle contient un nombre important de systèmes liés aux matériaux nucléaires civils, à savoir ceux correspondant à plusieurs types de combustibles (oxydes, métalliques, carbures et nitrures), aux produits issus de l'irradiation (produits de fission et actinides mineurs), aux matériaux de gainage, aux matériaux de structures ainsi qu'aux matériaux constitutifs de la cuve.

I.6.4. Description thermochimique du JOG – Modèle avancé

Le modèle avancé pour la description du JOG dans GERMINAL fait appel à la thermochimie, en utilisant OpenCalphad et la base de données TAF-ID. Ce modèle a fait l'objet d'une publication par *Samuelsson et al.* [73].

La Figure I-13 schématise le principe de calcul du modèle avancé : les modèles de neutronique, de thermique, de relâchement des gaz de fission et de gonflement, ainsi que le rapport O/M et la migration radiale de l'oxygène fournissent les données d'entrée du calcul thermodynamique, à savoir l'inventaire en éléments chimiques, la température, la pression interne dans l'aiguille et le potentiel d'oxygène, nécessaires pour déterminer l'équilibre à chaque un nœud du maillage radial.

Il est alors possible de déterminer l'inventaire des constituants présents dans le jeu pastille-gaine, à partir des hypothèses de migration de certaines espèces de la pastille vers le jeu pastille-gaine sous forme de phases gazeuses et/ou liquides. Il est ensuite possible de prédire les phases constitutives du JOG sur la base du calcul thermodynamique.

Pour le calcul de la composition chimique de la couche de phases de ROG, l'approche envisagée consiste à ajouter à l'inventaire d'entrée, les éléments constitutifs de la gaine, à savoir Fe, Cr et Ni, en excès.

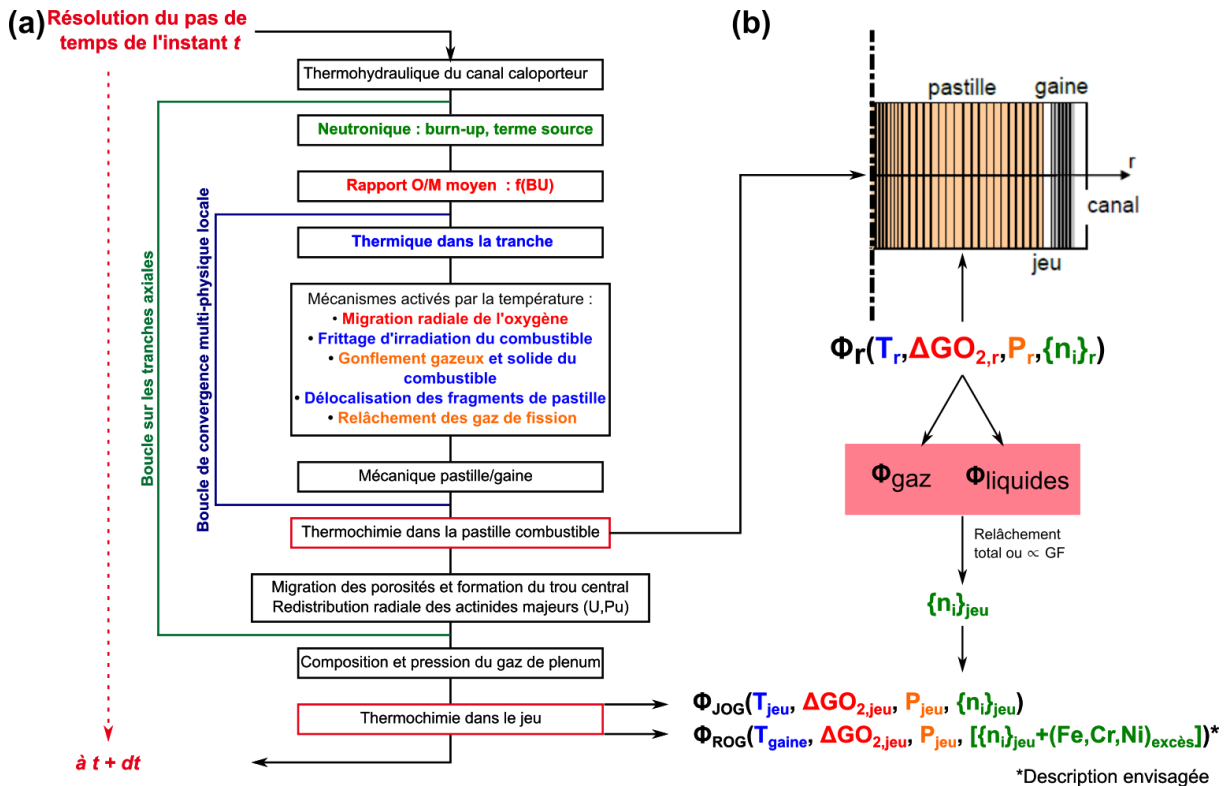


Figure I-13 (a) Boucle de résolution par pas de temps des différents modèles couplés simulant le comportement du combustible sous irradiation dans le code GERMINAL. (b) Schéma détaillé du modèle avancé du JOG, ainsi que de l'approche envisagée dans un second temps pour la ROG.

Concernant la migration des produits de fission depuis leur lieu de formation dans la pastille jusqu'au jeu pastille-gaine, on considère quatre cas possibles [41] :

- Cas « gf » : seuls les produits de fission sous forme gazeuse migrent à un taux de relâchement identique à celui des gaz de fission.
- Cas « glf » : en plus des phases gazeuses, les produits de fission sous forme liquide migrent également dans le jeu pastille-gaine, toujours au prorata du taux de relâchement des gaz de fission.
- Cas « gt » : Les phases gazeuses formées dans la pastille migrent en totalité dans le jeu pastille-gaine.
- Cas « glt » : Les phases gazeuses et liquides de produits de fission migrent en totalité dans le jeu pastille-gaine.

L'introduction de la thermochimie dans GERMINAL permet une modélisation du JOG plus détaillée que le modèle de référence, en fournissant des informations quantitatives des matériaux présents à l'interface, tenant compte notamment des volumes molaires des différentes phases prédites, permettant ainsi de déterminer une conductivité thermique plus précise du JOG. Par ailleurs, cette approche complète les examens post-irradiatoires et améliore la compréhension des mécanismes à l'interface.

La validation de cette approche est elle aussi nécessairement plus complexe. Elle requiert des caractérisations qui doivent être à la fois plus fines et plus représentatives de la cote examinée, donc plus exhaustives. D'un côté, l'OCS simplifie la tranche axiale à une seule dimension d'espace, et de l'autre, les caractérisations expérimentales, limitées à des zones localisées, ne reflètent pas forcément la composition moyenne de toute la cote examinée, l'interface pouvant y être très hétérogène chimiquement. En effet, comme nous l'avons décrit précédemment, une grande variété de phénomènes peuvent se dérouler dans le combustible et à l'interface pastille-gaine avec des variations par azimuth, par rayon et au fil de l'irradiation. Cela conduit localement à des variations de composition et de quantité de matière pouvant être particulièrement importantes, étant donné la multitude de mécanismes en amont et de paramètres influençant ce qui résulte à l'interface.

La complexité est également exacerbée par l'écart entre les conditions simulées lors du fonctionnement en réacteur et celles des examens post-irradiatoires. D'une part, les caractérisations sont réalisées à froid, après un refroidissement dont la cinétique n'est ni contrôlée ni mesurable, ce qui peut entraîner la formation de phases métastables. D'autre part, les analyses sont menées plusieurs dizaines d'années après l'irradiation, alors que les produits de fission subissent une décroissance radioactive dont la cinétique diffère fortement entre les conditions irradiatoires (périodes courtes à haute température) et post-irradiatoires (périodes longues à basse température).

I.7. Les objectifs de la thèse

Les informations présentées dans ce 1^{er} chapitre ont permis d'établir un état des connaissances assez complet sur le contexte général de la thèse et sur la problématique qui en constitue le sujet, c'est-à-dire la caractérisation et la modélisation des phases de JOG et de ROG qui se développent à l'interface entre la pastille et la gaine de combustibles RNR-Na au cours de l'irradiation. Par rapport à ce sujet, il ressort que la grande majorité des résultats

disponibles dans la littérature sur la caractérisation de ces phases ont été acquis entre les années 1970 et 1990 et qu'ils concernent des matériaux et des conditions d'irradiation très différents et peu documentés dans certains cas. Ces résultats constituent aujourd'hui une base de données insuffisamment robuste pour valider les outils de calculs scientifiques développés dans ce domaine et en l'occurrence pour la validation de GERMINAL. Sur la base de ces observations, deux axes de travail ont été définis pour la thèse :

1. Acquérir de nouvelles données expérimentales sur la composition des phases de JOG et de ROG présentes en quantité significative sur des échantillons de combustibles RNR irradiés dans des conditions bien définies,
2. Exploiter ces données pour consolider le schéma avancé JOG-ROG de l'OCS GERMINAL.

Concernant le 1^{er} point, l'objectif est de mettre à profit les possibilités offertes par les techniques de caractérisation développées ces dernières années au LECA-STAR pour déterminer la composition des phases de JOG et de ROG sur quelques échantillons. Les techniques utilisées comprennent la microscopie optique, la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie électronique en transmission (MET), l'analyse par microsonde électronique (EPMA) et la spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS). Compte tenu de la nature très particulière des phases examinées, des optimisations spécifiques ont été nécessaires pour chacune de ces techniques, mais aussi pour les étapes de préparation des échantillons. Des méthodes de traitement des données ont dû également être développées au moyen d'outils actuels de programmation (Python).

Concernant le 2^e point, l'objectif est de pouvoir, à terme, valider le modèle avancé du JOG qui est déjà intégré dans GERMINAL ainsi que le modèle qui est envisagé pour la ROG à partir des données issues des EPI. Après une comparaison initiale des résultats d'examens et des inventaires estimés à partir des hypothèses de migration des produits de fission, deux méthodologies peuvent être mises en œuvre. Dans le cas où l'inventaire est compatible avec les résultats expérimentaux, la validation du modèle thermochimique peut être menée à travers les résultats du schéma avancé du JOG, à chaque pas de temps du calcul. À l'inverse, lorsque des écarts trop importants sont observés, la comparaison est réalisée en mode autonome, en s'appuyant sur des calculs thermodynamiques basés sur la méthode CALPHAD et sur des inventaires correspondants aux résultats d'examens. Dans ce cas, des études paramétriques sont alors mises en œuvre afin d'ajuster les variables d'entrée qui permettent d'atteindre des équilibres de phases cohérents avec les données expérimentales acquises. Par ailleurs, la confrontation des résultats de calculs avec les résultats d'examens constitue un apport essentiel pour orienter les évolutions de la base de données thermodynamiques TAF-ID nécessaires à l'amélioration de la représentativité des prédictions CALPHAD intégrées dans GERMINAL.

Chapitre 2 – Données de fabrication et d’irradiation sur les échantillons de combustibles étudiés

Les informations données dans ce 2^e chapitre permettent de définir les principales caractéristiques des deux échantillons examinés dans le cadre de la thèse et de préciser les arguments qui ont conduit à leur sélection pour cette étude ciblée sur le JOG et la ROG des combustibles RNR-Na.

II.1. Choix de l’aiguille combustible irradiée

L’objectif du travail expérimental de cette thèse est de caractériser les matériaux formés à l’interface entre la pastille et la gaine de combustibles RNR-Na. Il est donc essentiel de choisir une aiguille ayant subi des conditions d’irradiation permettant la formation d’une quantité suffisante de JOG et de ROG.

L’aiguille choisie est issue d’une expérience d’irradiation, NESTOR 3, réalisée dans le réacteur Phénix au cours des années 1980. Cette expérience visait à étudier le comportement de combustibles irradiés à fort taux de combustion dans un réacteur de type RNR-Na. Elle visait à obtenir également des informations sur le comportement des matériaux de gainage et de structure soumis à des températures élevées au cours de l’irradiation. En dépit de quelques problèmes techniques, cette expérience a permis d’atteindre au final un taux de fission de 13,6 %FIMA et une température nominale de gaine de 650°C. Les examens post-irradiatoires réalisés sur des objets de l’expérience NESTOR 3 sont documentés dans plusieurs notes internes au CEA et dans des rapports liés à des projets européens tels que ESNII+ [74], [75], et INSPYRE [76]. Ils sont également mentionnés dans différentes publications [77], [78] et thèses [79], [80].

Ces travaux ont permis de mettre en évidence expérimentalement que les conditions d’irradiation lors de l’expérience NESTOR 3 (durée d’irradiation, fort taux de combustion et régime thermique élevé) avaient conduit à la formation à la fois de JOG et de produits de corrosion à l’interface pastille-gaine en quantité substantielle dans plusieurs aiguilles. L’une de ces aiguilles (110), pour laquelle tout un ensemble de données ont déjà été acquises sur la partie combustible principalement, s’est avérée être un choix judicieux pour cette étude.

Ainsi, le travail expérimental entrepris dans le cadre de la thèse s’est donc focalisé sur deux échantillons prélevés à deux cotes distinctes de cette aiguille 110 irradiée lors de l’expérience NESTOR 3. Le fait d’avoir limité à deux le nombre d’échantillons examinés s’explique par les délais nécessaires à la réalisation des examens dans un laboratoire de haute activité et par le choix de mettre en œuvre un grand nombre de techniques pour caractériser

un même échantillon au détriment du nombre d'échantillons étudiés. Les caractéristiques des échantillons sélectionnés sont données dans la section II.4.

II.2. Caractéristiques de l'aiguille avant irradiation

Les principales caractéristiques de fabrication de l'aiguille étudiée sont données dans la Figure II-1. L'aiguille est de configuration homogène axiale (cf. Figure I-3 (b)) avec, dans sa partie centrale, une colonne fissile (en rouge - Figure II-1 (a)) positionnée au-dessus d'une colonne fertile (en jaune - Figure II-1 (a)). Des volumes d'expansion sont réservés en parties supérieure et inférieure de l'aiguille pour le recueil des gaz de fission produits au cours de l'irradiation.

La colonne fissile d'une longueur de 850 mm, est constituée d'un empilement de pastilles cylindriques pleines d'oxyde mixte d'uranium et de plutonium. Ces pastilles (Figure II-1 (b)) ont un diamètre de l'ordre de 5,43 mm et une hauteur de 11,77 mm. Le rapport O/M initial est de 1,975. Ce point est intéressant à souligner, car selon les travaux de Lawrence [58], cette valeur correspond à une sous-stœchiométrie pour laquelle le développement de la ROG est enclenché entre 500°C et 550°C (I.5.1.2.3). La teneur initiale en plutonium ($Pu/(U+Pu)$) dans le combustible est de 22,5 %.

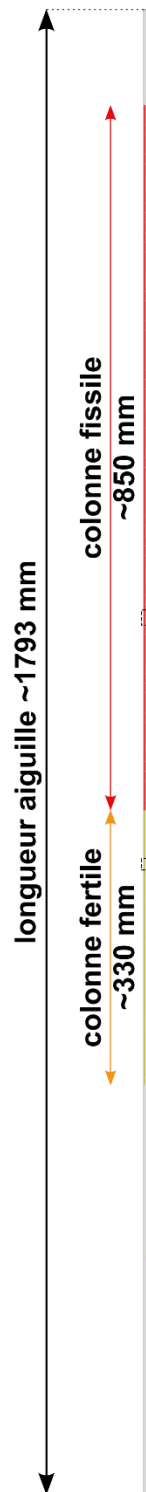
La colonne fertile d'une longueur de 330 mm est constituée d'un empilement de pastilles d'oxyde d'uranium avec un rapport O/M de 1,999. Ces pastilles annulaires (Figure II-1 (c)) sont percées d'un trou central d'un diamètre de 1,5 mm.

La gaine est en acier inoxydable austénitique écroui de nuance 15-15 Ti. La gaine a une épaisseur radiale de 450 μ m. Sa composition est indiquée dans le Tableau II-1.

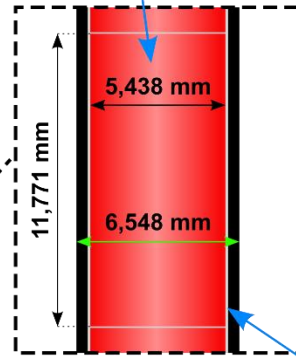
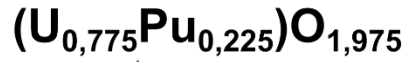
Le jeu initial de 105 μ m (Figure II-1 (b)) entre la pastille et la gaine est rempli d'un mélange d'hélium, de diazote et de dioxygène (95% He ; 4% N₂ ; 1% O₂) à une pression de 1,01 bar. L'aiguille est scellée de manière hermétique à ses deux extrémités, faisant de la gaine la première barrière de confinement.

L'aiguille a été introduite au sein d'un assemblage de 217 aiguilles disposées dans un tube hexagonal compact, au niveau de la première couronne autour de l'aiguille centrale. Sa position la place donc parmi les aiguilles de l'assemblage ayant subi le flux neutronique et les températures les plus élevés durant l'irradiation.

(a) aiguille combustible

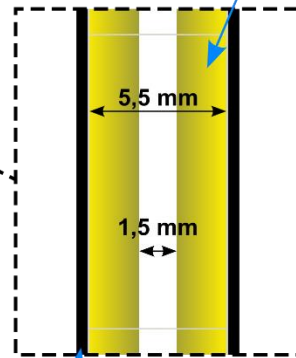
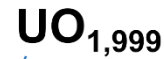


(b) pastille combustible (pleine)



jeu pastille-gaine
 $e_r = 0,105$ mm

(c) pastille fertile (annulaire)



(d) gaine

$e_r = 0,450$ mm
acier austénitique
15-15 Ti écroui

Figure II-1 (a) Schéma de l'aiguille combustible NESTOR 3 : longueur totale de l'aiguille, longueurs et positionnement de la colonne fissile (rouge) et de la colonne fertile (jaune). (b) Schéma d'une pastille combustible : hauteur et diamètre de la pastille, diamètre externe de la gaine, épaisseur radiale du jeu pastille-gaine et stœchiométrie de la pastille combustible. (c) Schéma d'une pastille fertile annulaire : diamètre de la pastille, diamètre du trou central et stœchiométrie de la pastille fertile. (d) Épaisseur radiale et type d'acier de la gaine.

Tableau II-1 Composition massiques (wt%) de la gaine en acier 15-15 Ti écroui [81].

Cr	Ni	Mn	Mo	Si	Ti	C	V	Cu	S	Al	N	P	B	W
15,95	15,4	1,49	1,2	0,52	0,44	0,1	0,036	0,026	0,004	0,023	0,009	<0,01	<0,01	<0,005

II.3. Conditions d'irradiation

L'aiguille étudiée a été irradiée dans le cœur interne du réacteur Phénix à Marcoule entre le 24 juillet 1984 et le 31 janvier 1988 dans le cadre de l'expérience NESTOR 3. Lors de cette irradiation, le réacteur a fonctionné pendant 758 JEPP²¹, dont 217 jours à une puissance réduite de 2/3 par rapport à la valeur nominale. Au final, le taux de fission a atteint 13,6 %FIMA (calculs GERMINAL) et la dose maximale a été de l'ordre de 110 dpa NRT Fe²² (calculs ERANOS).

La Figure II-2 illustre l'historique de puissance linéique²³ et l'évolution du taux de fission au niveau du plan de flux maximal²⁴ de l'aiguille au cours de son irradiation dans le réacteur. Le profil de puissance, simplifié et normalisé, présente une montée rapide suivie de plusieurs paliers d'irradiation quasi stationnaires (15), séparés par des chutes de puissance.

La puissance du réacteur est contrôlée par six barres de commande plongeant dans le cœur. Ces barres sont constituées d'assemblages absorbants composés de sept aiguilles contenant des pastilles de carbure de bore empilées.

Les arrêts répétés permettent notamment de déplacer les assemblages au sein du cœur du réacteur afin de compenser l'usure du combustible. Ces déplacements sont optimisés à l'aide d'un code de gestion du cœur [82]. Par exemple, lors de l'expérience NESTOR 3, l'assemblage a été déplacé trois fois dans le cœur au cours de son séjour du réacteur Phénix.

L'historique de la puissance linéique de l'aiguille est utilisé comme donnée d'entrée pour les calculs GERMINAL, permettant ainsi de simuler l'irradiation de l'aiguille et d'accéder à l'évolution du taux de fission (courbe noire - Figure II-2). Cette donnée est obtenue grâce à des calculs neutroniques intégrant l'équation de Boltzmann, réalisés à l'échelle de l'assemblage ou du cœur du réacteur [69].

²¹ Jours Equivalents Pleine Puissance : Nombre de jour correspondant à une puissance nominale du réacteur. Une journée à 2/3 de la puissance nominale correspond alors à 2/3 de 1 JEPP.

²² Déplacements par atome selon le modèle de Norgett–Robinson–Torrens, calculés pour le fer.

²³ Puissance thermique générée par unité de longueur

²⁴ Plan axial où le flux neutronique de l'aiguille est maximal pendant l'irradiation, entraînant ainsi le taux de fission local le plus élevé.

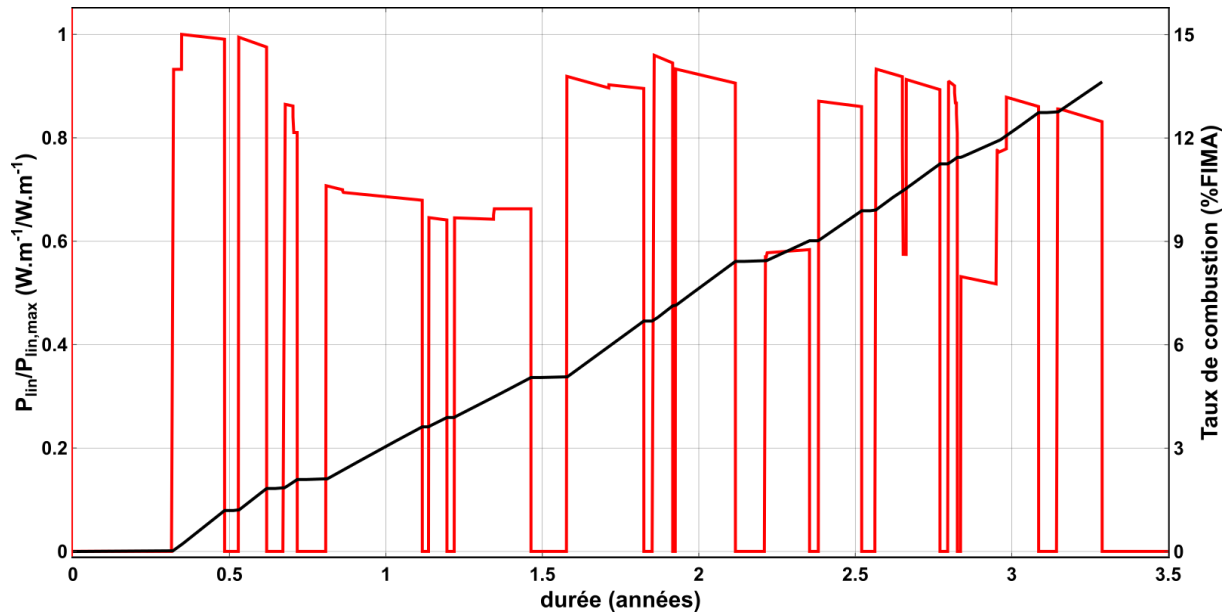


Figure II-2 Évolution de la puissance linéique normalisée (courbe rouge) et du taux de combustion local (courbe noire) calculé avec GERMINAL au plan de flux maximal de l'aiguille lors du séjour en réacteur.

II.4. Cotes axiales étudiées

La Figure II-3 présente les profils d'évolution axiale de plusieurs paramètres qui ont été soit mesurés (activité en ^{137}Cs) soit estimés par des codes de calculs (taux de fission, épaisseur de JOG et de corrosion interne, température de la paroi interne de la gaine) pour l'aiguille considérée. Sur cette figure ont été repérées les cotes de prélèvement des deux échantillons sélectionnés pour cette étude :

- Le 1^{er} échantillon, MA04²⁵, a été prélevé au niveau du plan de flux maximal (PFM), à la cote de 1191 mm/bas d'aiguille (376 mm/bas de colonne fissile)²⁶, où le taux de fission atteint est le plus élevé (13,6 %FIMA) et où l'épaisseur de JOG estimée est également la plus élevée (~30 μm).
- Le 2^e échantillon, MA07, a été prélevé dans la partie supérieure en haut de la colonne fissile (HCF), à la cote de 1400 mm/bas de l'aiguille (585 mm/bas de colonne fissile), où le taux de fission est de 11,9 %FIMA, où la corrosion interne est estimée être la plus forte (~ 60 μm) et où un pic en ^{137}Cs a été détecté en spectrométrie gamma.

Le choix de ces échantillons a permis ainsi d'entreprendre un travail de caractérisation sur les phases qui se sont formées en quantité significative à l'interface pastille-gaine d'un même matériau combustible, irradié au cours d'une même expérience, mais dans des proportions assez différentes en fonction de leurs cotes respectives de prélèvement sur l'aiguille. A partir de ces deux échantillons, il a ainsi été possible d'accéder à des informations

²⁵ MA : tronçon d'aiguille destinée à des examens de microanalyse

²⁶ Référentiel axial différent entre expérimentateur et modélisateur

sur les conditions de formation du JOG et de la ROG en lien avec l'évolution du taux de fission et des paramètres physico-chimiques associés au long de l'aiguille, mais aussi avec les possibilités de migration axiale des produits de fission au cours de l'irradiation. Il est important de noter à cet égard que les versions actuelles de GERMINAL, ne prennent pas en compte ce phénomène qui se manifeste clairement sur cette aiguille dans la distribution axiale du ^{137}Cs , celle-ci ne suivant pas l'évolution du taux de fission local (Figure II-3).

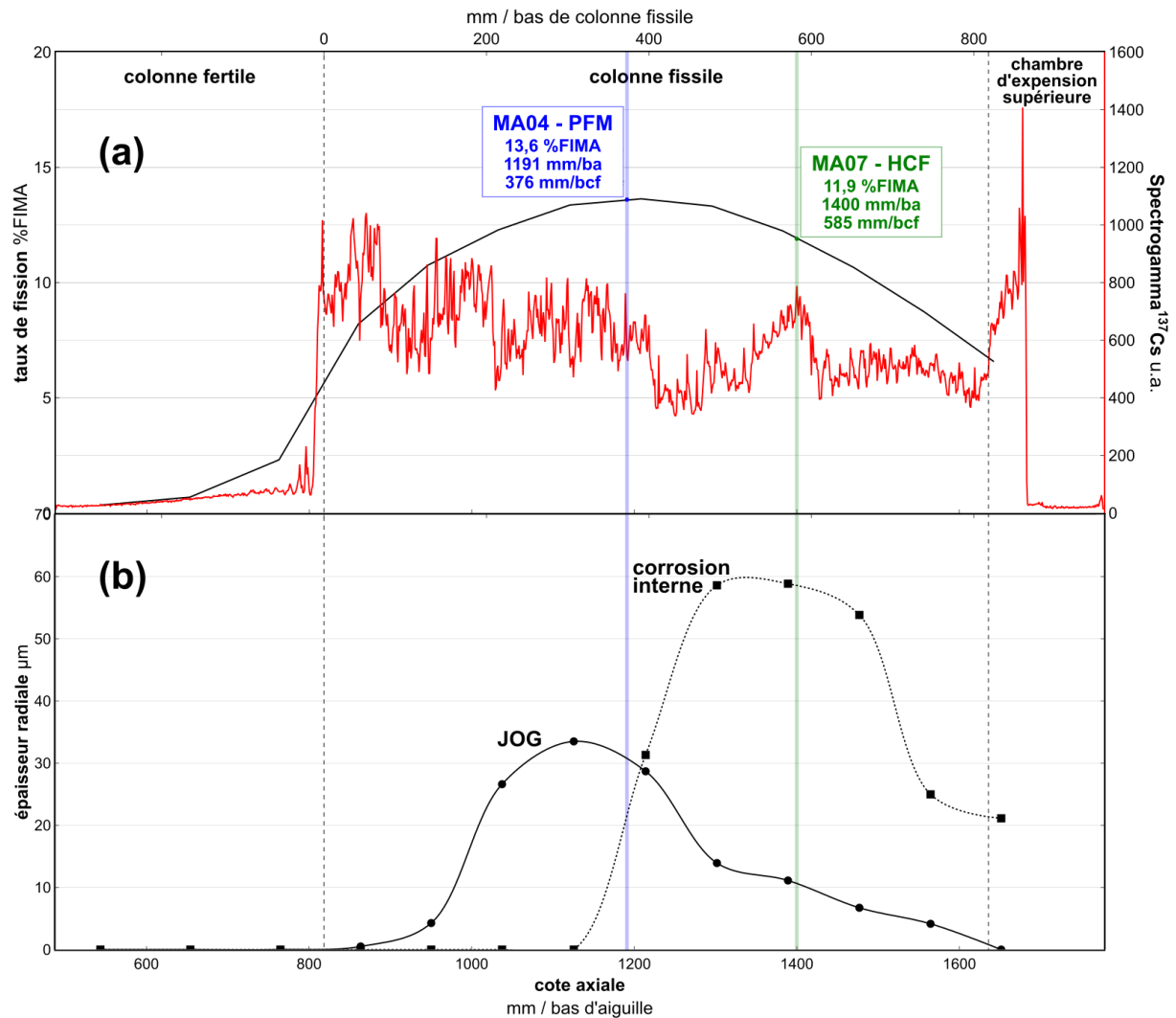


Figure II-3 Positionnement des cotes de prélèvement des échantillons MA04 (bleu) et MA07 (vert) par rapport aux profils axiaux (a) des taux de fission local en fin d'irradiation (courbe noire) calculés par GERMINAL V2 et de l'activité en ^{137}Cs mesurée par spectromètre gamma sur l'aiguille irradiée (courbe rouge), (b) des épaisseurs radiales du JOG (courbe continue) et de la corrosion interne de la gaine (courbe pointillée) estimées à partir des modèles de référence (cf. I.6.2) de GERMINAL V2.

Concernant d'abord la température en périphérie du combustible (Figure II-4 (a)), on constate que les valeurs augmentent rapidement durant les deux premiers paliers, jusqu'à une valeur de 1000 K environ, et qu'elles ne varient ensuite que légèrement autour de cette valeur jusqu'à la fin du 6^e palier. Il est intéressant de noter en effet qu'on n'observe pas de diminution marquée de la température pendant cette période malgré une diminution aux deux tiers de la puissance nominale (Figure II-2). Lors du 7^e montée en puissance, on observe une forte augmentation de la température en périphérie du combustible qui atteint 1220 K pour MA04 au 8^e palier et environ 1280 K pour MA07 au 9^e. Ces maxima sont suivis d'une chute

drastique de la température qui se stabilise aux environs de 900K jusqu'à la fin de l'irradiation, avec une légère augmentation cependant en fin de vie pour MA04.

En ce qui concerne ensuite la paroi interne de la gaine (Figure II-4 (a)), il apparaît que la température demeure à peu près constante tout au long de l'irradiation. Ce comportement s'explique par la conductivité thermique élevée de l'acier en comparaison à celle du combustible, du JOG ou d'un jeu gazeux, et par l'écoulement continu du caloporteur sodium qui assure une extraction de chaleur efficace. Sur l'ensemble de l'irradiation, les températures moyennes au niveau de la paroi interne de la gaine sont de l'ordre de 820 K pour MA04 et de 870 K pour MA07.

Si l'on analyse maintenant les estimations sur l'épaisseur du JOG (Figure II-4 b), il ressort que les valeurs atteignent au final 29 μm pour MA04 et 11 μm pour MA07. Les épaisseurs de corrosion interne sont nettement plus élevées, avec 31 μm pour MA04 et 59 μm pour MA07 en fin d'irradiation. Il est important de souligner à ce propos que l'apparition du JOG dans le modèle de référence de GERMINAL se produit lorsque le taux de fission atteint 7 %FIMA, ce qui correspond ici au 8^e palier (Figure II-2). Le développement de la corrosion interne se produit quant à lui beaucoup plus tôt selon les calculs GERMINAL, dès la première montée en puissance pour les deux cotes étudiées.

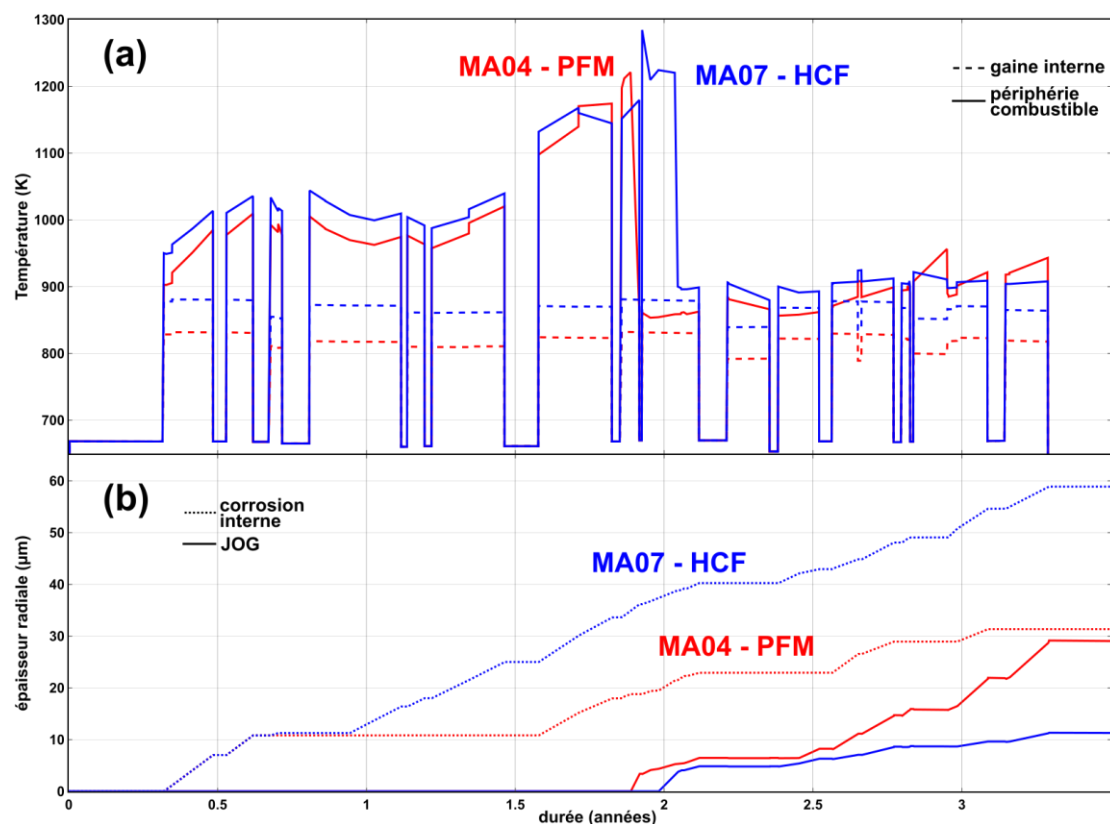


Figure II-4 (a) Évolution des températures en surface du combustible (courbes en trait plein) et en paroi interne de la gaine (courbes en tirets). (b) Évolution des épaisseurs du JOG (courbes en trait plein) et de la corrosion interne (courbes en pointillés) à partir des modèles de référence (cf. I.6.2) : résultats issus de calculs GERMINAL aux mailles axiales correspondant aux prélèvements MA04 (courbes rouges) et MA07 (courbes bleues).

Chapitre 3 – Développements méthodologiques et résultats de caractérisation des phases de JOG et ROG

Dans ce 3^e chapitre, nous présentons les travaux expérimentaux qui ont été menés dans le cadre de la thèse. Dans une 1^e partie, nous décrivons l'environnement de travail particulier dans lequel ces travaux ont été effectués, c'est-à-dire dans une installation nucléaire de base conçue spécialement pour l'examen de combustibles nucléaires irradiés.

Dans les deux parties suivantes, les travaux réalisés respectivement sur les tronçons MA04 et MA07, puis sur des micro-prélèvements de zones particulières sélectionnées sur ces deux tronçons sont décrits. Dans chaque partie, nous explicitons les développements et les optimisations méthodologiques qui ont été accomplis pour tirer profit au mieux des techniques d'analyse utilisées avant de présenter les résultats obtenus sur les deux échantillons étudiés.

Enfin dans la dernière partie, nous proposons une interprétation synthétique des résultats obtenus par les différentes techniques mises en œuvre dans ce travail afin d'en tirer des informations sur l'origine des éléments présents à l'interface pastille-gaine des deux échantillons étudiés et sur la spéciation probable de ces éléments en lien avec les données thermodynamiques disponibles dans la littérature.

Dans ce chapitre, une distinction générique est faite entre les phases associées au JOG et les phases issues de la ROG présentes au niveau de l'interface. Les premières, désignées comme phases de JOG, sont constituées uniquement de produits de fission issus du combustible, avec ou sans oxygène, alors que les secondes, désignées comme phases de ROG, contiennent en plus des éléments issus de la gaine, tels que le fer, le nickel et/ou le chrome.

III.1. Environnement de travail

Les travaux de caractérisation menés dans le cadre de cette thèse ont tous été réalisés au LECA-STAR, une Installation Nucléaire de Base (INB 55), implantée sur le centre de Cadarache. La qualification d'INB est définie par l'Autorité de Sûreté Nucléaire et de Radioprotection (ASNR) comme une « installation soumise, de par sa nature ou en raison de la quantité ou de l'activité des substances radioactives qu'elle contient, à la loi du 13 juin 2006 (dite Loi TSN) et à l'arrêté du 7 février 2012. Ces installations doivent être autorisées par décret pris après enquête publique et avis de l'ASNR. Leur conception, construction, exploitation (en fonctionnement et à l'arrêt) et démantèlement sont réglementés » [83].

L'INB 55 se compose de deux bâtiments équipés principalement pour la manipulation de combustibles irradiés (Figure III-1) :

- Le Laboratoire d'Examen des Combustibles Actifs (LECA), mis en service en 1964, est équipé de divers dispositifs installés en cellules blindées, notamment pour la refabrication et l'instrumentation de crayons combustibles, les examens non destructifs sur les aiguilles de type RNR et les crayons expérimentaux, et les expériences de traitement thermique sur combustibles irradiés. Il comprend également une chaîne de métallographie et un laboratoire de microanalyse réunis au sein du Laboratoire de Caractérisation et d'étude des Propriétés des Combustibles (LCPC) dans lequel la partie expérimentale de ce travail de thèse a été accomplie.
- La Station de Traitement, d'Assainissement et de Reconditionnement (STAR), mise en service en 1994, est conçue pour le traitement et le conditionnement des combustibles usés, les examens non destructifs sur les crayons de type REP, les opérations de prélèvement et de mesure des gaz et enfin des expériences relatives à la simulation des accidents graves.

Cet ensemble d'équipements constitue un panel de moyens de caractérisation très complet pour les études sur les combustibles irradiés, à des échelles allant de quelques mètres (crayons, aiguilles) à quelques nanomètres (micro-prélèvements).

Compte tenu des risques liés à la manipulation de substances radioactives, les conditions de travail en INB sont contrôlées rigoureusement afin de protéger les opérateurs vis-à-vis des risques de contamination et d'irradiation. Pour cela, les échantillons de combustibles irradiés sont manipulés dans des cellules blindées au moyen de télémanipulateurs et ils sont examinés dans des équipements nucléarisés. En outre, pour prévenir tout risque de criticité, la quantité de matière fissile présente dans chaque cellule est comptabilisée pour veiller à ce qu'elle n'excède pas une limite réglementaire.

Par conséquent, les expérimentations sur matériaux irradiés nécessitent une charge administrative plus importante que dans un laboratoire classique. Cela requiert aussi un personnel plus nombreux et qualifié pour le transport, le stockage, la manipulation et le contrôle, ce qui complexifie et rallonge la durée des opérations.

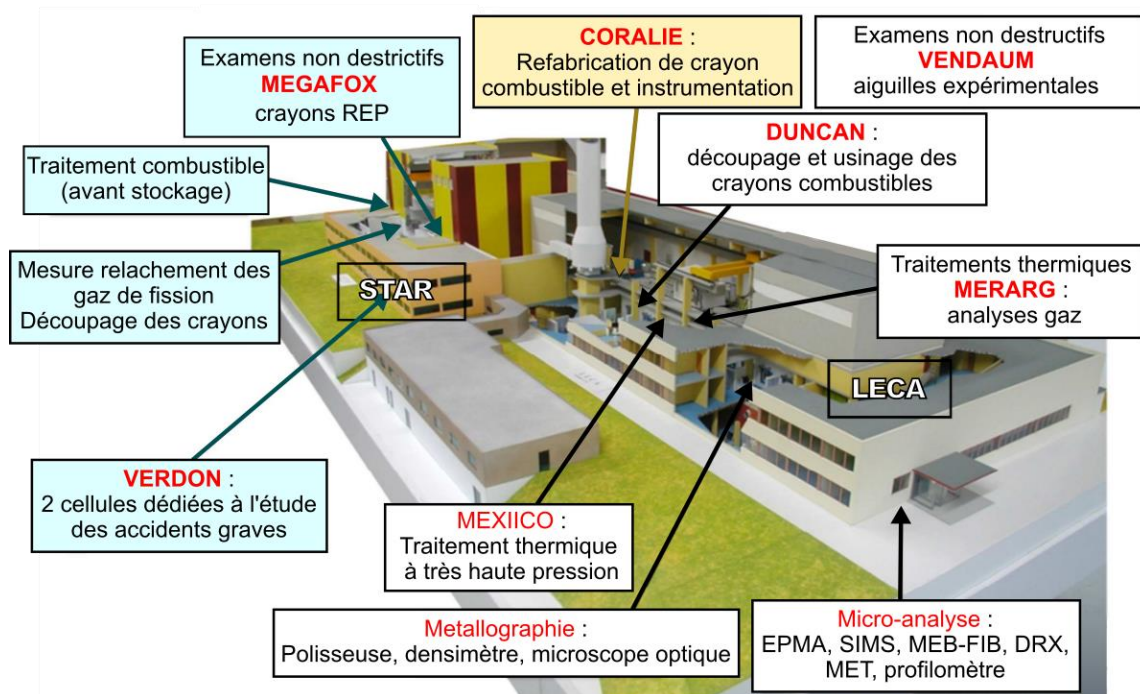


Figure III-1 Représentation en coupe éclatée des bâtiments et des principales activités du LECA et de STAR [84].

III.2. Examens sur tronçons d'aiguille

Les premiers examens entrepris durant la thèse ont été réalisés sur les tronçons de combustible MA04 et MA07, sélectionnés et découpés à deux cotes axiales différentes de l'aiguille NESTOR 3 (cf. II.4). Ces tronçons d'une longueur de l'ordre de 7 mm sont constitués de la gaine et du combustible et ils ont été préparés suivant des méthodes céramographiques adaptées à ce type de matériaux avant d'être examinés par différentes techniques de microscopie optique et de microanalyse.

III.2.1. Méthodologie

III.2.1.1. Préparation de la surface d'examen

La préparation a pour but de pouvoir observer et analyser la surface d'examen sélectionnée dans un échantillon tout en préservant son intégrité physique et chimique. Dans le cadre de cette étude, ce point est particulièrement critique pour le JOG dont les propriétés physiques et chimiques peuvent conduire à la fois à une altération et à une solubilisation partielle lors des étapes de préparation avec de l'eau. Durant les années 1980-1990, la préparation des échantillons était réalisée à l'aide de solvants de type chlorofluorocarbures (CFC), lesquels permettaient de préserver une grande partie du JOG. Depuis l'interdiction de ces solvants et leur remplacement par des préparations à base d'eau, les études menées sur les combustibles RNR ont fréquemment mis en évidence des manques de matière entre le

combustible et la gaine. La présence de JOG n'a alors été détectée que de manière très parcellaire sur le pourtour de la pastille [44], [85], ce qui suggère une perte partielle du JOG induite par ces méthodes de préparation.

Aussi, un des premiers objectifs de ce travail de thèse a été de rechercher une méthode de préparation des échantillons qui permette de conserver l'intégrité de la matière présente à l'interface entre la pastille et la gaine afin d'obtenir une information complète sur la composition effective des matériaux de JOG et de la ROG dans chaque échantillon étudié.

III.2.1.1.1. Enrobage

La première étape de préparation consiste à enrober dans une bague en aluminium le tronçon d'aiguille pour faciliter son maintien et sa manipulation. Le matériau d'enrobage employé dans ce travail est un alliage d'étain-bismuth, qui a l'avantage d'être un bon conducteur électrique évitant l'accumulation de charges lors des mesures sous faisceaux d'électrons ou d'ions [86].

III.2.1.1.2. Abrasion

L'abrasion de la surface, étape clé de la préparation, est réalisée à l'aide d'une polisseuse équipée d'un disque rotatif sur lequel sont placées des feuilles de papier abrasif chargées en particules de carbure de silicium (SiC) de granulométrie décroissante. Dans le cadre de cette étude, il s'est avéré que l'application de cette méthode pouvait poser problème. En effet, les premiers essais ont montré qu'une granulométrie trop grossière peut entraîner l'arrachement de matière et créer des cavités dans le jeu pastille-gaine, pouvant atteindre plusieurs dizaines de microns en profondeur et s'étendre sur de larges secteurs annulaires.

A ce stade, deux approches parallèles ont permis de minimiser cette perte de matière liée à des arrachements :

- l'imprégnation avec une résine époxy en complément de l'alliage Sn-Bi afin de mieux stabiliser la matière face aux contraintes mécaniques imposées par l'abrasion,
- la mise en œuvre d'une abrasion douce en débutant par une granulométrie plus fine (P1200²⁷) que dans les conditions appliquées usuellement pour les combustibles (P360²⁸). Cela rend cependant le processus beaucoup plus long et nécessite un remplacement fréquent des feuilles de SiC.

De plus, pour éviter la dissolution d'une partie du JOG et plus précisément des composés alcalins, une adaptation majeure a été appliquée dans cette étude en remplaçant l'eau qui est utilisée habituellement comme lubrifiant par un solvant organique : l'isopropanol.

En pratique, cette étape d'abrasion s'est avérée toutefois assez compliquée en raison :

- d'un contrôle difficile de la profondeur d'abrasion, laquelle dépend des paramètres de rotation, de force, de temps et de granulométrie, ajustés de manière empirique,

²⁷ Appellation iso-6344 équivalent à un diamètre moyen de grain SiC de 14 μm .

²⁸ Equivalent à un diamètre moyen de 42 μm

- du fait que l'ensemble du processus se déroule en cellule blindée, avec une visibilité limitée à travers le hublot, mais surtout avec la manipulation des échantillons, des appareils et des produits à l'aide de bras télémanipulateurs,
- du fait que les observations intermédiaires au microscope optique nécessitent le transfert de l'échantillon à travers trois cellules blindées, rendant le déroulement de l'ensemble de ces opérations particulièrement long.

III.2.1.1.3. Polissage

L'étape suivante concerne le polissage fin de l'échantillon. Le principe est similaire à celui de l'abrasion, mais les feuilles de SiC sont remplacées par des disques feutrés, imprégnés de suspensions diamantées de tailles décroissantes entre 6 μm et 0,25 μm . Là aussi, afin de limiter la dissolution partielle du JOG, nous avons utilisé un produit composé de suspensions diamantées diluées dans de l'isopropanol.

III.2.1.1.4. Résultat de l'optimisation des étapes de préparation

L'optimisation des différentes étapes mises en œuvre pour la préparation des échantillons a conduit à définir une procédure adaptée spécifiquement à la caractérisation des phases de JOG étudiées dans cette thèse.

La Figure III-2 synthétise les résultats obtenus à l'issue de trois procédures expérimentées successivement sur un même échantillon. La première (a) correspond à la méthode appliquée classiquement pour la préparation des combustibles irradiés et dans laquelle l'eau est utilisée comme solvant. L'image acquise au microscope électronique à balayage à l'issue de cette préparation montre que le jeu entre la pastille et la gaine est creusé jusqu'à plusieurs dizaines de microns sur presque tout le pourtour de la pastille et qu'aucune matière n'apparaît au niveau de la surface d'examen. La deuxième approche (b) a consisté à limiter la préparation à l'étape d'abrasion, sans procéder à un polissage fin et sans utiliser d'eau. Dans ce cas, on constate que le jeu est rempli de matière sur environ un tiers de l'espace annulaire et que le JOG semble avoir été préservé. Dans ces conditions, il convient de préciser que l'état de surface non poli n'est cependant pas compatible avec les exigences requises pour les examens en microanalyse. La troisième préparation (c), utilisant de l'isopropanol, conduit à une augmentation notable de la quantité de matière présente à l'interface pastille-gaine, avec un jeu qui s'avère quasiment rempli sur tout le pourtour de la pastille.

Malgré tout, comme on peut l'observer sur la Figure III-2, il n'a pas été possible d'obtenir au final une surface de type poli miroir sur l'ensemble du jeu et une continuité d'altitude avec le combustible et la gaine de chaque côté.

Cette optimisation du protocole de préparation a cependant permis d'élargir notablement les possibilités d'analyse de l'interface et d'accéder ainsi à des informations sur presque tout le pourtour de la pastille.

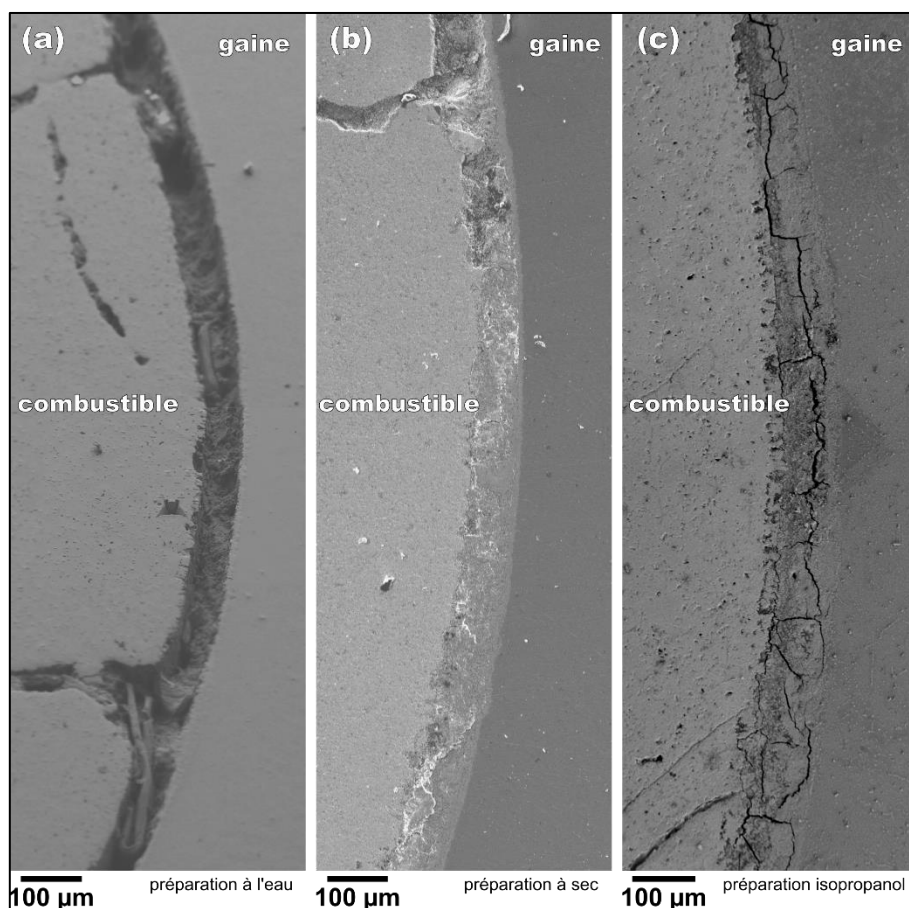


Figure III-2 Images électroniques de l'interface pastille-gaine après la préparation de surface à l'eau (a), à sec sans polissage (b) et à l'isopropanol (c) sur un même échantillon.

III.2.1.2. Observations microscopiques

III.2.1.2.1. Microscopie optique

Après la préparation de surface, les échantillons ont été examinés dans un premier temps en microscopie optique sur un microscope à platine inversée, conçu et fabriqué par la société Optique Henri Peter (Lyon, France).

Il est ainsi possible de distinguer la nature et l'état des surfaces des matériaux à partir des images optiques acquises. Les zones métalliques, comme la gaine, les inclusions blanches dans le combustible (cf. I.3.2.3), ainsi que certaines phases ROG et JOG, se polissent facilement jusqu'à un état poli miroir et apparaissent en gris clair, voire blanc, en raison de leur forte réflexion de la lumière. Diffusant un peu plus la lumière que les métaux, les zones céramiques, comme le combustible et les précipités oxydes (cf. I.3.2.4), apparaissent légèrement plus foncées. Enfin, les zones très poreuses ou les cavités profondes, dont la rugosité élevée diffuse et absorbe la lumière, apparaissent en gris très foncé, voire en noir.

La profondeur de champ diminue fortement lorsque le grossissement augmente. Cela permet d'estimer la profondeur des cavités en faisant varier la mise au point du microscope, mais complique l'obtention d'images nettes sur tout le pourtour de la pastille à des

grossissements de $\times 100$ à $\times 200$. En effet, certaines zones présentent encore des cavités profondes de plusieurs dizaines de micromètres.

Pour ces zones, il a donc été nécessaire d'acquérir des séries d'images à différents plans focaux, afin d'obtenir une pile d'images couvrant toute la profondeur. Puis la fusion de cette pile en une seule image nette a été effectuée grâce au plugin Extended Depth of Field [87] de la suite Fiji [88]. Ce plugin produit une image composite entièrement nette à partir d'images prises à différentes profondeurs (axe Z). La méthode, basée sur la transformée en ondelettes, repose sur l'idée suivante : un pixel est plus informatif lorsqu'il apparaît net. L'algorithme analyse donc chaque image de la pile pour déterminer, pour chaque pixel, à quelle profondeur il est le plus net, puis utilise ces informations pour construire l'image finale.

III.2.1.2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Des observations de l'interface pastille-gaine ont été réalisées ensuite à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB). L'instrument utilisé est un Zeiss Auriga 40 FEG-SEM, équipé de deux détecteurs d'électrons secondaires (SE) fournissant des informations sur la topographie de surface : un détecteur In-Lens, situé dans la colonne à proximité du faisceau primaire, et un détecteur SESI²⁹, positionné latéralement. Le microscope est également doté d'un détecteur YAG³⁰ utilisé pour la détection des électrons rétrodiffusés (BSE), ce qui permet d'obtenir des informations sur les variations de composition chimique (contraste de numéro atomique Z) et éventuellement sur l'orientation des grains cristallins.

Le microscope possède de plus un détecteur EDS (Energy Dispersive X-ray Spectrometry) du fabricant Oxford pour les analyses élémentaires. Toutefois, son utilisation pour l'examen d'échantillons fortement irradiants est contre-indiquée en raison de sa sensibilité aux rayonnements ionisants qui pourraient l'endommager. Il est à noter par ailleurs que le capteur EDS est muni d'une fenêtre en béryllium qui empêche la détection des éléments légers (comme le carbone, l'azote et l'oxygène), ce qui peut être problématique pour la caractérisation des échantillons étudiés.

Le MEB utilisé dans cette étude est également équipé d'une colonne à faisceau d'ions focalisé (FIB) de type Cobra, fournie par le constructeur Orsay Physics. Le FIB permet une excavation localisée et contrôlée de la matière, rendant possible à la fois l'examen de la structure interne du matériau et le micro-usinage de précision.

Pour répondre aux exigences de radioprotection, l'appareillage complet est situé derrière un bouclier amovible (Figure III-3 (b)) qui protège les opérateurs de l'irradiation. D'autre part, la chambre d'analyse est connectée à une boîte à gants (Figure III-3 (c)) pour prévenir les risques de contamination lors de l'introduction et de l'analyse des échantillons.

Dans le cadre de la thèse, cet équipement MEB-FIB a été utilisé pour acquérir des images microscopiques en profondeur au niveau de l'interface et pour préparer des lames minces destinées aux analyses en microscopie électronique en transmission (MET), selon un processus détaillé dans la section III.3.1.1.

²⁹ Secondary electrospray ionization

³⁰ Yttrium Aluminum Garnet ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$)

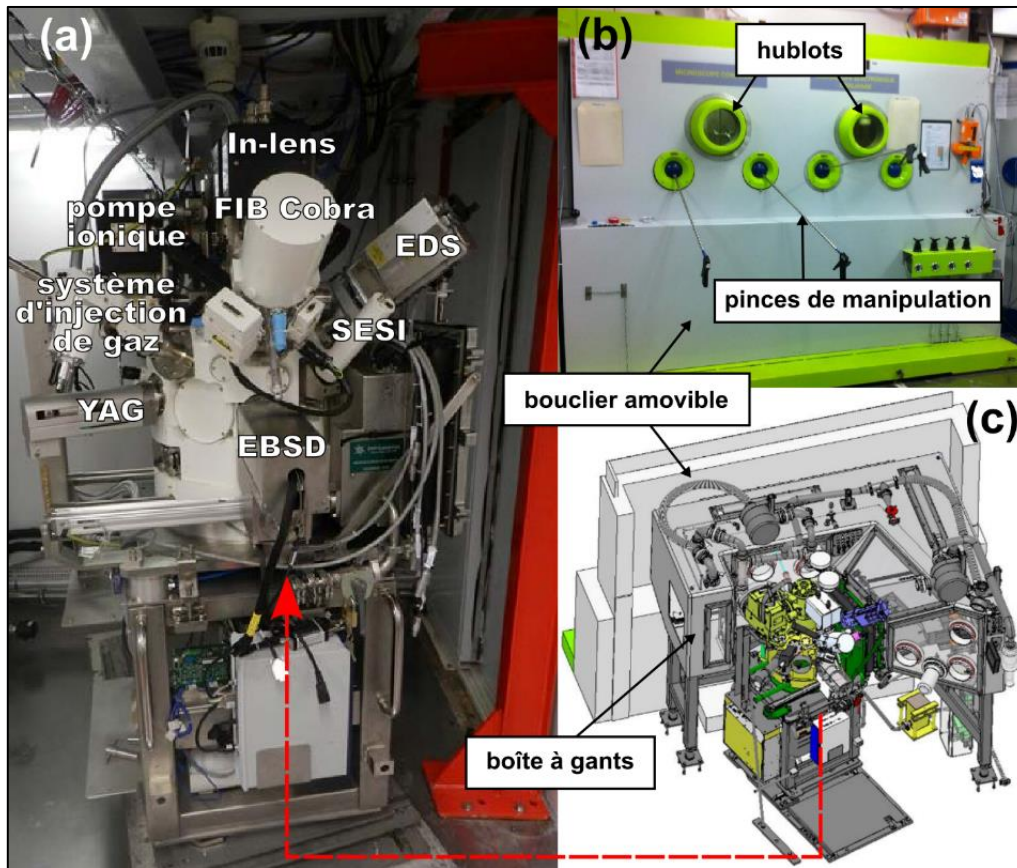


Figure III-3 (a) Photographie du MEB-FIB en zone arrière, (b) photographie du bouclier en zone avant (c) représentation 3D de l'appareillage blindé [89].

III.2.1.3. Analyse par microsonde électronique (EPMA)

III.2.1.3.1. Principe

La microsonde électronique ou EPMA (Electron Probe Micro-Analysis) est une technique de caractérisation permettant l'analyse qualitative et quantitative des éléments constitutifs d'un matériau. Elle repose sur la détection des rayons X caractéristiques émis lors de l'interaction entre un faisceau d'électrons primaires et la surface du matériau. Suivant les instruments, le rayonnement émis peut être dispersé en fonction de la longueur d'onde des raies émises (Wavelength Dispersive X-Ray Spectrometry, WDS) ou bien de l'énergie des photons X (Energy Dispersive Spectrometry, EDS).

Dans un instrument de type WDS, comme celui utilisé dans le cadre de la thèse, les rayons X émis par l'échantillon sont diffractés par un cristal monochromateur. La sélection des longueurs d'onde est assurée par le déplacement couplé du cristal et du détecteur sur le cercle de Rowland, permettant de balayer une large plage angulaire. Selon la loi de Bragg, seuls les photons dont la longueur d'onde satisfait les conditions de diffraction sont détectés, suivant l'équation (9) :

$$2d\sin\theta = n \cdot \lambda \quad (9)$$

Où d est la distance interréticulaire du cristal utilisé, θ l'orientation du cristal, n l'ordre de diffraction (dans notre cas, $n = 1$) et λ la longueur d'onde du rayonnement.

Les analyses qualitatives reposent ainsi sur l'identification des éléments présents dans l'échantillon à partir de leurs longueurs d'onde caractéristiques. Les analyses quantitatives reposent sur la mesure de l'intensité du signal émis par un élément et la comparaison de ce signal à celui du même élément présent à un niveau de concentration connu dans un étalon. Dans le cas d'échantillons complexes, comme c'est le cas des combustibles irradiés, une attention particulière doit être portée sur les problèmes d'interférences spectrales d'une part et sur l'adéquation des matériaux de référence utilisés pour les étalonnages.

III.2.1.3.2. Description de l'instrument

La microsonde utilisée est un modèle CAMECA SX100R nucléarisé selon un principe similaire à celui du MEB-FIB, avec un bouclier amovible en face avant et une boîte à gants connectée à la chambre d'analyse (Figure III-4).

Dans le cas de la microsonde, plusieurs dispositifs ont été conçus au moment de la nucléarisation pour permettre l'analyse de combustibles irradiés. Un blindage interne en alliage de tungstène est intégré au niveau des spectromètres pour protéger le détecteur du rayonnement gamma venant de l'échantillon. La platine utilisée pour introduire et déplacer les échantillons dans la chambre est elle aussi entourée du même matériau de blindage.

Toutes les analyses réalisées dans le cadre de cette thèse ont été faites avec une source électronique en filament de tungstène.

La microsonde est dotée de quatre spectromètres, chacun équipé de plusieurs cristaux interchangeables en fonction des exigences de l'analyse. L'instrument est également équipé de détecteurs d'électrons secondaires (SE) et rétrodiffusés (BSE) ainsi que d'un dispositif de mesure du courant absorbé, permettant d'acquérir des images électroniques lors des analyses.

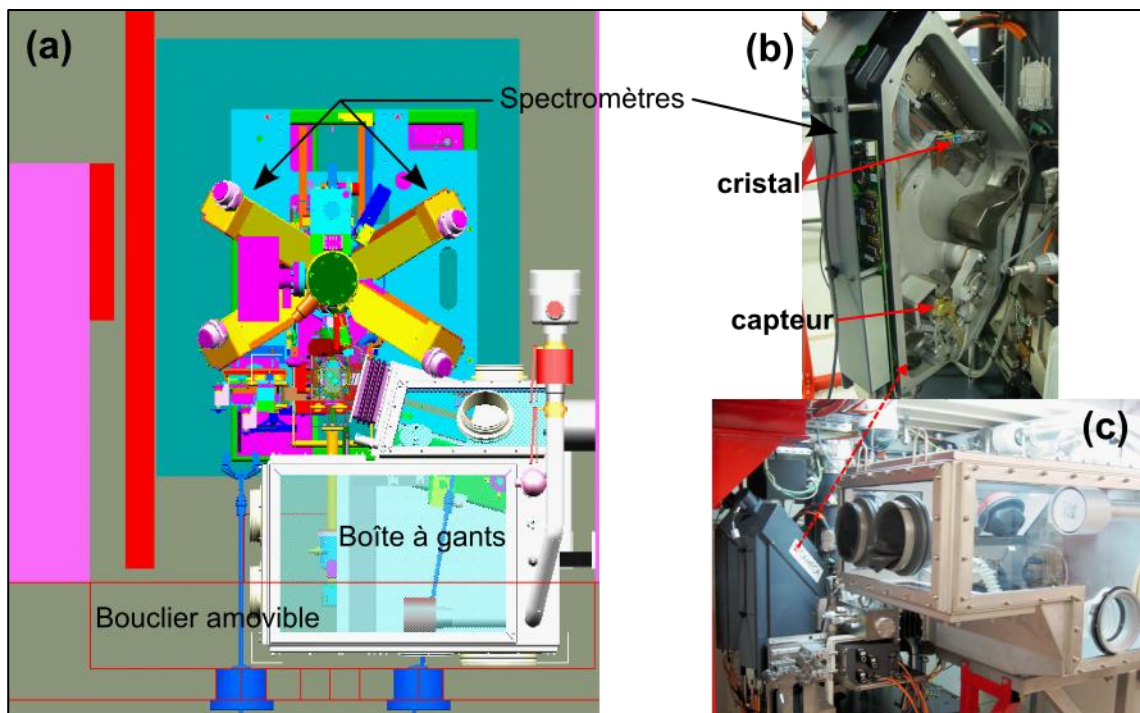


Figure III-4 (a) Schéma de la microsonde CAMECA SX100R vue du dessus, (b) photographie d'un spectromètre de l'appareil, (c) photographie de la boîte à gants [90].

III.2.1.3.3. Analyses spectrales

La Figure III-5 illustre les différentes gammes énergétiques couvertes par les cristaux utilisés sur la microsonde. Les courbes représentent les énergies des raies caractéristiques K, L et M des éléments du tableau périodique. Les éléments analysés plus particulièrement dans cette étude sont repérés sur l'axe des abscisses par un code couleur correspondant aux cristaux utilisés pour leur détection. Ainsi, les produits de fission et les actinides (en bleu) sont mesurés respectivement sur les raies L et sur les raies M avec une détection sur le cristal PET³¹, les métaux de transition constituant le matériau de gainage (en orange) sont mesurés sur les raies K avec une détection sur le cristal LiF et l'oxygène enfin est mesuré également sur une raie K avec une détection sur le cristal PC1³² (W/Si).

Bien que la technologie WDS offre un choix assez large de longueurs d'onde et une résolution spectrale supérieure à celle de l'EDS (cf. III.3.1.2.3), le problème des interférences reste une source de difficultés majeures pour l'examen d'échantillons complexes, comme c'est le cas des combustibles irradiés. La Figure III-6 permet d'illustrer cette problématique à partir d'un spectre synthétique qui a été reconstitué à partir des mesures réalisées sur le PET pour des échantillons de référence. Elle montre en effet que les pics de plusieurs éléments d'intérêt peuvent être affectés par des interférences liées à d'autres éléments présents dans l'échantillon. On observe en l'occurrence des chevauchements entre les pics Pu(M α) et U(M β), Ag(L α) et Pd(L β), ou encore Pd(L α) et Rh(L β). Ces interférences pouvant être très différentes en fonction des matériaux considérés, voire des zones étudiées dans un même matériau, il a été nécessaire dans cette étude portant sur l'interface combustible-gaine d'apporter un soin particulier aux choix des longueurs d'onde sélectionnées pour les mesures.

³¹ Pentaérythritol

³² nomenclature CAMECA pour un analyseur multicouche W/Si.

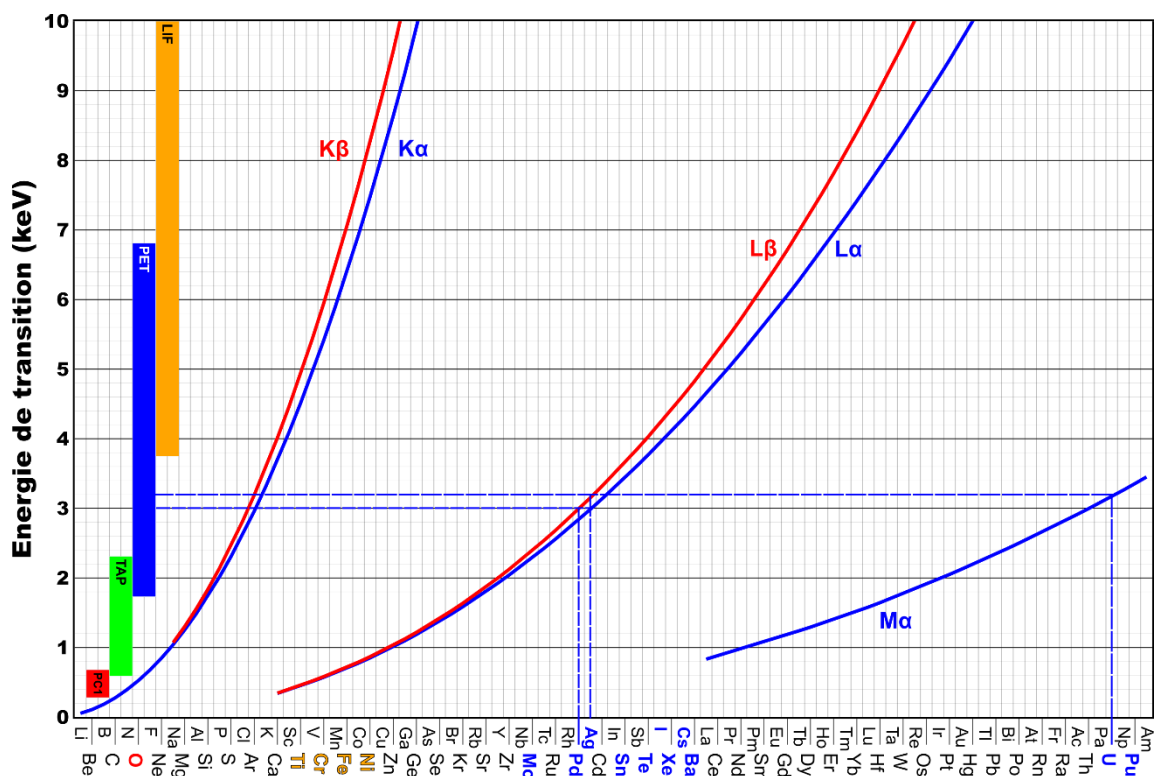


Figure III-5 Énergies de transition des éléments [91] et plages de détection des cristaux sur la microsonde. Le code couleur utilisé sur l'axe des abscisses indique le cristal utilisé pour chaque élément.

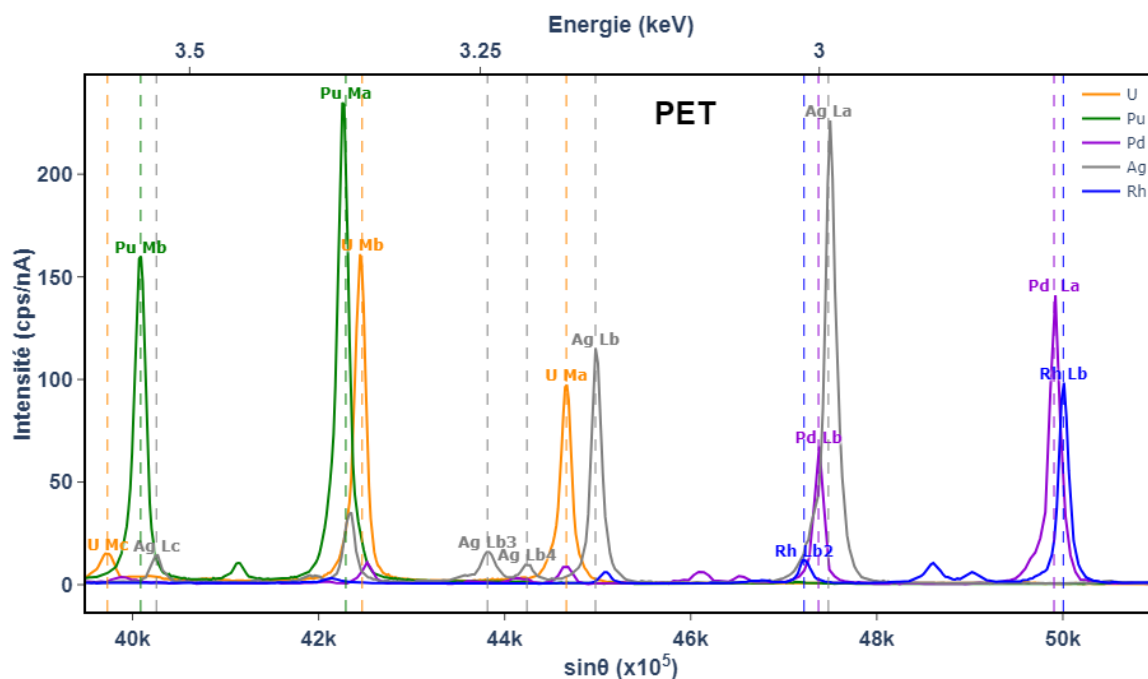


Figure III-6 Spectres de plusieurs éléments mesurés en microsonde sur le cristal PET.

Un autre aspect important à prendre en considération pour les analyses en microsonde est la différence notable de bruit de fond observée entre une pastille de combustible RNR irradié et un échantillon d'UO₂ vierge. La Figure III-7 montre en effet que le bruit de fond mesuré sur le combustible irradié est plus élevé que celui mesuré sur l'UO₂ vierge pour les énergies inférieures à 4 keV, et qu'il est environ deux fois plus élevé aux alentours de 5,5 keV. Cette

différence, qui est liée notamment au rayonnement gamma émis par les échantillons irradiés [92] implique qu'un soin particulier soit apporté à la prise en compte du bruit de fond lors des analyses quantitatives.

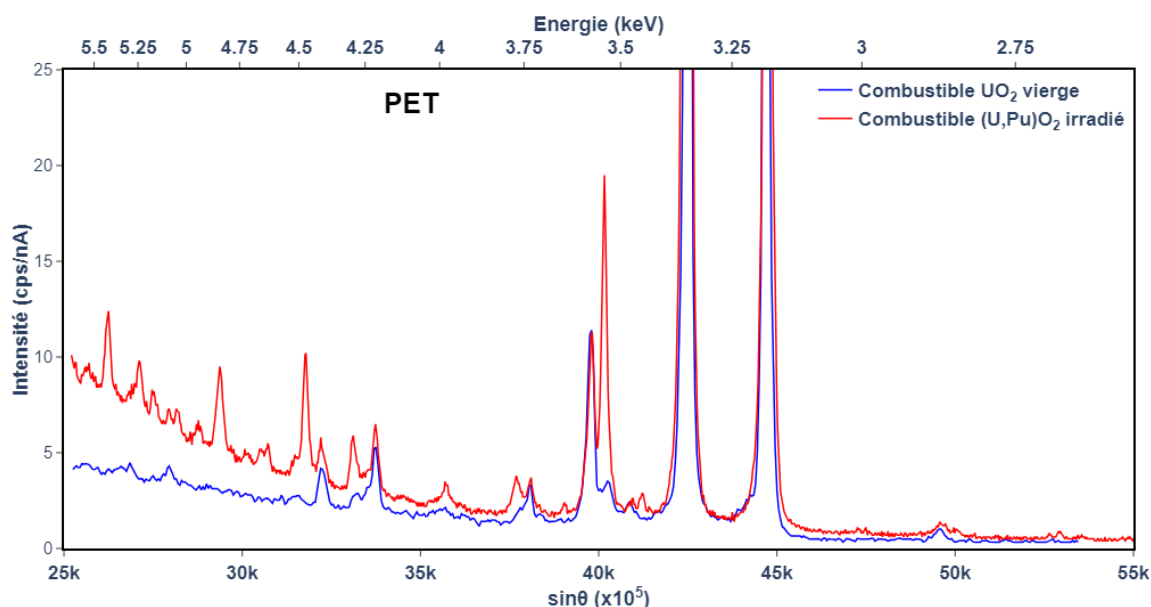


Figure III-7 Comparaison des spectres acquis en EPMA sur un combustible UO_2 vierge (en bleu) et un combustible $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ irradié en RNR (en rouge).

III.2.1.3.4. Cartographies élémentaires brutes

Les premières analyses qui ont été réalisées à la microsonde sont des cartographies élémentaires qui couvrent en général des zones carrées de 150 μm à 180 μm de côté avec un courant primaire de 200 nA. Avec un échantillonnage de 512 x 512 pixels et un temps de comptage de 30 ms par pixel, le temps de mesure est d'un peu plus de 2 heures pour un passage (soit 4 éléments maximum sur une zone considérée). Onze éléments (Tableau III-1) devant être analysés à l'aide des deux cristaux PET, il a été nécessaire de procéder à 6 séries d'acquisitions successives pour mesurer l'ensemble des éléments, ce qui représente une durée d'analyse de 12 heures par zone.

Tableau III-1 Ordre de passage des mesures en microsonde, éléments analysés, raies utilisées et positions $\sin \theta$ ($\times 10^\circ$). Les indications en rouge signalent les raies susceptibles de provoquer des interférences spectrales sur les éléments d'intérêt.

Passage	SP1	SP2	SP3	SP4
	PET	LiF	PC1	PET
1 ^e	Te (L α - 37597)	Fe (K α - 48083)	O (K α - 40139)	I (L α - 35989) <i>Sn - Lβ_2</i>
2 ^e	Ba (L α - 31730) <i>Ti - Kα</i>	Ni (K α - 41176)		Cs (L α - 33062)
3 ^e	Mo (L α - 61799)	Cr (K α - 56858)		Pd (L α - 49925) <i>Rh - Lβ</i>
4 ^e	U (M α - 44691)			Ag (L β - 44976) <i>U - Mα</i>
5 ^e	Pu (M β - 40101)			Xe (L α - 34489)
6 ^e	Sn (L α - 41149)			

Au cours de ces analyses en microsonde, il est important de signaler que nous avons été confrontés à plusieurs difficultés.

La première difficulté concerne l'altération de la surface d'examen sous l'effet du faisceau électronique, comme l'illustrent les images de la Figure III-8 acquises en microscopie optique et en électrons secondaires (MEB) sur les deux zones situées aux azimuts 338° et 348°.

Sur la zone à 348° où une cartographie en microsonde a été réalisée, on observe qu'un faciès particulier de type « chou-fleur » s'est clairement développé après l'analyse ; ce qui n'apparaît sur la zone à 338° qui n'a pas été cartographiée. La surface analysée en microsonde présente de plus une rugosité marquée et des porosités ouvertes, caractéristiques d'un endommagement significatif du matériau. Ce phénomène résulte très probablement des interactions entre le faisceau d'électrons et certaines phases présentes à l'interface.

On observe par ailleurs que des fissures sont également apparentes sur l'image SE à l'azimut 338°. Celles-ci sont apparues en réalité avant les acquisitions en microsonde et elles sont donc liées à d'autres phénomènes qui se sont produits lors de l'entreposage de l'échantillon, comme par exemple, une évaporation des solvants de préparation ayant provoqué des craquelures des matériaux à l'interface. Il faut préciser en effet que les images optiques ont été acquises juste à la suite de la préparation des tronçons et que les examens par microsonde ont été réalisés environ un mois plus tard.

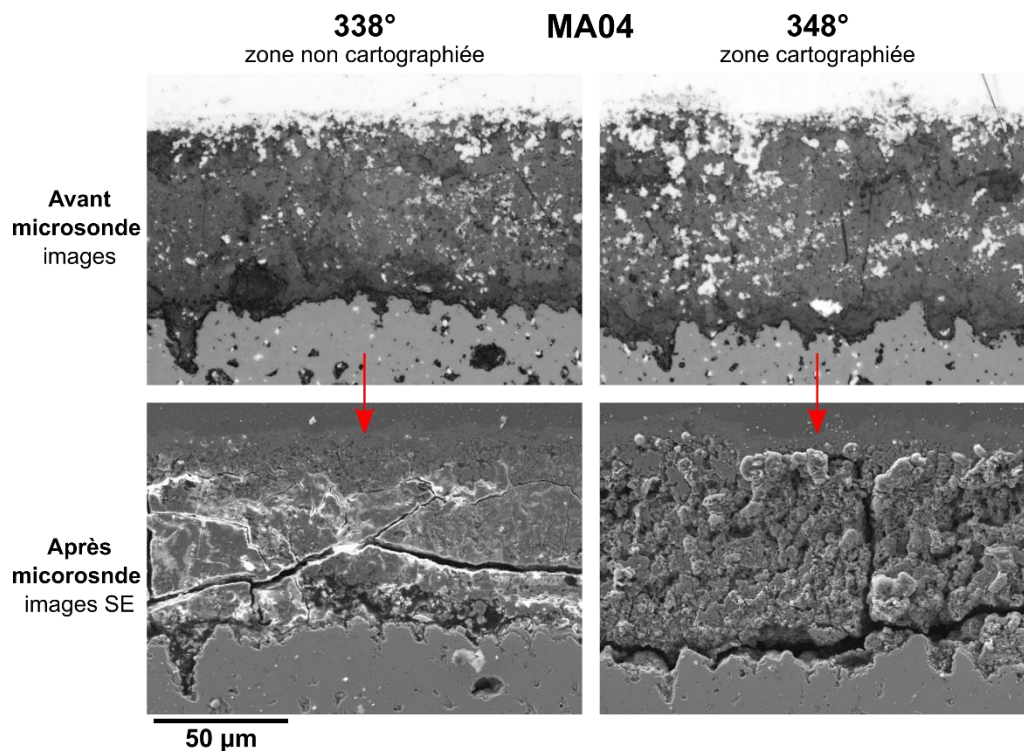


Figure III-8 État de surface de l'interface à l'azimut 338° (non cartographié) et à l'azimut 348° (cartographié) de MA04, avant (images optiques) et après (images SE - MEB) l'analyse en microsonde, avec un courant du faisceau électronique de 200 nA.

Pour limiter ces effets indésirables, les cartographies ultérieures ont été réalisées avec un courant primaire réduit à 50 nA. Comme le montre la Figure III-9, le matériau ne présente alors pas un faciès de type « chou-fleur » après l'analyse (image SE), ce qui démontre une absence de dégradation visuellement significative.

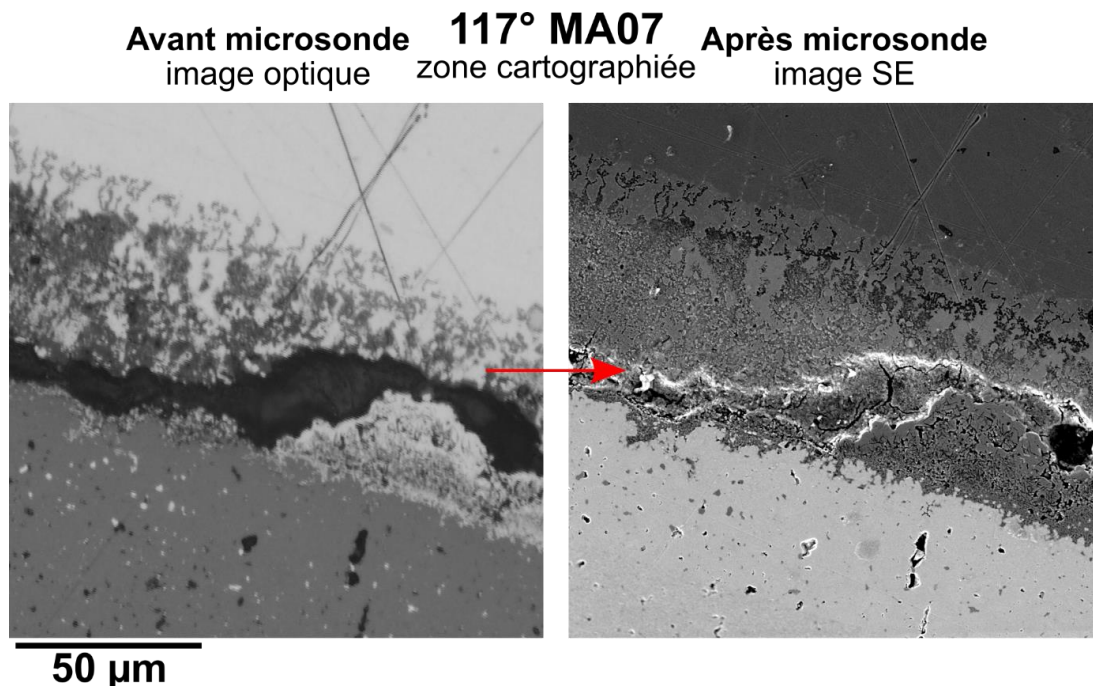


Figure III-9 État de surface de l'interface à l'azimut 117° (cartographié) de MA07, avant (image optique) et après (image SE - MEB) l'analyse en microsonde, avec un courant du faisceau électronique de 50 nA.

Une seconde difficulté rencontrée lors des analyses en microsonde concerne la perte probable d'éléments volatils au cours des mesures, malgré l'utilisation d'un courant de 50 nA.

En comparant les cartographies de l'iode, du tellure et du césium obtenues sur une même zone entre deux séries d'acquisitions successives (Figure III-10), on observe en effet des différences notables, et en particulier une atténuation nette des intensités mesurées pour l'iode et, dans une moindre mesure, pour le tellure. Ces différences pourraient s'expliquer par une vaporisation progressive d'espèces iodées et tellurées sous l'effet du faisceau électronique. Afin de limiter ce phénomène, les séquences d'analyse ont donc été élaborées en priorisant la mesure de ces deux éléments (Tableau III-1).

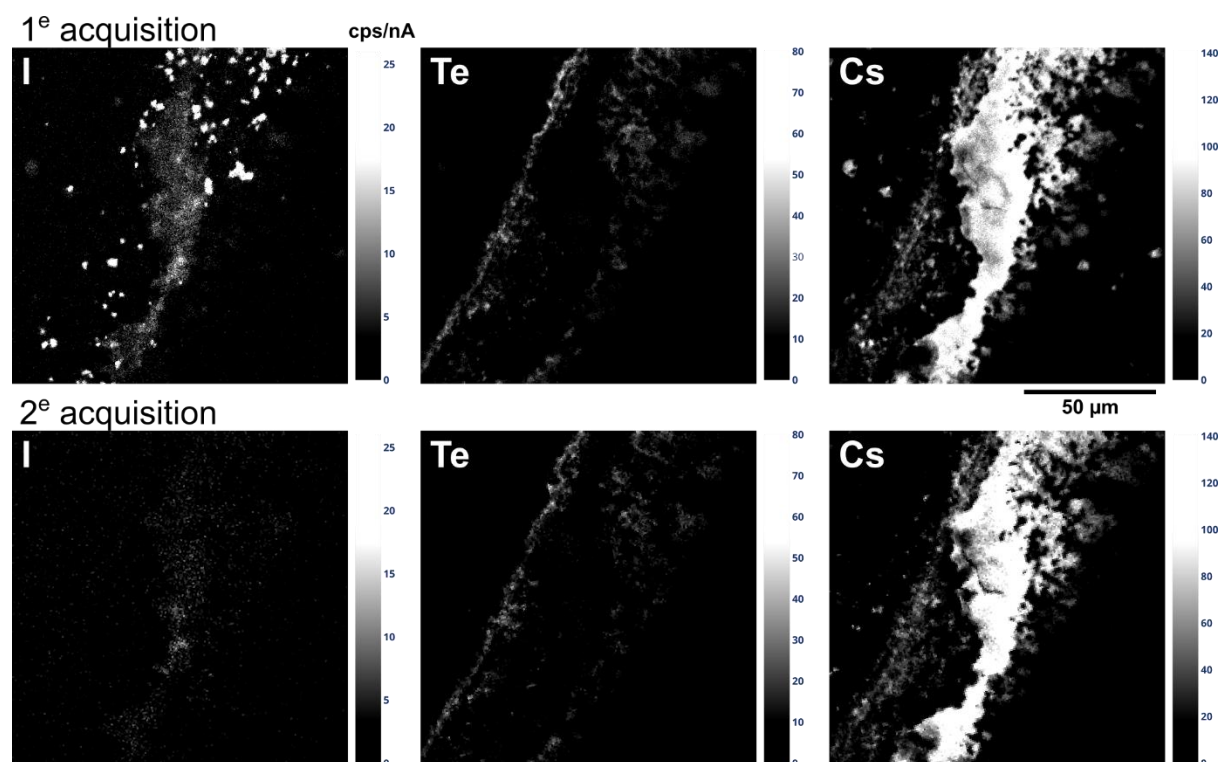


Figure III-10 Comparaison des cartographies de I, Te, Cs entre une première série d'acquisitions et une seconde sur une même zone, avec un courant du faisceau électronique de 50 nA.

III.2.1.3.5. Analyses quantitatives

En microsonde électronique, la quantification de la composition élémentaire d'une phase repose sur la mesure des intensités brutes de raies caractéristiques. Après soustraction du bruit de fond, on obtient l'intensité nette du signal. Cette intensité est ensuite comparée à celle d'étalons de composition connue pour déterminer la concentration massique des éléments présents.

Dans le cadre de cette étude sur l'interface pastille-gaine, la quantification par microsonde se heurte cependant à plusieurs difficultés qu'il convient de prendre en compte pour l'interprétation des résultats obtenus.

La première difficulté concerne la résolution spatiale liée à la taille de la sonde électronique et en conséquence à celle de la poire d'interaction au sein du matériau (environ 1 µm). Compte tenu des dimensions beaucoup plus petites de certaines phases présentes à l'interface, il s'est avéré difficile, voire impossible, en effet de déterminer sélectivement leur

composition par une mesure ponctuelle (problèmes de positionnement du faisceau, influence des phases environnantes). Dans ces conditions, les profils quantitatifs traversant l'interface ont été privilégiés, car ils permettent d'identifier plus aisément la composition de petites structures ponctuelles en suivant l'évolution des concentrations sur une distance mesurée beaucoup plus longue.

La seconde difficulté concerne la justesse des résultats, qui peut être affectée par des problèmes d'interférences spectrales, que nous avons évoqués précédemment, mais aussi par des problèmes d'effets de matrice dans la mesure où les compositions des phases présentes à l'interface peuvent être très différentes de celles des étalons utilisés pour la quantification. Dans la mesure où il n'est pas possible de disposer de matériaux de référence équivalents aux nombreuses phases présentes, nous nous sommes appuyés dans cette étude sur les valeurs fournies par le logiciel d'exploitation quantitative de la microsonde, lequel applique des corrections d'effets de matrice selon la méthode $\Phi(\rho z)$ développée par Merlet [93].

Une autre difficulté à laquelle nous avons été confronté pour les analyses quantitatives en microsonde concerne des défauts de bouclage à 100% de la composition globale. Ces problèmes sont apparus principalement au niveau des zones où la surface de l'échantillon est irrégulière, poreuse ou alors en retrait par rapport à la surface d'examen.

Enfin, dans le cas des échantillons étudiés dans cette thèse, une limite supplémentaire à prendre en compte pour la quantification est liée au fait que la composition isotopique des éléments (produits de fission, actinides) est généralement différente de celle des éléments constituant les étalons et que ces écarts peuvent induire des biais sur les résultats en fonction des caractéristiques du combustible, des conditions d'irradiation et du temps de post-irradiation [92]. Pour estimer l'amplitude de ces biais, les masses atomiques de plusieurs éléments d'intérêt produits par fission dans les combustibles de l'irradiation NESTOR 3 sont comparées, dans le Tableau III-2, aux masses atomiques des éléments naturels présents dans les étalons utilisés. Il en ressort que les écarts observés sont tous inférieurs à 2 % relatifs et nous avons donc négligé ce biais compte tenu des incertitudes de mesure sur les résultats obtenus.

Tableau III-2 Comparaison des masses atomiques pour les éléments naturels présents dans les étalons utilisés en microsonde et pour les éléments produits par fission dans les combustibles de l'irradiation NESTOR 3. Ces dernières ont été calculées à partir des données d'inventaire fournies par GERMINAL et en considérant une durée de 40 ans entre le début d'irradiation et les examens.

	Masse atomique (u)		Écart
	Combustible NESTOR 3	Etalon naturel	
Cs	134,43	132,91	1,15%
Ba	137,29	137,33	-0,03%
Mo	97,65	95,95	1,77%
I	128,39	126,90	1,17%
Pd	106,16	106,42	-0,24%
Te	129,25	127,60	1,29%
Ag	108,90	107,87	0,96%

III.2.1.3.6. Méthode de quantification des cartographies

Les cartographies acquises dans les conditions standards décrites précédemment produisent une information qualitative sur la distribution spatiale des éléments, sans permettre d'en déterminer les concentrations. Dans le cadre de cette thèse, une approche a été mise en place pour quantifier ces cartographies et pour pouvoir accéder ainsi à la composition des phases présentes au niveau de l'interface. Le principe de cette méthode consiste à tirer profit des nombreuses données acquises sur des profils quantitatifs réalisés au niveau de l'interface pour pouvoir rendre quantitatives les cartographies brutes des éléments.

La Figure III-11 décrit l'ensemble du processus de quantification des cartographies en prenant pour exemple les résultats obtenus pour le fer sur la zone d'interface délimitée par le cadre vert.

A partir des données acquises sur le profil mesuré à cet azimuth, représenté par la flèche rouge, et sur l'ensemble des profils en Fe mesurés sur tous les azimuths, deux grandeurs vont être déterminées :

- le bruit de fond moyen b_{Fe} qui est calculé à partir de l'ensemble des valeurs de bruit de fond du fer (Figure III-11 (d)), celles-ci étant déterminées par interpolation linéaire des intensités mesurées à des positions $\sin\theta$ situées avant et après la raie. Ce bruit de fond moyen b_{Fe} est utilisé pour calculer l'intensité nette du fer $I_{net,Fe}$, en chaque point de la cartographie en le soustrayant de l'intensité brute $I_{brut,Fe}$ (Figure III-11 (e)) ;
- le facteur de réponse a_{Fe} , qui correspond à la pente de la droite de régression entre les concentrations massiques (wt%) et les intensités nettes, comme l'illustre la Figure III-11 (c). Le facteur de réponse a_{Fe} permet de convertir les cartographies en intensités nettes du fer $I_{net,Fe}$ en cartographies quantifiées W_{Fe} , où la concentration en chaque point est exprimée en wt% (Figure III-11 (f)).

La détermination du facteur de réponse et du bruit de fond moyen pour chaque élément, ainsi que la quantification des cartographies aux différents azimuths étudiés, ont nécessité le développement d'outils de programmation en langage Python pour automatiser le processus. Le traitement des données a été réalisé à l'aide des bibliothèques suivantes : Pandas [94] pour la manipulation de tableaux, scikit-learn [95] pour la régression linéaire et le calcul du score R^2 , NumPy [96] pour la manipulation de données matricielles, et Plotly [97] pour la visualisation graphique.

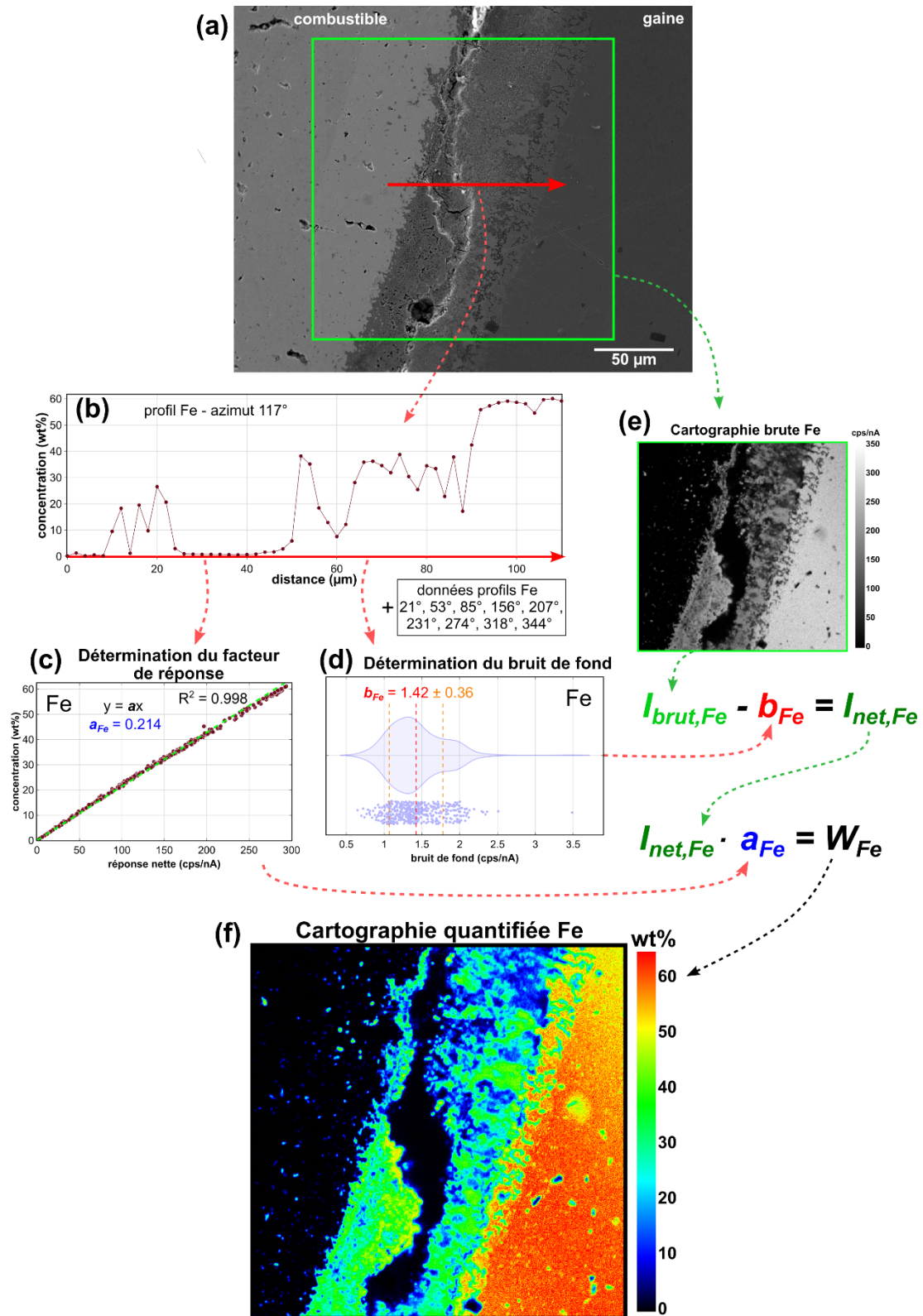


Figure III-11 Principe de la méthode de quantification des cartographies en microsonde : (a) Zone d'acquisition des cartographies (encadré vert) et du profil (flèche rouge) ; (b) Profil en concentration du fer ; (c) Détermination du facteur de réponse en Fe à partir de la régression linéaire entre les concentrations et les intensités nettes; (d) Calcul du bruit de fond moyen à partir des données des profils en concentration du fer ; (e) Cartographie brute du fer ; (f) Cartographie quantifiée du fer.

Les résultats des régressions linéaires obtenues pour déterminer les facteurs de réponse sont illustrés sur la Figure III-12 pour quatre éléments : Fe, Cs, Pd et Mo. Ils montrent

en 1^{er} lieu qu'il existe une très bonne corrélation entre les concentrations calculées par le logiciel et les intensités nettes après soustraction des valeurs de bruit de fond. Cette observation signifie que les corrections appliquées pour prendre en compte les effets de matrice sont en définitive assez limitées dans ce cas. On constate de plus qu'il n'y a pas de différences significatives sur les pentes des droites d'étalonnage suivant les phases considérées (ROG, JOG, combustible, gaine)³³. Dans ces conditions, il a été possible de déterminer assez précisément un facteur de réponse pour la plupart des éléments étudiés.

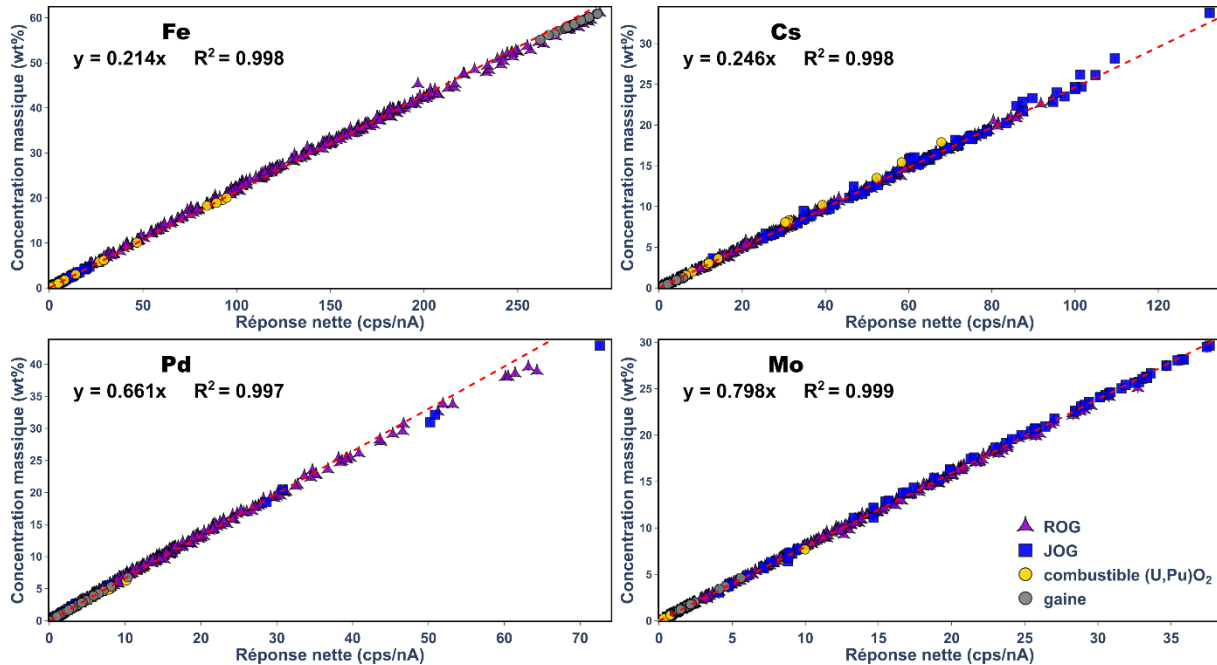


Figure III-12 Droites de régression entre les concentrations massiques et les intensités nettes avec fond soustrait pour Fe (Ka LIF), Cs (La PET), Pd (La PET) et Mo (La PET). Coefficients de pente déterminés par régression linéaire.

Dans le cas de l'oxygène, la Figure III-13 montre une dispersion plus importante des points et un écart substantiel par rapport à la droite de régression pour les valeurs les plus élevées. Ces dernières correspondent en réalité à des zones enrichies en chrome et en oxygène, formant des matrices plus légères que les autres phases oxydes présentes à l'interface : combustible (U,Pu)O₂, molybdates et uranates. Dans ces conditions, les intensités mesurées en O sont exaltées par rapport à celles mesurées dans les matrices plus lourdes. A l'inverse, les points mesurés dans le combustible (ronds jaunes) sont systématiquement au-dessus de la droite de régression.

³³ Attribution basée sur les concentrations élémentaires mesurées :

- Gaine : $w_{Fe} > 60$ wt%, w_{Ni} et $w_{Cr} > 14$ wt%
- Combustible : $w_U > 30$ wt%
- Phases ROG : w_{Fe} , w_{Ni} ou $w_{Cr} > 5$ wt% (et non attribuables à la gaine)
- Phases JOG : concentrations restantes non attribuées aux catégories précédentes

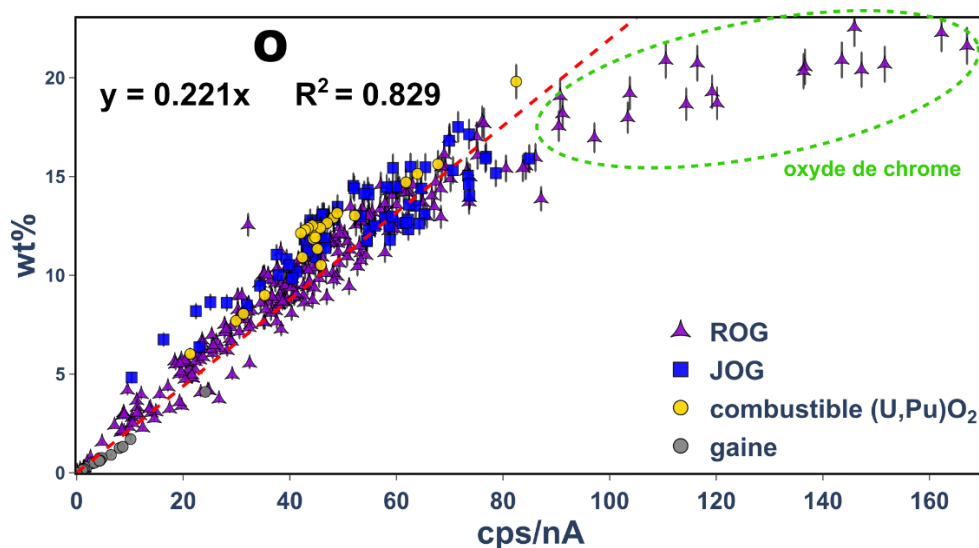


Figure III-13 Courbe d'étalonnage de l'oxygène ($K\alpha$ PC1) à partir des données quantitatives.

La Figure III-14 présente une comparaison entre les profils de concentration mesurés à l'interface et ceux extraits des cartographies quantifiées aux mêmes positions. Les résultats montrent une bonne concordance, ce qui conforte la validité de l'approche proposée. Il est à noter que les écarts observés peuvent s'expliquer par une imprécision dans le positionnement des profils.

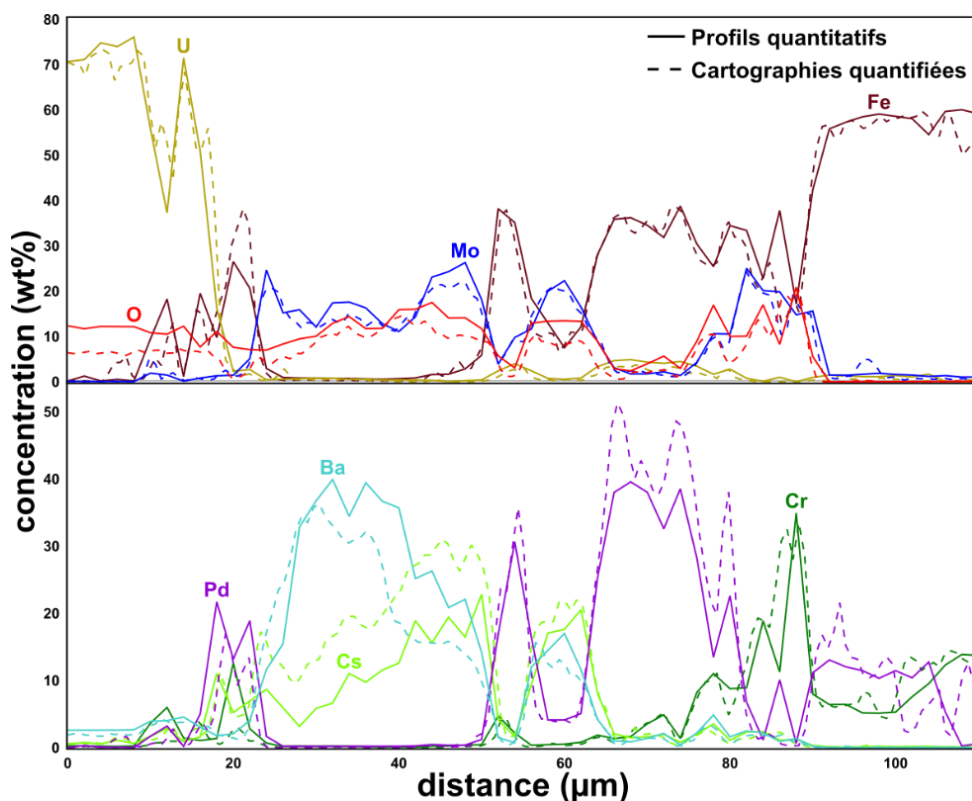


Figure III-14 Comparaison entre les profils mesurés (continu) et les mêmes profils extraits des cartographies quantifiées (pointillé).

Cette nouvelle approche permet d'accéder à des informations quantitatives inédites, notamment pour la détermination des compositions élémentaires à l'interface pastille-gaine, incluant les phases JOG et ROG, jusqu'alors inaccessibles.

III.2.1.3.7. Méthode de filtrage pour la définition des phases de JOG et de ROG

La quantification des cartographies permet d'établir un inventaire complet des constituants présents à l'interface pastille-gaine. A partir de ces cartographies, une méthode de filtrage a été développée afin de déterminer plus précisément les compositions des différents matériaux : combustible, gaine, ROG et JOG présents à l'interface. Le principe de cette méthode est représenté par le logigramme de la Figure III-15.

Les cartographies quantifiées sont des matrices de 512×512 pixels avec les concentrations des éléments en chaque point, exprimées en wt%. A partir de ces données, il est possible de délimiter spatialement les zones correspondant aux différents matériaux en utilisant des seuils déterminés empiriquement pour ces échantillons de l'aiguille NESTOR 3 :

- La gaine est identifiée aux positions où les concentrations en fer et en chrome dépassent respectivement 45 wt% et 8 wt%. Ces seuils, volontairement inférieurs aux teneurs nominales de l'acier, sont choisis uniquement pour garantir l'inclusion de toutes les valeurs caractéristiques de la gaine, y compris celles pouvant être sous-estimées localement. La discrimination de la gaine ne repose donc pas sur ces seuils pris individuellement, mais sur la présence simultanée de fortes teneurs en fer et en chrome, combinaison qui n'est observée que dans la gaine et pas dans les autres matériaux.
- La pastille combustible est délimitée en appliquant un seuil de 15 wt% sur l'uranium.
- L'interface est définie comme les zones ne satisfaisant ni aux critères de la gaine ni à ceux du combustible. Un critère supplémentaire de bouclage est appliqué : la somme de toutes les concentrations dans une même zone doit dépasser 75 wt%. Ce seuil assez bas permet d'inclure les régions situées légèrement en dessous de la surface d'observation et assimilées à des phases oxydes du JOG, tout en excluant les cavités profondes et les fissures.

Avec les valeurs retenues à l'interface, des seuils de concentration de 5 wt% pour le fer ou le chrome sont appliqués pour ensuite délimiter les phases de ROG,. Le JOG correspond en conséquence aux valeurs retenues à l'interface qui ne répondent pas aux critères pour la ROG.

La Figure III-15 présente un exemple d'application de cette méthode de filtrage sur la zone d'interface localisée à l'azimut 117° sur l'échantillon MA07. Dans cet exemple, l'application des différents seuils retenus conduit à attribuer 88 678 pixels pour la ROG sur les 262 144 pixels totaux (512×512), ce qui représente un taux de 33,8 % des valeurs acquises, et 9650 pixels pour le JOG, soit 3,7% de ces mêmes valeurs.

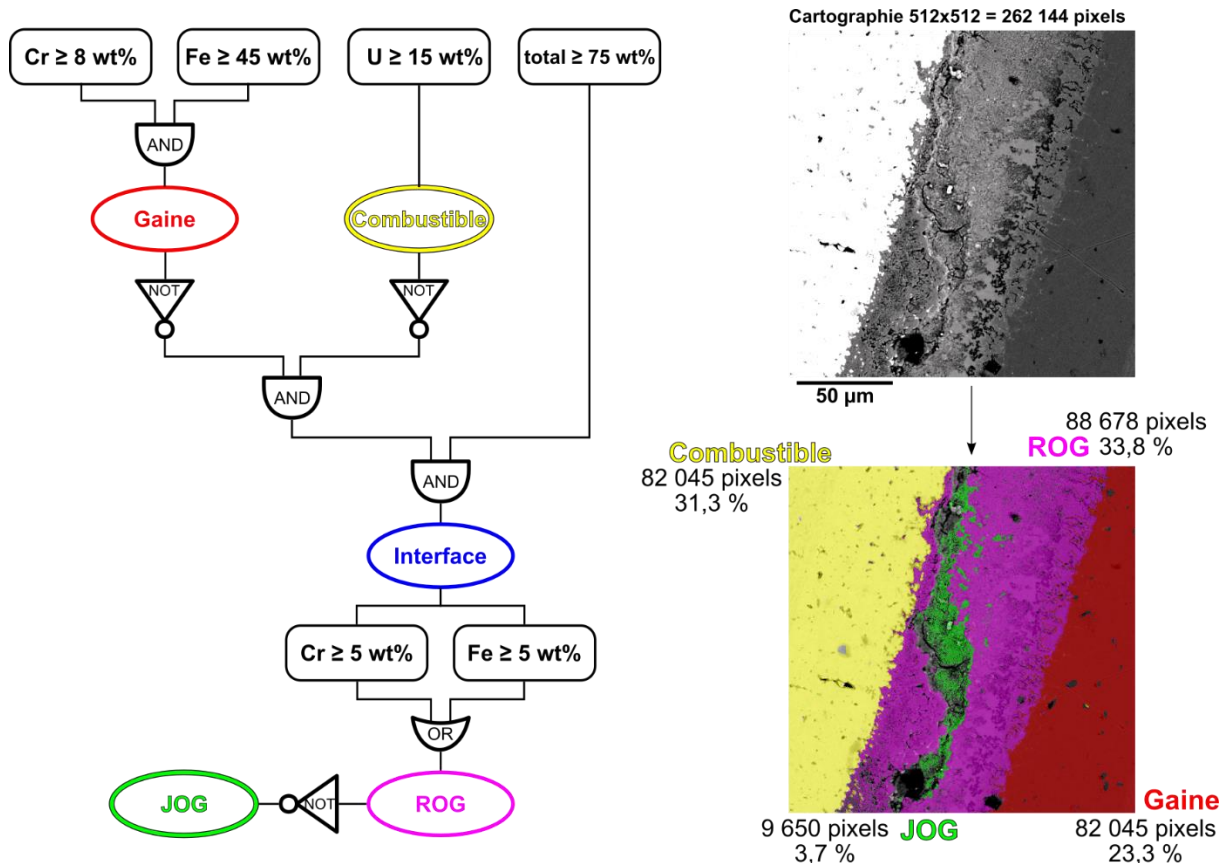


Figure III-15 Logigramme des filtres logiques appliqués pour la délimitation des régions dans les cartographies EPMA quantifiées. Exemple d'application sur la zone azimutale à 117° de l'échantillon MA07.

Le processus de filtrage a nécessité là aussi le développement d'outils Python pour automatiser le traitement des cartographies élémentaires acquises aux différentes positions azimutales. NumPy [96] a été utilisé pour l'application des conditions logiques de filtrage sur des données matricielles. Les seuils ont été déterminés empiriquement grâce à des visualisations interactives développées avec Plotly [97] et Dash [98], ce qui permet d'optimiser les valeurs de seuil en observant directement leur impact sur les cartographies. Cette approche a facilité l'élaboration et l'optimisation de la méthode.

La Figure III-16 illustre les résultats ainsi obtenus en termes de compositions pour les matériaux de la zone azimutale à 117° prise en exemple sur la Figure III-15.

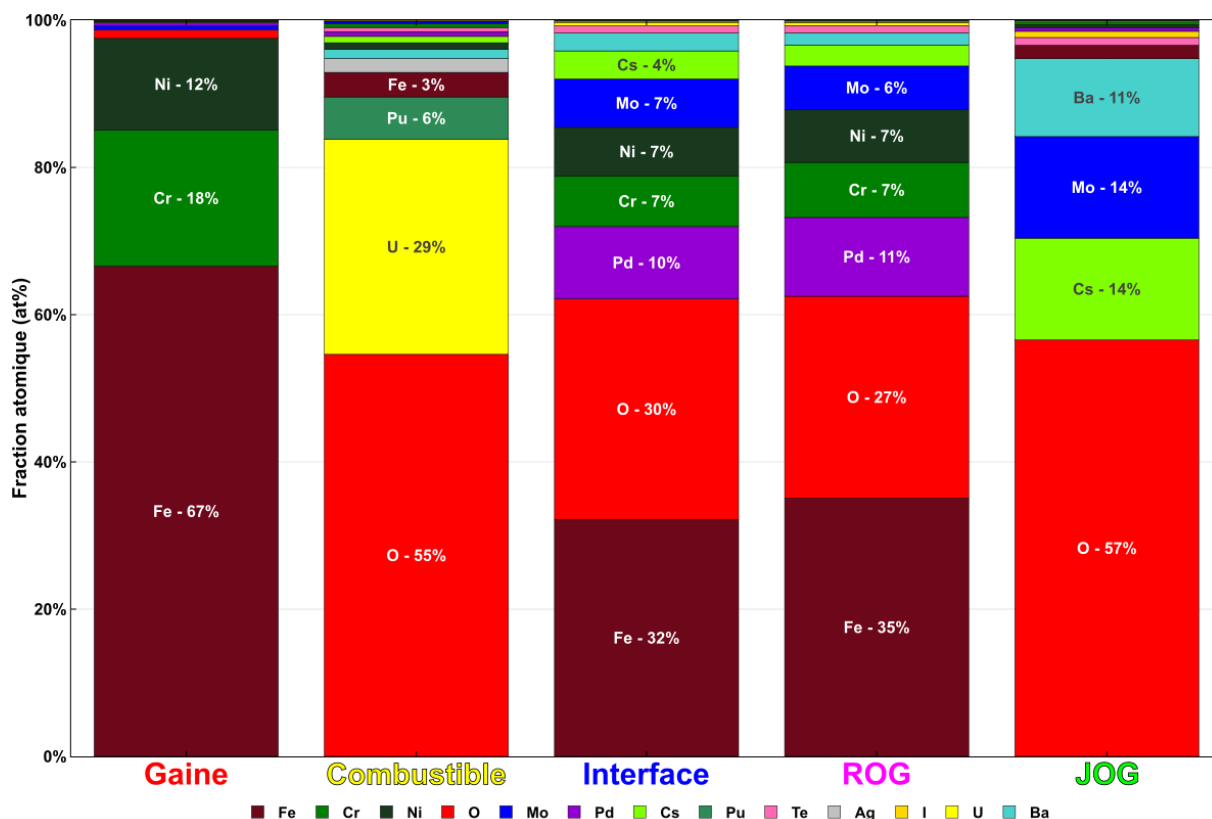


Figure III-16 Composition élémentaire en at% des régions délimitées par la méthode de filtrage appliquée à la zone azimutale à 117° de l'échantillon MA07 (gaine, combustible, interface, ROG et JOG) considérée sur la Figure III-15.

La délimitation des régions et le calcul des compositions sont répétés sur tout le pourtour de l'interface où des zones ont été cartographiées. Elle permet de déterminer les compositions globales en moyennant les compositions obtenues aux différents azimuts, chaque zone étant pondérée au nombre de valeurs retenues après filtration. Cette pondération est importante, car la contribution surfacique des différentes régions délimitées peut varier considérablement d'une zone à l'autre. Sans cet ajustement, certains azimuts seraient sur- ou sous-représentés pour l'estimation de la composition globale.

La Figure III-17 présente les compositions moyennes et les écarts types associés sur toutes les zones cartographiées à l'interface de l'échantillon, pour la gaine et le combustible. Dans l'ensemble, les valeurs des écarts-types indiquent de faibles variations de composition sur les zones cartographiées. Pour la gaine, les fractions atomiques, recalculées en ne considérant que le fer, le nickel et le chrome, sont respectivement de l'ordre de 68%, 13%, et 19%.

En comparaison avec les teneurs atomiques relatives correspondantes dans la gaine 15-15 Ti écrouie (cf. Tableau II-1), soient 67%, 16%, et 17%, ces valeurs sont assez cohérentes pour les trois éléments, bien qu'une légère sous-estimation du nickel au profit du chrome, par rapport à la composition connue, soit observée.

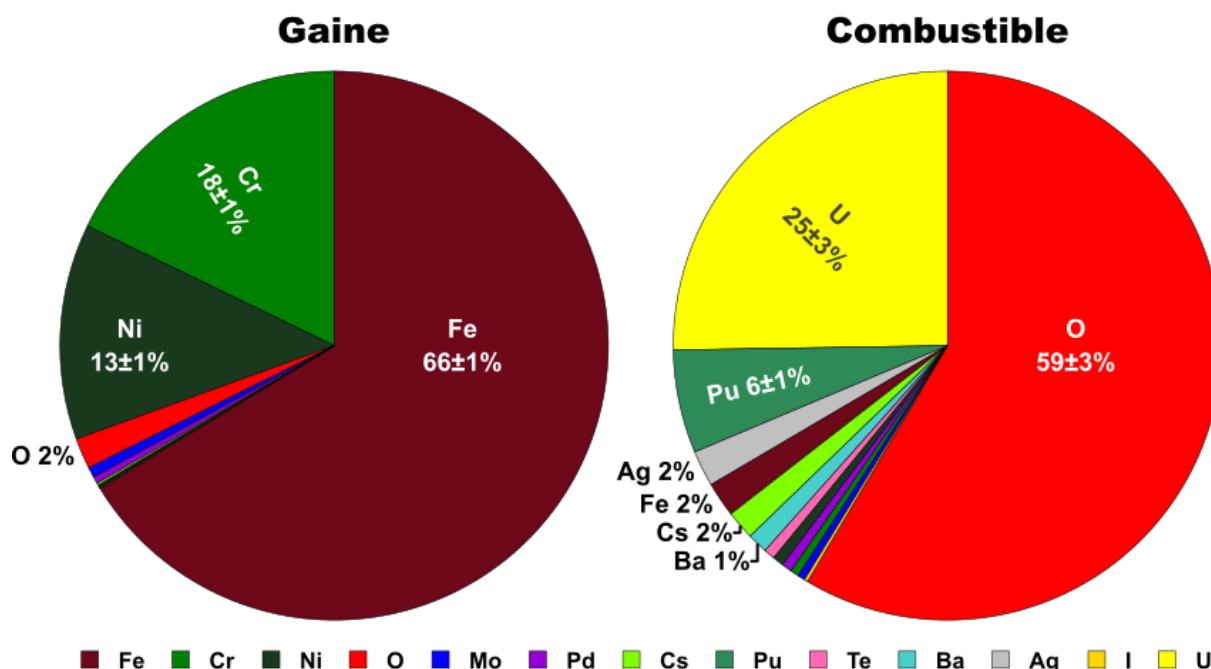


Figure III-17 Compositions atomiques moyennes de la gaine et du combustible calculées à partir des cartographies EPMA quantifiées pour l'ensemble des zones azimutales analysées. Les valeurs tabulées correspondent aux écarts-types associés.

III.2.1.4. Spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS)

La seconde technique de microanalyse utilisée durant la thèse est la spectrométrie de masse des ions secondaires communément appelée SIMS (Secondary Ions Mass Spectrometry).

III.2.1.4.1. Principe

La spectrométrie de masse à ionisation secondaire repose sur l'utilisation d'un faisceau d'ions primaires focalisé qui vient bombarder la surface de l'échantillon et induire un phénomène de pulvérisation au cours duquel des atomes, des molécules et des ions sont éjectés des couches superficielles de la matière. Les espèces ionisées, appelées ions secondaires, sont extraites, accélérées et introduites dans un spectromètre de masse où elles sont séparées en fonction de leur rapport masse/charge (m/z), puis détectées. Le spectre de masse ainsi obtenu fournit des informations sur la composition élémentaire et isotopique de la surface analysée.

III.2.1.4.2. Description de l'instrument

L'instrument utilisé est un SIMS nucléarisé, l'ACTINIS [99], développé par la Société CAMECA. Il s'agit d'un SIMS dynamique équipé de deux sources ioniques (O, Cs), d'un analyseur de masse composé d'un champ électrostatique, d'un secteur magnétique et d'un système de détection avec un multiplicateur d'électrons et deux cages de Faraday (Figure III-18).

Les dispositifs de protection radiologique sur le SIMS sont composés principalement d'une boîte à gants intégrée dans une enceinte blindée et de boucliers amovibles situés à l'arrière de l'instrument.

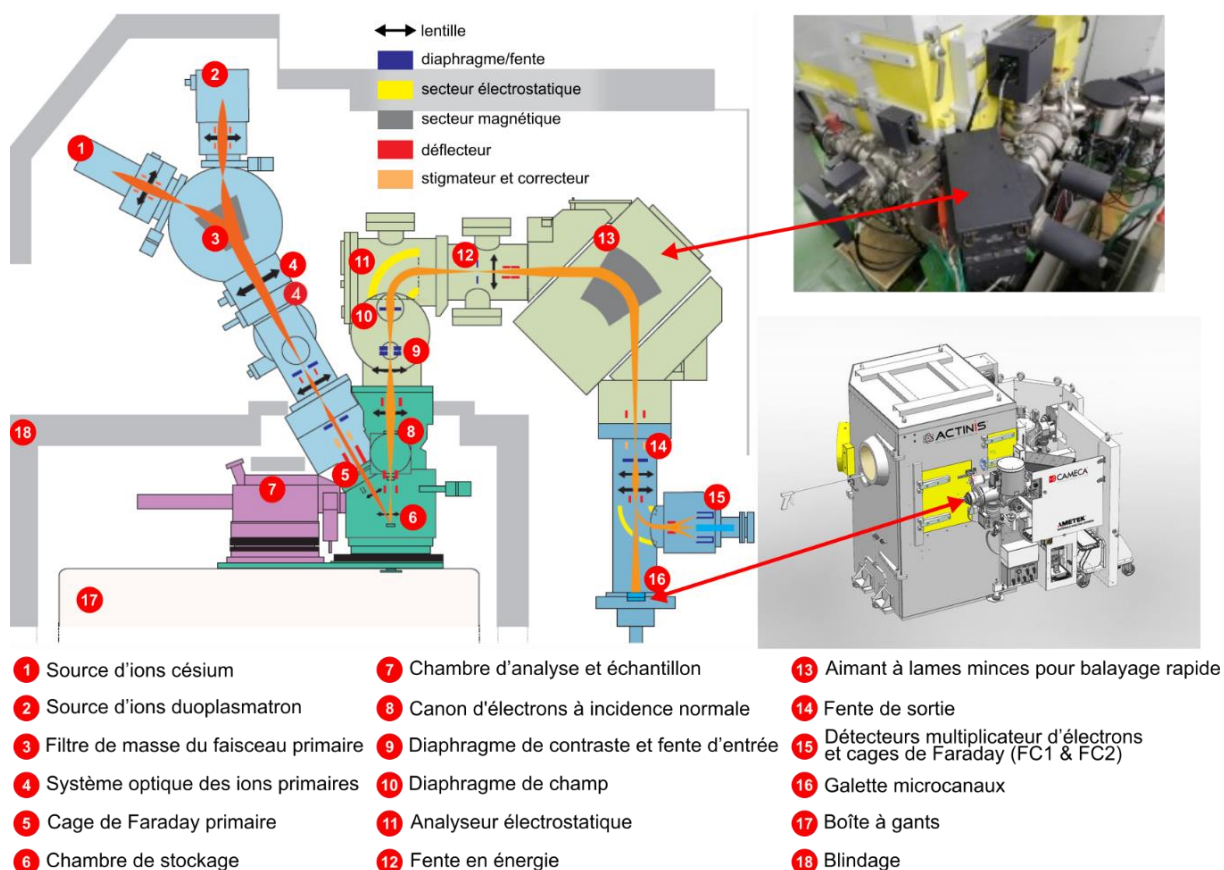


Figure III-18 Schéma de principe de l'ACTINIS, photographie du spectromètre de masse et représentation 3D de l'équipement nucléarisé [100].

III.2.1.4.3. Analyses en SIMS

La technique SIMS a été mise en œuvre dans cette thèse principalement pour acquérir des spectres de masse et des images ioniques. Les spectres de masse permettent d'obtenir des informations sur la nature et la composition isotopique des éléments présents et les images ioniques sur leur distribution spatiale dans une zone déterminée.

III.2.1.4.3.1. Spectres de masse

La Figure III-19 présente des exemples de spectres de masse acquis à l'interface pastille-gaine avec les deux sources ioniques. Ces spectres illustrent à la fois la complexité et la richesse des informations obtenues, puisque chaque pic correspond à l'intensité mesurée (cts) pour un rapport masse/charge (m/z) donné.

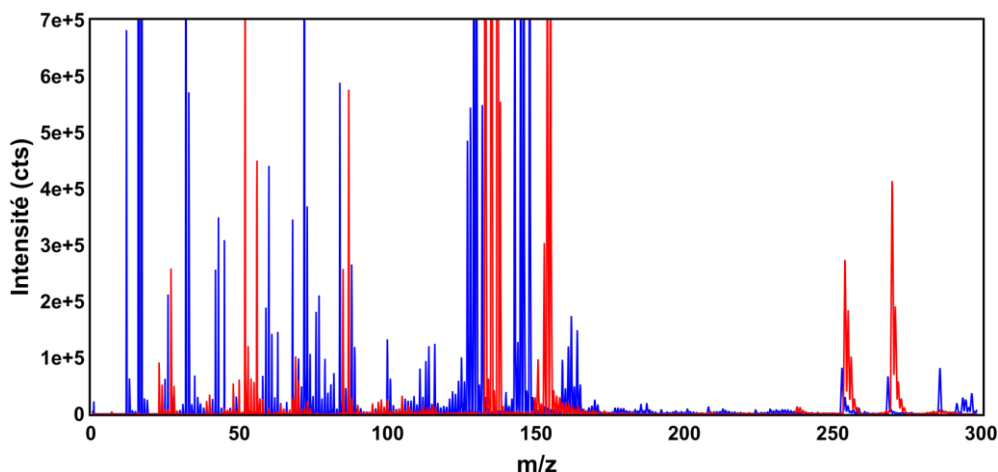


Figure III-19 Spectres de masse des ions secondaires positifs (bleu) et négatifs (rouge) acquis à l'interface pastille-gaine dans la gamme de 1 à 300 m/z.

Les principaux pics observés correspondent à l'oxygène, aux produits de fission, aux actinides et aux éléments de la gaine. Ces pics peuvent correspondre à des ions secondaires sous forme monoatomique ou polyatomique (oxydes, carbures, hydrures, etc.), des ions chargés positivement ou négativement, monochargés ($z = 1$) pour la plupart, voire doublement chargés ($z = 2$) pour certains. Il importe de souligner que les spectres de masse sont dépendants de la composition isotopique des éléments, laquelle peut être très différente dans les combustibles irradiés comparés à celle des échantillons naturels comme l'illustre l'exemple du césium sur la Figure III-20.

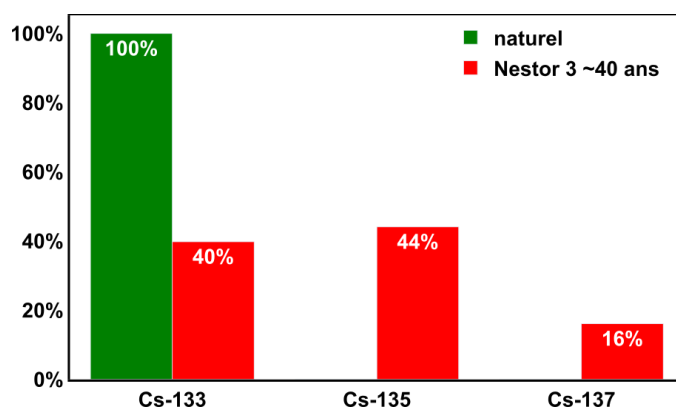


Figure III-20 Compositions isotopiques du césium naturel (vert) et du césium produit par fission (rouge) dans l'aiguille NESTOR 3 en considérant une durée de 40 ans depuis le début de l'irradiation (code d'évolution intégré à GERMINAL).

III.2.1.4.3.2. Images ioniques

Le SIMS permet d'acquérir également des images ioniques, montrant la distribution spatiale des isotopes sur un champ déterminé. Cette acquisition s'effectue assez rapidement, avec une durée de l'ordre d'une minute pour la mesure d'une espèce donnée sur un champ de $250\ \mu\text{m} \times 250\ \mu\text{m}$ avec un échantillonnage de 256×256 pixels

III.2.1.4.4. Gestion des interférences

Une des principales difficultés de l'analyse par SIMS dans les combustibles irradiés concerne le problème des interférences entre plusieurs espèces ionisées de même rapport m/z. Pour identifier ces interférences et pour essayer de s'en affranchir, une étude préalable

est conduite sur la base des masses atomiques de chaque espèce concernée, puis des analyses sont réalisées sur l'échantillon sous la forme de spectres de masses et d'images ioniques. Dans le cadre de cette thèse, des méthodes originales ont été développées à ce sujet pour gérer plus particulièrement les interférences qui affectent les mesures des éléments I et Te d'une part, et les mesures du Cs et du Ba d'autre part.

III.2.1.4.4.1. Interférence $\text{MoO}_2^-/\text{I}^-, \text{Te}^-$

Le premier cas d'interférence concerne les mesures de l'iode et du tellure, dont les isotopes majeurs : ^{127}I , ^{129}I , ^{128}Te et ^{130}Te ont des masses atomiques identiques à celles d'espèces polyatomiques du Mo, en l'occurrence $^{95}\text{Mo}^{16}\text{O}_2$, $^{97}\text{Mo}^{16}\text{O}_2$, $^{96}\text{Mo}^{16}\text{O}_2$ et $^{98}\text{Mo}^{16}\text{O}_2$ respectivement.

Sur la Figure III-21, le spectre de masse des ions secondaires négatifs acquis pour des valeurs m/z de 127 à 132 (courbe bleue) est comparé à la distribution isotopique du Mo sous forme oxyde (MoO_2) calculée dans l'aiguille NESTOR 3. Le pic mesuré à la masse 132, attribuée uniquement à $^{100}\text{Mo}^{16}\text{O}_2$, a été utilisé pour ajuster l'histogramme. On observe ainsi que les interférences par les espèces MoO_2 affectent la mesure des isotopes de l'iode et du tellure à hauteur de 3 % pour ^{128}Te et jusqu'à 72 % pour ^{127}I .

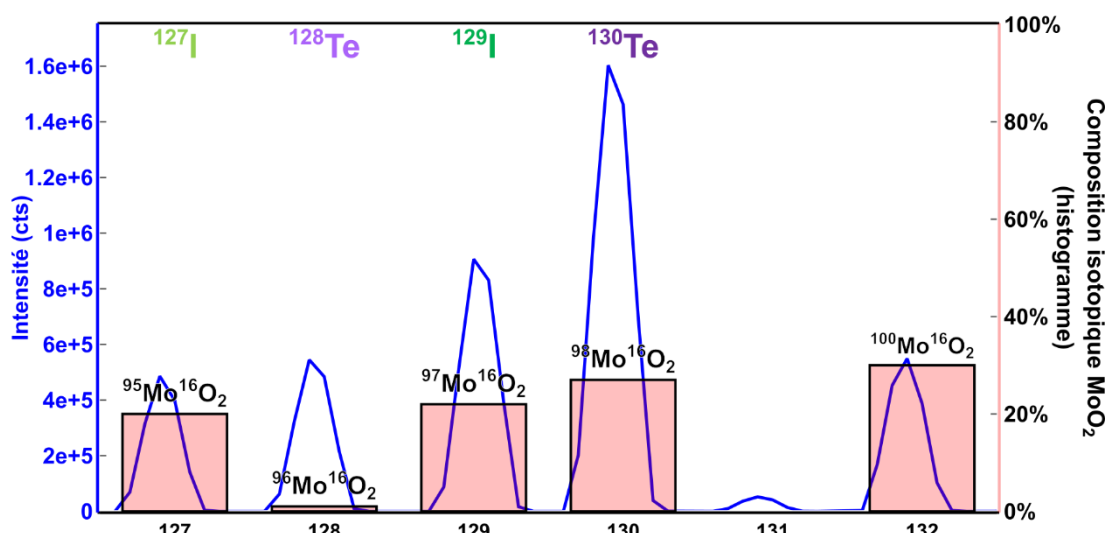


Figure III-21 Spectre de masse en ions secondaires négatifs acquis à l'interface pastille-gaine (courbe bleue) et comparaison avec la composition isotopique du molybdène dans le combustible (histogramme), calculée dans l'aiguille NESTOR 3.

La méthode mise en œuvre pour s'affranchir de ces interférences met à profit les différences de distribution en énergie qui apparaissent en SIMS entre les ions monoatomiques (I^- et Te^-) et les espèces polyatomiques (MoO_2^-). En effet, les profils en énergie des ions polyatomiques sont beaucoup plus étroits que ceux des ions monoatomiques. Cela s'explique par le fait que les ions polyatomiques résultent de la recombinaison, au-dessus de la surface, d'ions monoatomiques éjectés. Ce processus absorbe une partie de l'énergie cinétique des espèces recombinées, conduisant à des énergies moins dispersées que celles des ions monoatomiques [101].

La Figure III-22 compare les profils en énergie acquis sur les espèces pour lesquelles les rapports m/z correspondent à ceux des isotopes de l'iode, du tellure et des formes MoO_2 . Les profils pour les valeurs m/z égales à 127, 128, 129 et 130 résultent de la contribution des

éléments I et Te et de leurs interférents respectifs. Le profil pour la valeur m/z égale à 132 correspond pour sa part à la distribution de l'espèce $^{100}\text{Mo}^{16}\text{O}_2$ uniquement. Ce dernier, qui correspond donc à une espèce polyatomique, montre une distribution en énergie plus resserrée, mais surtout une perte quasiment totale d'intensité au-dessus de 60 eV. Cette observation est très intéressante, car elle signifie qu'il est possible d'éliminer la contribution des formes MoO_2 sur la mesure des isotopes de l'iode et du tellure en réalisant un filtrage en énergie en dessous de 60 eV. En pratique, ce filtrage est réalisé sur le SIMS par l'application d'un offset sur la haute tension de l'échantillon afin de décaler le faisceau ionique au niveau de la fente en énergie. Dans le cas présent, les mesures de l'iode et du tellure ont finalement été réalisées avec un offset de +60V par rapport à la tension nominale (-5kV).

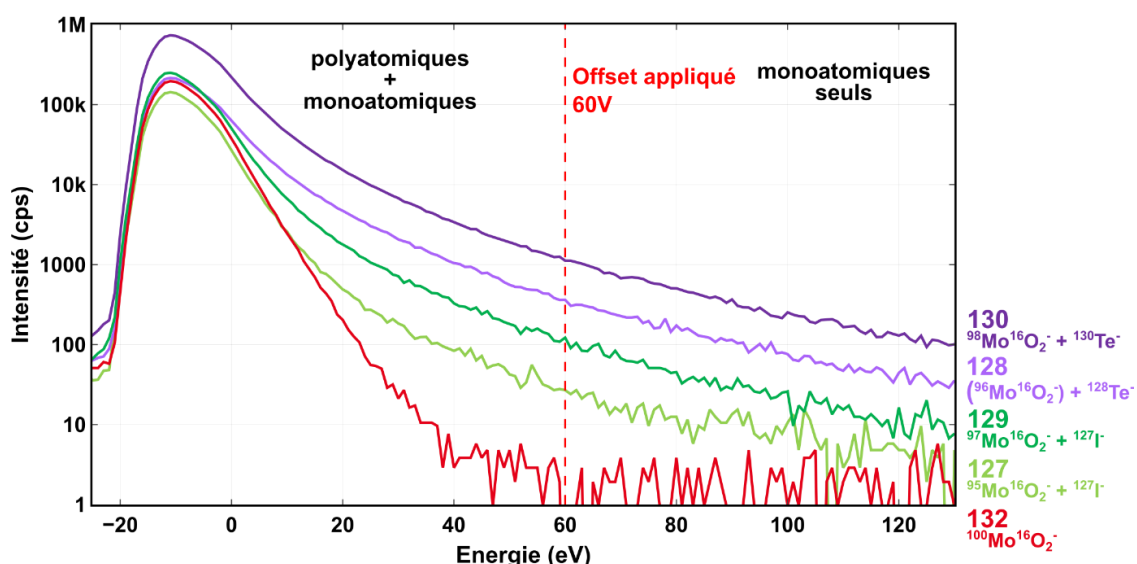


Figure III-22 Spectres en énergie en ions secondaires négatifs à l'interface pastille-gaine.

L'efficacité de cette procédure de filtrage énergétique a pu être validée sur des images ioniques acquises à l'interface pastille-gaine (Figure III-23) où l'on observe de gauche à droite :

- $m/z = 132$: image ionique provenant uniquement de $^{100}\text{Mo}^{16}\text{O}_2$,
- $m/z = 130$ sans offset : image ionique résultant de la contribution des espèces $^{130}\text{Te}^-$ et $^{98}\text{Mo}^{16}\text{O}_2^-$,
- $m/z = 130$ avec un offset en énergie de +60 V : image ionique provenant uniquement du $^{130}\text{Te}^-$.

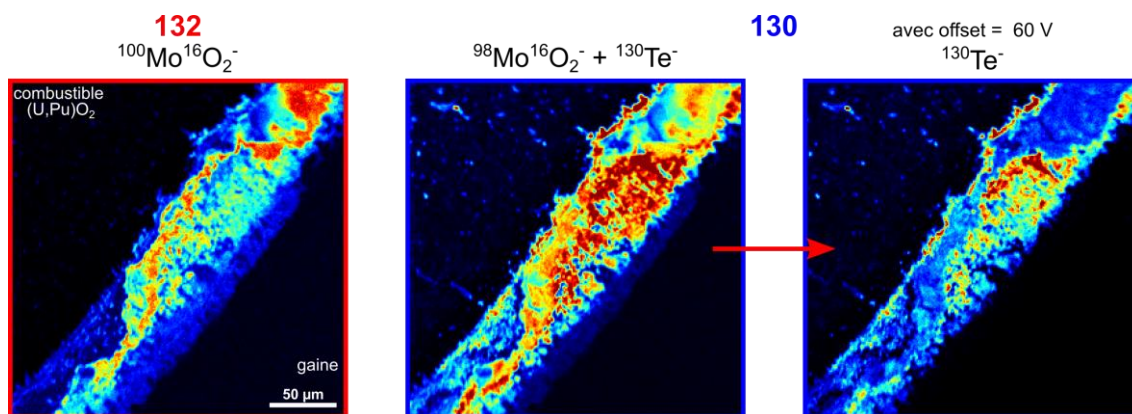


Figure III-23 Images ioniques acquises pour les espèces dont les valeurs m/z sont égales à 132 et 130, sans et avec offset de +60V pour cette dernière valeur.

III.2.1.4.4.2. Interférence Cs⁺/Ba⁺

Le deuxième cas d'interférence concerne les mesures du césium et du baryum, et en particulier des ions secondaires $^{137}\text{Cs}^+$ et $^{137}\text{Ba}^+$.

La Figure III-24 présente sur un même graphique le spectre de masse des ions secondaires positifs acquis pour des valeurs m/z de 133 à 138 (courbe rouge), la composition isotopique du césium (histogramme en barres vertes) et celle du baryum (histogramme en barres bleues), calculées pour l'aiguille NESTOR 3. La superposition des données met en évidence que les pics aux masses 133 et 135 correspondent exclusivement à la contribution du césium. Les masses 134, 136 et 138 sont, quant à elles, attribuées aux isotopes du baryum. Enfin, le pic à la masse 137 résulte de la contribution du césium et du baryum.

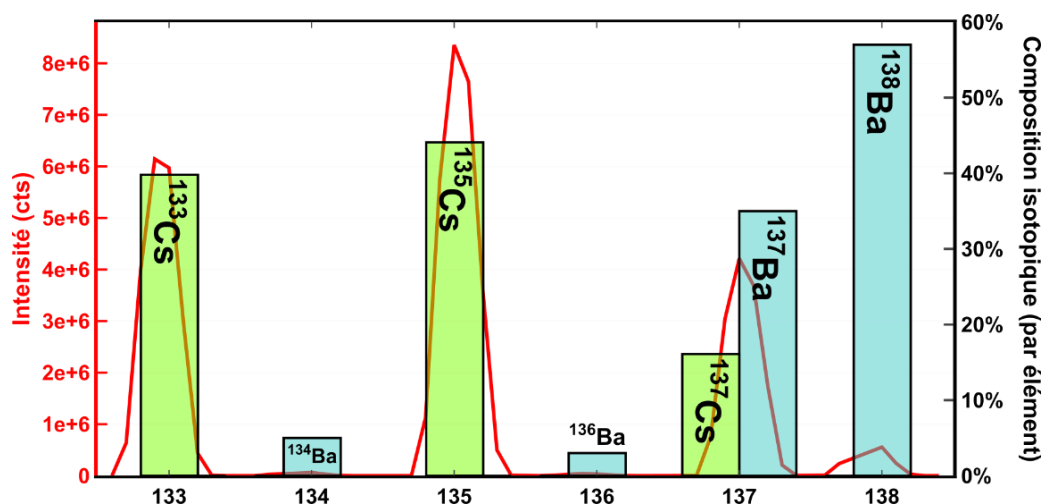


Figure III-24 Spectre de masse (courbe rouge) et compositions isotopiques du césium (histogramme vert) et du baryum (histogramme bleu) dans le combustible calculé dans les conditions NESTOR 3 (40 ans).

Pour le césium, les différents isotopes présentent, à l'interface, des distributions spatiales identiques, ce qui permet de considérer les images ioniques des masses 133 et 135 comme étant des images du Cs. En revanche, le baryum montre des distributions différentes selon les isotopes, un phénomène qui sera analysé en détail dans la sous-section III.4.1.1.

Pour pouvoir s'affranchir de l'interférence entre les isotopes ^{137}Cs et ^{137}Ba en particulier, une procédure originale a consisté à exploiter le fait que l'énergie de seconde ionisation du baryum, c'est-à-dire l'énergie nécessaire pour former des ions Ba^{2+} (10,0 eV), est beaucoup plus faible que l'énergie nécessaire pour former des ions Cs^{2+} (23,2 eV). La séparation des ions dans le spectromètre de masse du SIMS se faisant en fonction du rapport m/z , il en résulte que les pics mesurés aux masses $m/2$ sont donc beaucoup plus atténués pour les isotopes du Cs que pour ceux du Ba.

La Figure III-25 (a) présente les images acquises pour les valeurs m/z 133 et 137 et pour les mêmes valeurs divisées par 2, soit respectivement 66,5 et 68,5. La Figure III-25 (b) montre les cartographies du césium et du baryum acquises en microsonde exactement sur la même zone que les images SIMS. L'image ionique à $m/z = 133$, correspondant uniquement au $^{133}\text{Cs}^+$, présente une distribution très similaire à celle observée en microsonde pour cet élément Cs. En revanche, l'image acquise à la valeur m/z de 66,5 correspondant à l'espèce

$^{133}\text{Cs}^{2+}$, montre un signal très faible (< 5 cts), ce qui confirme que la double ionisation du césium est négligeable en SIMS.

L'image ionique à $m/z = 137$ résulte de la contribution des espèces ^{137}Cs et ^{137}Ba . On y retrouve en partie la distribution du césium, telle qu'observée sur l'image acquise en SIMS à $m/z = 133$ et sur la cartographie microsonde, notamment à proximité du combustible. L'image ionique obtenue à $m/z = 68,5$, et pour laquelle l'intensité atteint environ 300 cts, correspond quasi exclusivement au $^{137}\text{Ba}^{2+}$ et présente une distribution très cohérente avec celle observée sur la cartographie du baryum en microsonde.

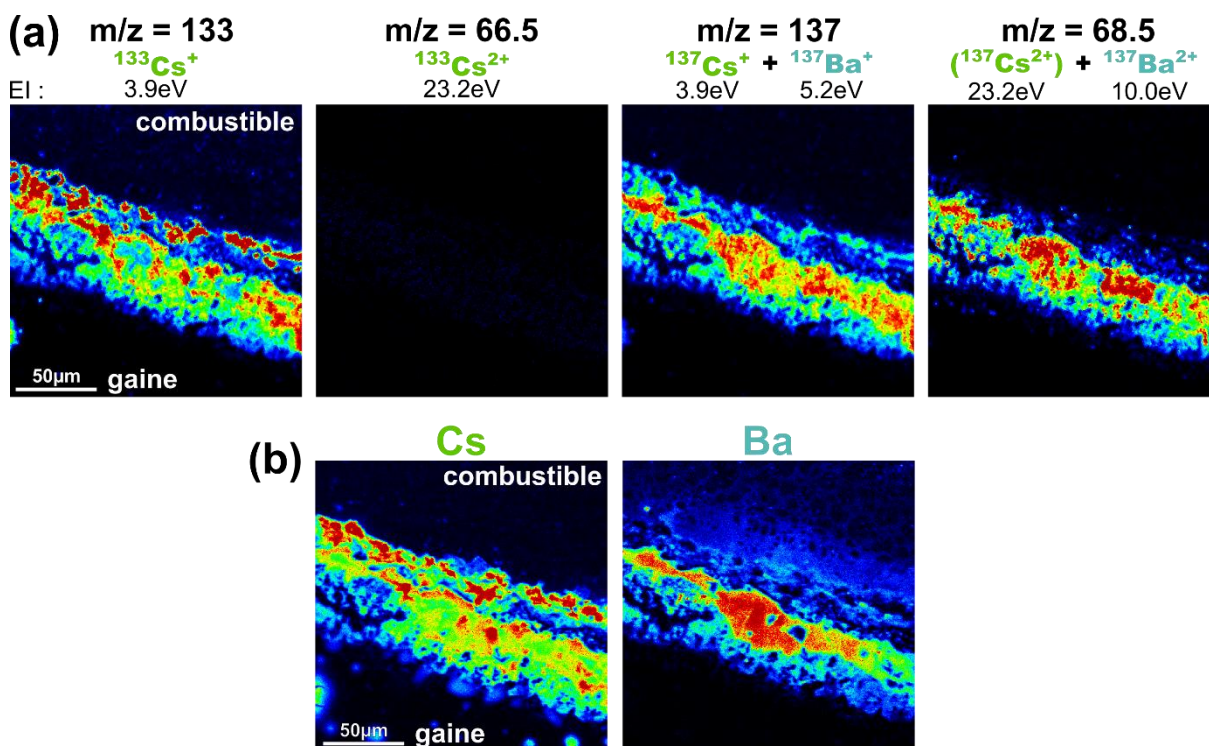


Figure III-25 (a) Images ioniques acquises en SIMS pour les valeurs $m/z = 133$, $66,5$, 137 et $68,5$ et énergies d'ionisation des éléments considérés pour chacune de ces valeurs. (b) Cartographies acquises en microsonde du césium et du baryum sur la même zone d'analyse à l'interface pastille-gaine de l'azimut 207° de MA07.

III.2.1.5. Méthodologie pour l'exploitation des données multi-techniques

La mise en œuvre conjointe des différentes techniques de caractérisation et des optimisations méthodologiques présentées précédemment a conduit à l'acquisition d'un volume important de données de différentes natures, comprenant notamment des données matricielles et d'imagerie. Ces données combinent des cartographies élémentaires obtenues par microsonde sur une dizaine d'éléments, des images ioniques acquises par SIMS sur une trentaine d'isotopes et de combinaisons polyatomiques ainsi que des observations microscopiques, optiques et électroniques. L'ensemble de ces informations a été recueilli pour plusieurs zones d'analyse (dix zones d'interface par échantillon) et pour deux échantillons.

La diversité et la quantité de ces données rendent leur exploitation très complexe, en particulier dans une optique de comparaison et d'interprétation croisée de résultats issus de sources multiples. Afin de répondre à ces contraintes, des outils dédiés d'analyse et de

visualisation interactive ont été mis en place, permettant une mise en regard des différentes informations et facilitant l'exploration simultanée des jeux de données.

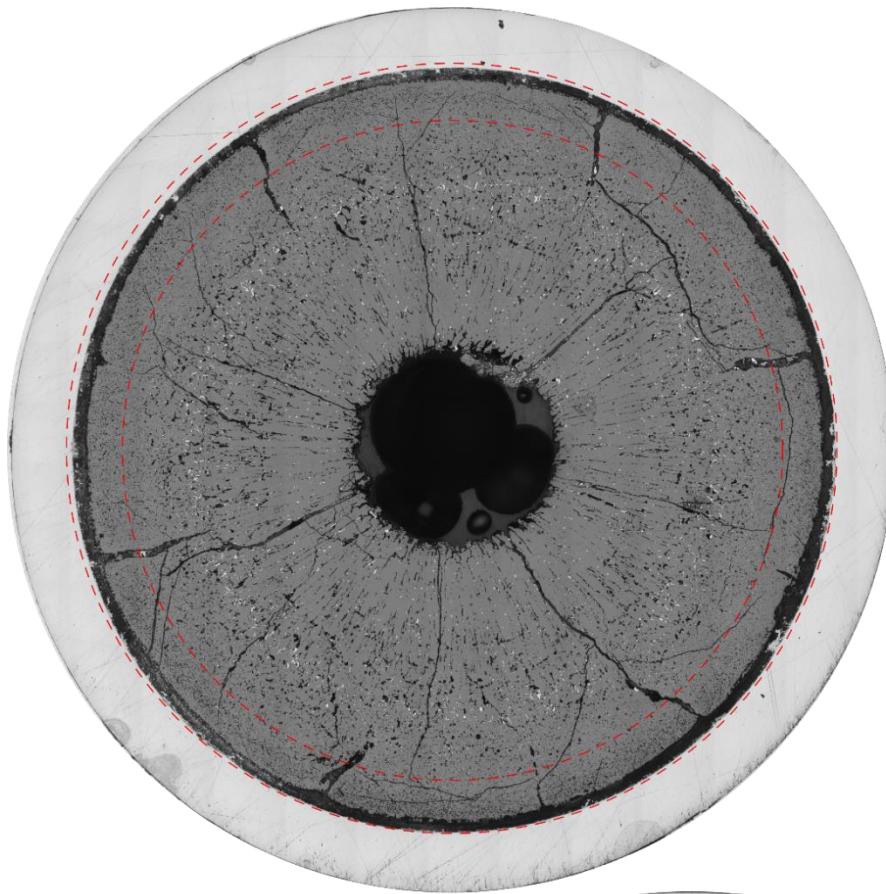
Ces outils, développés en environnement Python, reposent notamment sur l'utilisation du framework Dash [98] et du module graphique Plotly [97], ainsi que sur les bibliothèques NumPy [96] et Pandas [94] pour la manipulation et le traitement des données. Ils ont constitué un support méthodologique essentiel pour l'analyse et l'interprétation des résultats présentés dans la suite de ce chapitre.

III.2.2. Résultats

III.2.2.1. Macrographie des échantillons

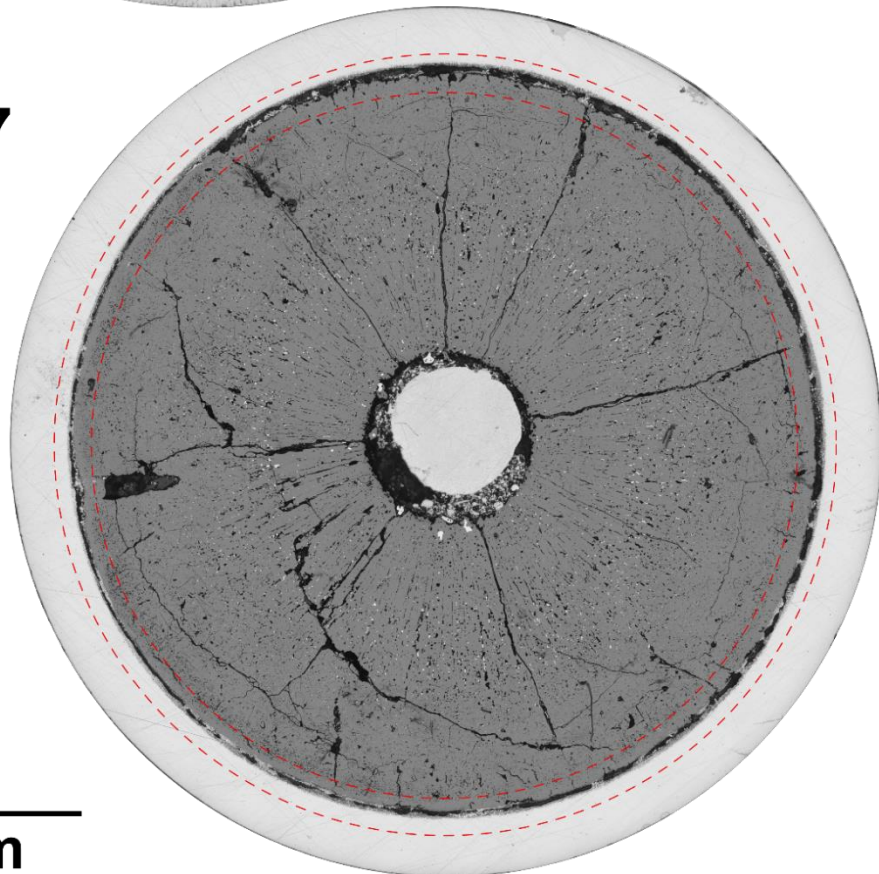
La Figure III-26 présente les macrographies des échantillons MA04 (PFM) et MA07 (HCF), observées au microscope optique après la préparation de surface, et la Figure III-27 présente les différentes régions microstructurales sur une coupe radiale de la pastille combustible pour chaque échantillon. Les valeurs indiquées sur ces dernières correspondent aux distances radiales (r/R) et aux largeurs moyennes des différentes zones microstructurales identifiées sur les macrographies.

L'analyse des deux macrographies (Figure III-26) révèle la présence d'un trou central au sein du combustible, plus large sur MA04 (rayon $\sim 760 \mu\text{m}$) que sur MA07 (rayon $\sim 640 \mu\text{m}$). Cette différence s'explique par une température au cœur plus élevée pour MA04 prélevé au PFM que pour MA07 prélevé en HCF (Figure II-3) en début d'irradiation lors de la formation du trou central. Le trou central est entouré dans les deux cas d'une zone de grains colonnaires, laquelle est plus étendue sur MA04, ce qui est cohérent avec la taille plus importante du trou central. En effet, ce dernier est alimenté par les pores de la pastille, qui restructurent le matériau en grains colonnaires lors de leur migration (chapitre I.2.2). En s'éloignant progressivement du centre, la microstructure évolue vers des grains équiaxes, avec une zone de transition marquée par une concentration accrue de phases blanches correspondant à des précipités métalliques de « métaux nobles » (chapitre I.3.2.3). En périphérie du combustible, on observe ensuite une évolution vers une zone restructurée de type HBS (chapitre I.2.2) dont la largeur est assez semblable sur les deux échantillons. Au-delà de la pastille combustible, la partie plus sombre correspond au jeu, sur lequel nous reviendrons en détail ultérieurement, et la dernière partie, plus claire, correspond à la gaine en acier austénitique.



**MA04
PFM**

**MA07
HCF**



2 mm

*Figure III-26 Macrographies des surfaces d'examen des échantillons MA04 - PFM et MA07 - HCF.
Les cercles en pointillés indiquent les délimitations des zones périphériques utilisées pour les
graphiques polaires de la Figure III-28.*

On note par ailleurs la présence de fissures radiales bien marquées dans les deux échantillons, dont certaines débouchent au niveau du jeu et constituent ainsi des voies potentielles de migration pour les produits de fission volatils.

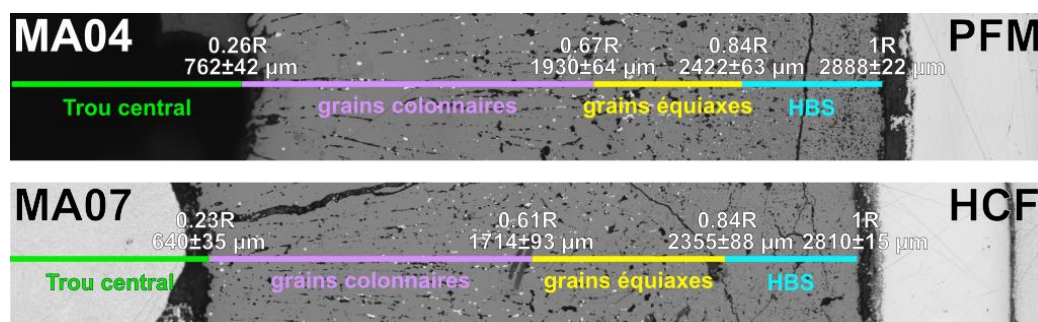


Figure III-27 Macrographies des deux rayons sélectionnés sur les échantillons MA04 et MA07 avec le repérage et les distances mesurées (moyennes et écarts-types sur toute la circonférence) pour les différentes zones microstructurales.

Afin de visualiser plus précisément les zones d'interface pastille-gaine qui sont l'objet d'étude de cette thèse, des graphiques polaires ont été construits (Figure III-28) dans les zones délimitées en pointillés rouges sur les macrographies (Figure III-26). Ces graphiques constituent en fait des zooms couvrant la plage radiale de 2600 µm à 3050 µm par rapport au centre du combustible.

Sur ces graphiques polaires (Figure III-28), quatre zones successives ont été distinguées : la partie du combustible (jaune), une région oxyde³⁴ et poreuse (vert), une zone métallique³⁵ (violet), puis la gaine saine (gris).

Pour MA04, le jeu occupé à la fois par les phases oxydes et les phases métalliques se situe à une distance comprise entre 2890 et 2980 µm environ par rapport au centre du combustible. On constate que ce jeu est plus décalé vers le centre de la pastille pour MA07 dans un intervalle compris entre 2810 et 2890 µm. En réalité, cet écart est lié à la taille du trou central qui est plus large sur MA04 que sur MA07. On note par ailleurs que la largeur du jeu est légèrement supérieure sur MA04 que sur MA07, avec des valeurs moyennes de 96 ± 17 µm³⁶ et de 75 ± 19 µm respectivement.

Une autre remarque intéressante concerne le fait que les régions métalliques sont uniquement situées côté gaine pour MA04, d'une largeur moyenne de 17 ± 12 µm alors que deux régions métalliques sont visibles pour MA07 : une au contact du combustible d'une largeur variable en fonction de l'azimut, de 13 ± 12 µm, et une autre plus épaisse ancrée à la gaine saine d'une largeur de 33 ± 11 µm. Par ailleurs, ces deux régions métalliques se rejoignent localement par un contact visible à plusieurs emplacements sur le graphique polaire (Figure III-28) et la macrographie (Figure III-26) de MA07.

³⁴ L'observation en microscopie optique révèle une structure poreuse non métallique, caractéristique de matériaux oxydes. Les analyses chimiques qui suivent confirment une forte concentration en oxygène dans cette région.

³⁵ La région métallique est délimitée manuellement et en réalité, d'après les analyses élémentaires qui suivent, elle peut contenir des phases métalliques oxydées et des phases oxydes non métalliques positionnées dans les interstices des phases métalliques.

³⁶ La valeur indiquée correspond à la moyenne $\pm$ l'écart-type (σ).

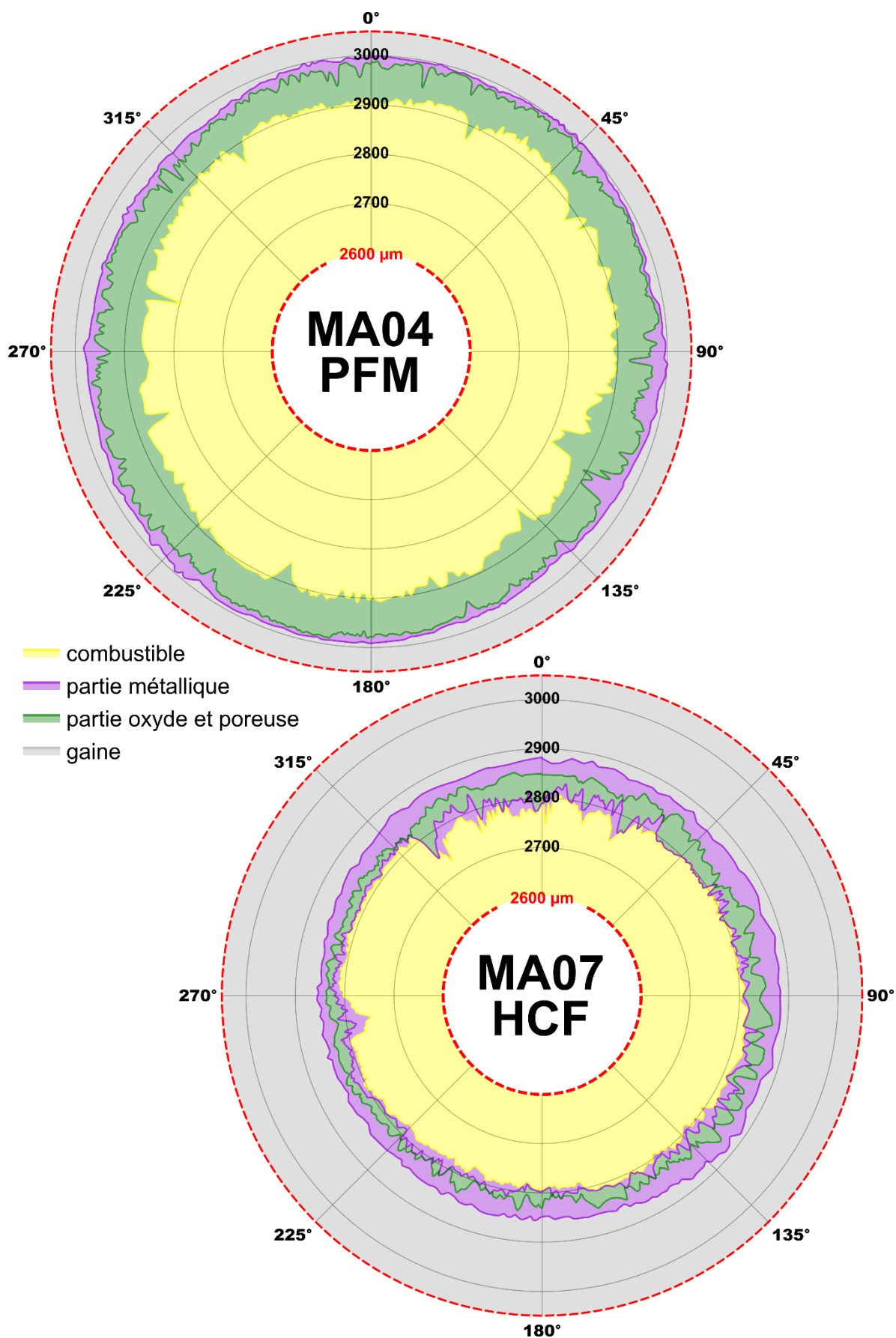


Figure III-28 Graphiques polaires pour les zones d'interface des échantillons MA04 et MA07 correspondant aux cercles en pointillés rouges sur les macrographies de la Figure III-26.

La partie oxyde et poreuse forme une couche plus épaisse pour MA04, avec une valeur moyenne de $78 \pm 18 \mu\text{m}$, en comparaison avec celle de MA07 dont l'épaisseur moyenne est de $29 \pm 19 \mu\text{m}$.

Les surfaces occupées par les parties oxydes et poreuses et des parties métalliques ont été calculées à partir de leurs délimitations (Tableau III-3). Il en ressort que la partie oxyde est plus étendue pour MA04 que pour MA07, et à l'inverse, la somme des deux parties métalliques de MA07 est plus étendue que la partie métallique de MA04.

Tableau III-3 Surfaces des parties oxydes et poreuses d'une part et des parties métalliques d'autre part, identifiées à l'interface pastille - gaine des échantillons MA04 et MA07.

	Parties oxydes et poreuses	Parties métalliques
MA04	1,44 mm ²	0,33 mm ²
MA07	0,51 mm ²	0,82 mm ²

III.2.2.2. Micrographies à l'interface pastille-gaine

La Figure III-29 et la Figure III-30 présentent les images optiques acquises sur 10 zones réparties le long de l'interface pastille-gaine, respectivement pour MA04 et MA07. Elles mettent en évidence à la fois une forte hétérogénéité des faciès et des différences marquées entre les deux échantillons.

Pour MA04 (Figure III-29), on constate la prédominance de la partie oxyde et poreuse par rapport à la partie métallique. Une fine couche, qui s'apparente à de la corrosion interne de la gaine, est visible sur les différentes micrographies avec des épaisseurs comprises entre 4 et 12 μm . Elle est accompagnée d'inclusions métalliques de tailles variées, de quelques μm jusqu'à une centaine de microns, comme par exemple à l'azimut 122° où une grande inclusion observée dans le jeu mesure environ 60 μm de largeur et 150 μm de longueur. Ces inclusions sont généralement localisées près de la gaine, mais pour certains azimuts, elles peuvent se retrouver également à proximité du combustible (22°, 225°, 348°).

Il est important de noter également que des différences d'altitude sont observées entre les différents matériaux d'interface, en général les phases métalliques se retrouvent au même plan que la gaine et le combustible. Pour la partie oxyde, on peut avoir des variations de profondeur jusqu'à 5 μm , ainsi que des cavités dépassant la dizaine de microns (azimuts 88°, 122°, 170°).

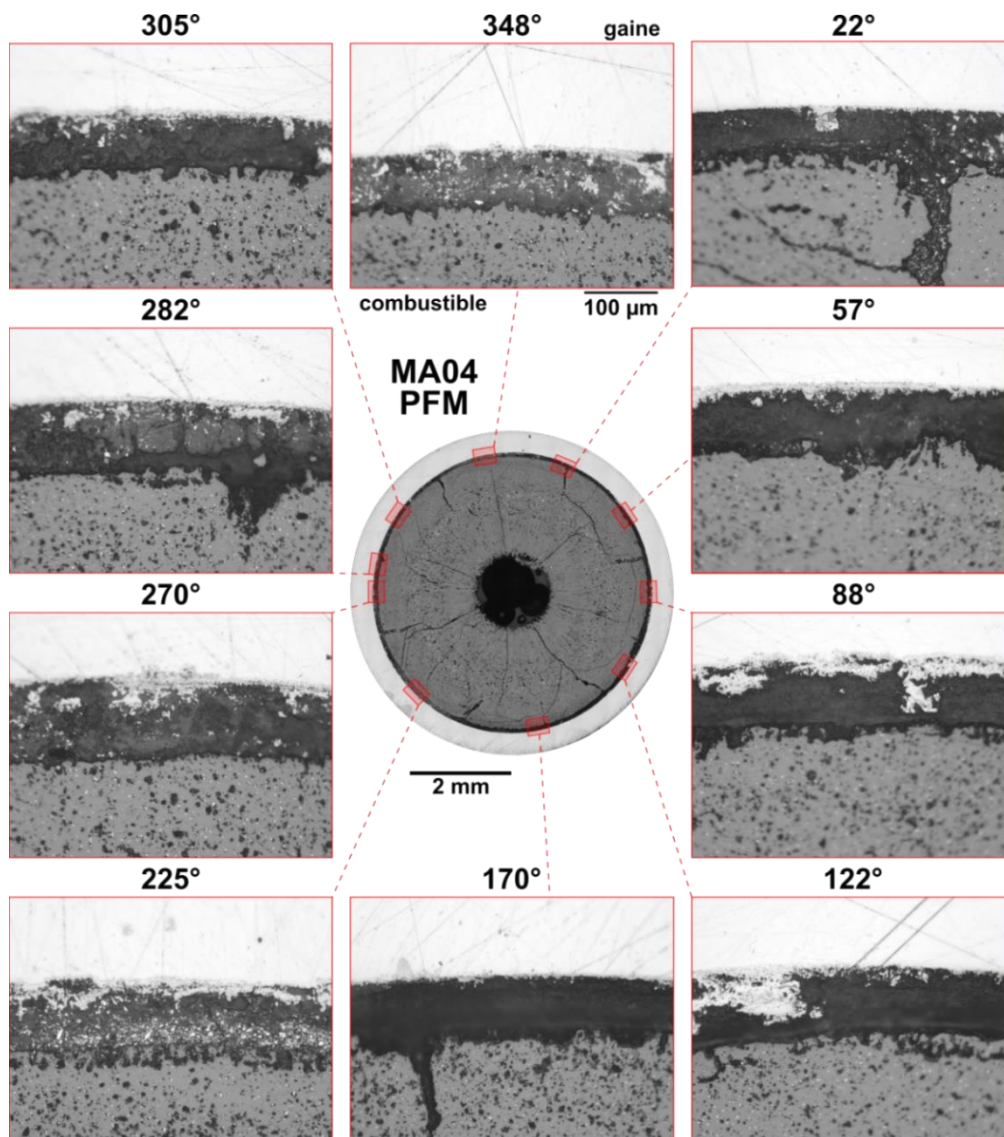


Figure III-29 Images optiques de l'interface pastille-gaine à plusieurs azimuts de l'échantillon MA04.

Pour MA07 (Figure III-30), on observe clairement l'existence de deux régions métalliques. Les micrographies révèlent que la région métallique côté gaine présente une forte hétérogénéité, marquée par des zones grises plus sombres localisées dans les interstices des phases métalliques plus claires, évoquant une possible présence de phase oxyde. Par ailleurs, la région métallique côté combustible apparaît plus homogène, avec des phases blanches plus larges.

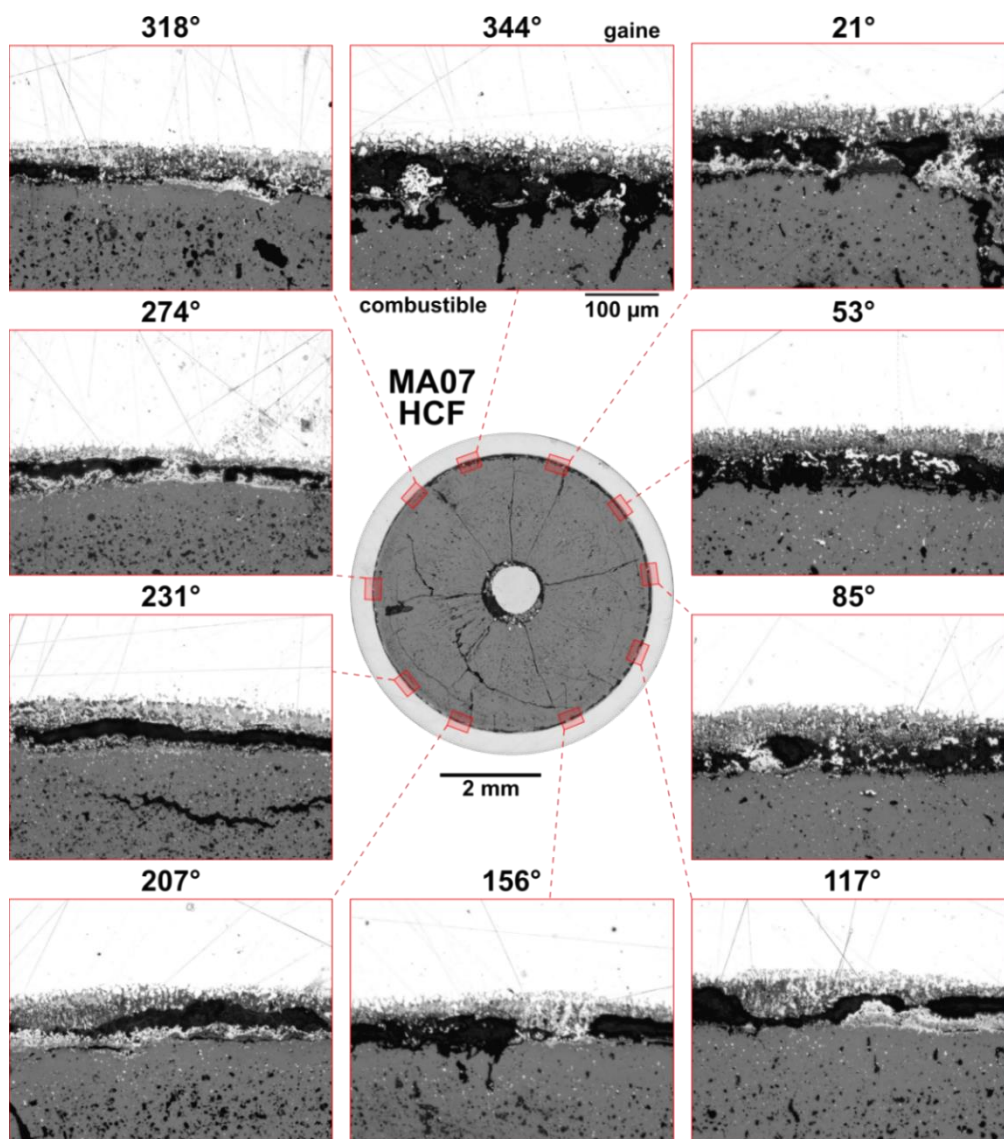


Figure III-30 Images optiques de l'interface pastille-gaine à plusieurs azimuts de l'échantillon MA07.

III.2.2.3. Images élémentaires et isotopiques sur deux zones spécifiques

Dans cette section, les résultats obtenus sur deux zones d'interface, sélectionnées respectivement aux azimuts 122° sur l'échantillon MA04 (Figure III-29) et 117° sur l'échantillon MA07 (Figure III-30), sont présentés. L'objectif ici est de tirer profit des cartographies élémentaires et isotopiques acquises en microsonde et en SIMS pour en extraire des informations sur la distribution des éléments au niveau de l'interface et en déduire éventuellement des associations inter-éléments. Ces observations au niveau de la surface d'examen sont complétées par des observations en profondeur rendues accessibles grâce à la mise en œuvre d'un faisceau d'ions focalisé (FIB) associé au MEB.

III.2.2.3.1. Azimut 122° de MA04

La zone sélectionnée à l'azimut 122° sur l'échantillon MA04 correspond à une zone où une large inclusion métallique ($\sim 60 \mu\text{m} \times 150 \mu\text{m}$) a été observée en microscopie optique. La Figure III-31 permet de visualiser plus précisément cette région et de repérer les zones d'acquisition des cartographies réalisées en microsonde (rouge) et en SIMS (vert).

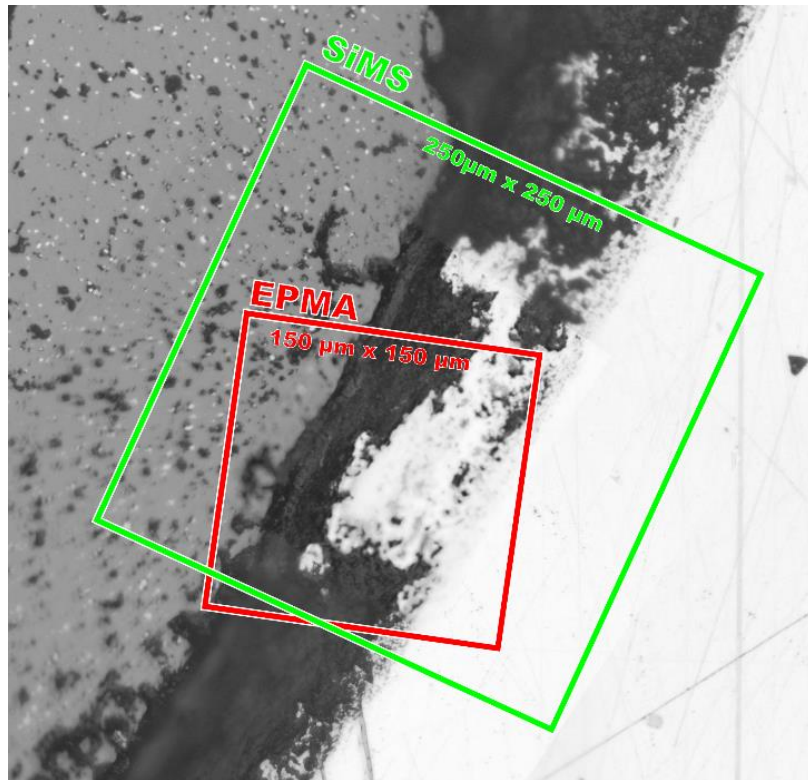


Figure III-31 Image optique de l'interface pastille-gaine à l'azimut 122° de MA04, avec le repérage des zones d'analyses en EPMA et SIMS.

III.2.2.3.1.1. Cartographies microsonde

La Figure III-32 présente les cartographies élémentaires quantifiées en microsonde dans la zone délimitée en rouge sur la Figure III-31. Ces cartographies sont accompagnées d'images en microscopie optique et électronique (SE et BSE) positionnées et mises à l'échelle pour se superposer avec les cartographies élémentaires, permettant de mettre en évidence les microstructures et les contrastes chimiques.

Sur ces figures, on distingue :

- La zone combustible, identifiée grâce à la cartographie de l'uranium (à gauche).
- La gaine, caractérisée par des concentrations élevées et relativement homogènes en fer, chrome et nickel (à droite).

L'image SE permet de visualiser la topographie de l'interface. La grande inclusion et la couche métallique en contact avec la gaine présentent une surface lisse et une altitude semblable à la gaine et au combustible, tandis qu'une région plus poreuse apparaît plus en profondeur, en particulier entre l'inclusion et la périphérie du combustible.

À l'interface, on observe l'oxygène provenant du combustible, avec une concentration relativement homogène dans la zone poreuse et des formes concentriques bien visibles dans l'inclusion.

Parmi les produits de fission identifiés, on note la présence de molybdène, de palladium, de césium, de baryum et de tellure, qui présentent des distributions très distinctes. Concernant les éléments de la gaine, le fer et le nickel montrent des répartitions similaires, tandis que le chrome présente une distribution différente.

On observe que la grande inclusion métallique est hétérogène du point de vue de sa composition. Le centre de l'inclusion présente une forte concentration en molybdène, correspondant à une phase métallique riche en cet élément et ne contenant pas d'éléments constitutifs de la gaine (Fe, Ni, Cr). Cette phase est donc attribuée au JOG. Sa périphérie est constituée de phases de compositions distinctes : l'une associant principalement le fer, le nickel et le palladium, et l'autre le fer, le nickel et le molybdène. Ces associations, également observées dans la couche métallique présente sur la paroi interne de la gaine, peuvent être attribuées à la ROG, en raison de la présence d'éléments constitutifs de la gaine.

Par ailleurs, le chrome, associé à l'oxygène, est visible à la fois dans l'inclusion et dans la couche située sur la paroi de la gaine. Ces oxydes de chrome se caractérisent par des zones plus sombres sur l'image BSE. D'autres phases Cr-O présentent également des teneurs non négligeables en baryum et uranium.

Dans les régions poreuses et plus profondes, on observe des phases associant le césium, le baryum, le molybdène et l'oxygène. Le baryum présente une distribution différente de celle du césium.

On observe également du tellure associé au césium à l'interface entre la zone oxyde et poreuse et l'inclusion métallique ainsi que dans la couche métallique sur la paroi interne de la gaine. Le tellure semble localisé aux alentours des phases de ROG, tel que les phases associant Fe-Pd-Ni et Fe-Mo-Ni.

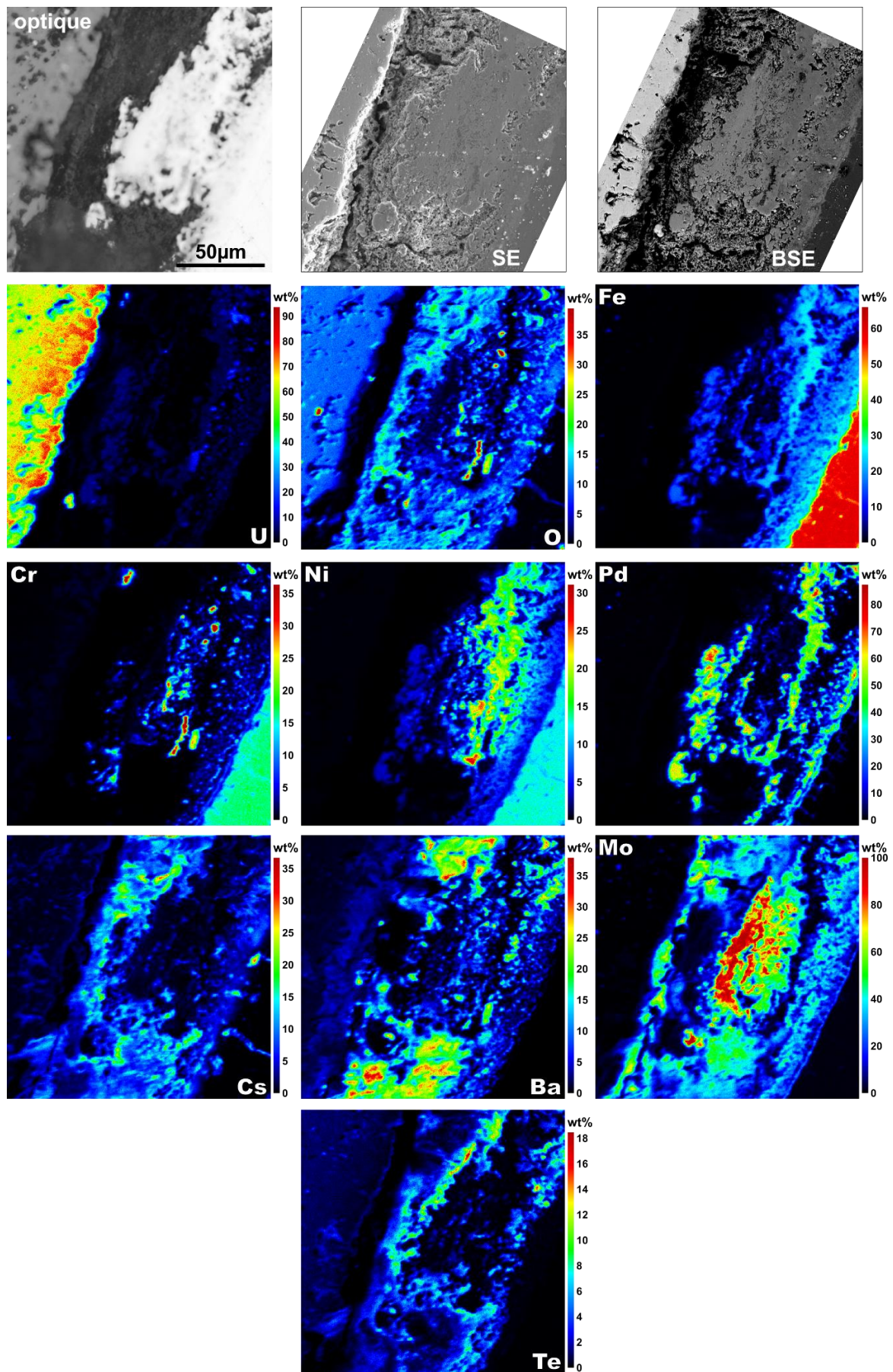


Figure III-32 Images de l'interface à l'azimut 122° de MA04 : image en microscopie optique, images SE et BSE acquises en MEB, et cartographies élémentaires obtenues par EPMA.

A partir de ces nombreuses informations extraites des cartographies en microsonde, il a été possible au final de corréliser les principales associations ainsi identifiées avec les faciès observés sur l'image BSE. Le résultat de cette approche synthétisé sur la Figure III-33 met clairement en évidence la complexité et la grande variabilité de composition chimique à l'intérieur du jeu pastille-gaine de cet échantillon MA04.

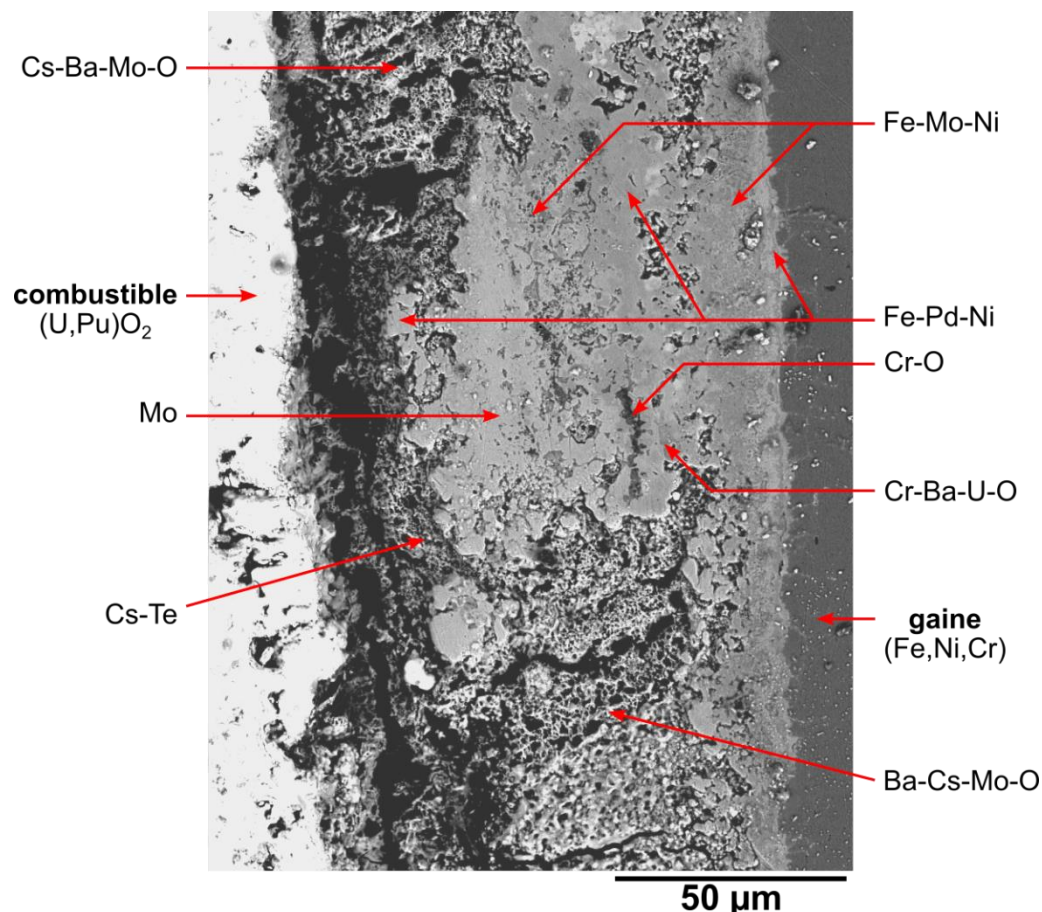


Figure III-33 Image BSE de l'interface à l'azimut 122° de MA04, montrant les différentes associations d'éléments identifiées à partir des cartographies EPMA (cf. Figure III-32).

III.2.2.3.1.2. Images ioniques SIMS

La Figure III-34 présente les images ioniques de différents ions secondaires, positifs et négatifs, acquises dans la zone délimitée en vert sur la Figure III-31.

Les images en $^{238}\text{U}^{16}\text{O}^+$ et en $^{56}\text{Fe}^+$ permettent de distinguer respectivement le combustible (à gauche) de la gaine (à droite). Les résultats apparaissent globalement cohérents avec ceux obtenus par microsonde.

On observe la présence de fer au niveau de l'interface, mais aussi sous la forme de petits précipités dans le combustible à des distances de plus d'une centaine de microns de la périphérie.

Le chrome se révèle être davantage présent sous forme $^{52}\text{Cr}^{16}\text{O}_2$ à l'interface que dans la gaine comparée à la forme ^{52}Cr ; ce qui renforce l'hypothèse d'une forme oxyde du chrome à l'interface.

Le molybdène montre des distributions distinctes selon les formes ioniques mesurées :

- sous forme métallique ($^{100}\text{Mo}^+$), sa distribution correspond bien à la zone riche en Mo dans le centre de l'inclusion métallique identifiée sur la cartographie microsonde du molybdène (Figure III-32).
- sous forme oxyde ($^{100}\text{Mo}^{16}\text{O}_2^-$), sa répartition est cohérente avec l'image ionique de l'oxygène. Elle est semblable également à celle du césium (EPMA et SIMS) et en partie à celle du baryum (EPMA uniquement), ce qui laisse supposer qu'il pourrait s'agir de formes molybdates.

La distribution de $^{128}\text{Te}^-$ apparaît cohérente avec la distribution du tellure déterminée en microsonde (Figure III-32), présentant notamment une forte réponse entre la zone oxyde (Cs, Mo, O) et le précipité métallique, ainsi qu'au niveau de la paroi interne de la gaine.

Le SIMS permet également de détecter des éléments traces non identifiés par microsonde, notamment le rubidium ($^{87}\text{Rb}^+$). Bien que la chimie du Rb soit proche de celle du césium et malgré les associations connues entre ces deux éléments dans le combustible, leurs distributions diffèrent nettement au niveau de l'interface. Les ions $^{87}\text{Rb}^+$ montrent une forte réponse près de la gaine, avec une distribution assez semblable à celle des ions $^{16}\text{O}_2^-$. Dans le combustible, la distribution de $^{87}\text{Rb}^+$ présente des similitudes avec celle de $^{128}\text{Te}^-$.

Enfin, le $^{138}\text{Ba}^+$ présente une distribution singulière, différente de celle observée pour le baryum en microsonde (Figure III-32). Cette différence s'explique par le fait que les isotopes du baryum proviennent en partie de la décroissance du Cs. Ce point sera discuté plus en détail dans la sous-section III.4.1.1. Concernant l'isotope ^{138}Ba , on observe qu'il est principalement localisé au niveau du précipité métallique et près de la paroi de la gaine, où un signal en $^{52}\text{Cr}^{16}\text{O}_2^-$ est également détecté.

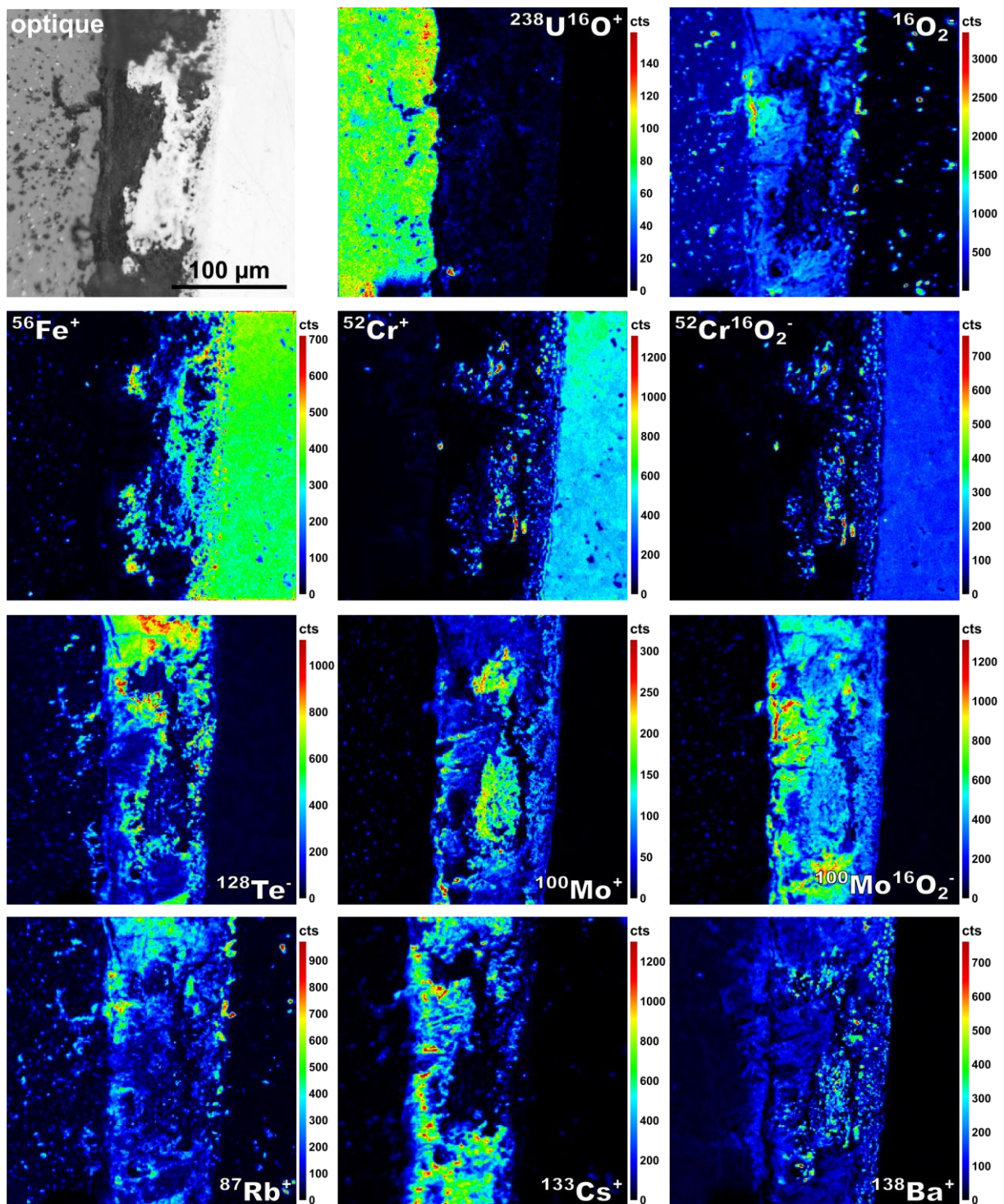


Figure III-34 Images de l'interface à l'azimut 122° de MA04 : image en microscopie optique, images SE et BSE acquises en MEB, et images ioniques obtenues par SIMS.

III.2.2.3.1.3. Images MEB sur une zone excavée perpendiculairement à la surface d'examen

Sur la même zone d'interface à l'azimut 122°, un examen en profondeur a été pu être réalisé en mettant à profit les possibilités offertes par le couplage d'un FIB avec le MEB du laboratoire. Cette technique a permis le décaissement de matière afin de créer une excavation de forme trapézoïdale à la surface de l'échantillon, d'une longueur d'environ 130 μm sur la petite base et d'une profondeur proche de 30 μm , et traversant l'ensemble du jeu situé entre la pastille et la gaine.

Les images de la Figure III-35 (a), (b) et (c) permettent de localiser la zone d'excavation par rapport à la zone de surface analysée en microsonde. Il convient de noter que la cartographie du molybdène présentée en Figure III-35 (b) est inversée par rapport à celle de la Figure III-33. La Figure III-35 (d) présente une image BSE de la zone excavée, acquise avec une vue oblique par rapport à la surface du tronçon. Cette représentation permet de visualiser le mur (fond vert) ainsi créé à la petite base, dont le plan est perpendiculairement à la surface d'examen, offrant ainsi un accès à la microstructure en profondeur des matériaux constituant l'interface.

Ce même mur est présenté en détail sur l'image BSE panoramique de la Figure III-35 (e), obtenue par assemblage de plusieurs images à fort grossissement. Cette méthode permet ainsi de visualiser l'intégralité de la microstructure en profondeur au niveau de l'interface pastille-gaine.

Cette approche présente également l'avantage de s'affranchir des altérations induites en surface de l'échantillon lors des étapes de préparation, permettant ainsi l'observation d'une microstructure plus représentative de l'état réel des matériaux.

Au niveau du jeu, l'image obtenue met clairement en évidence que la microstructure est extrêmement complexe et hétérogène en termes de taille, de morphologie et de composition chimique (contraste en Z) des constituants.

Sur la Figure III-36, l'image BSE du mur (a) est présentée avec les profils extraits des cartographies quantitatives EPMA réalisées en surface : les valeurs de concentration correspondant aux valeurs déterminées exactement à l'aplomb du mur.

De cette façon, la gaine est bien identifiée à gauche de l'image où elle présente un aspect très sombre (éléments légers Fe, Ni, Cr), tandis que le combustible apparaît à droite où il ressort sous la forme d'une structure très claire (éléments lourds dont U). On observe aussi très nettement une zone plus profonde côté combustible où la courbe correspondant au total des concentrations chute fortement en dessous de 100 % en raison des difficultés de mesure à cet endroit.

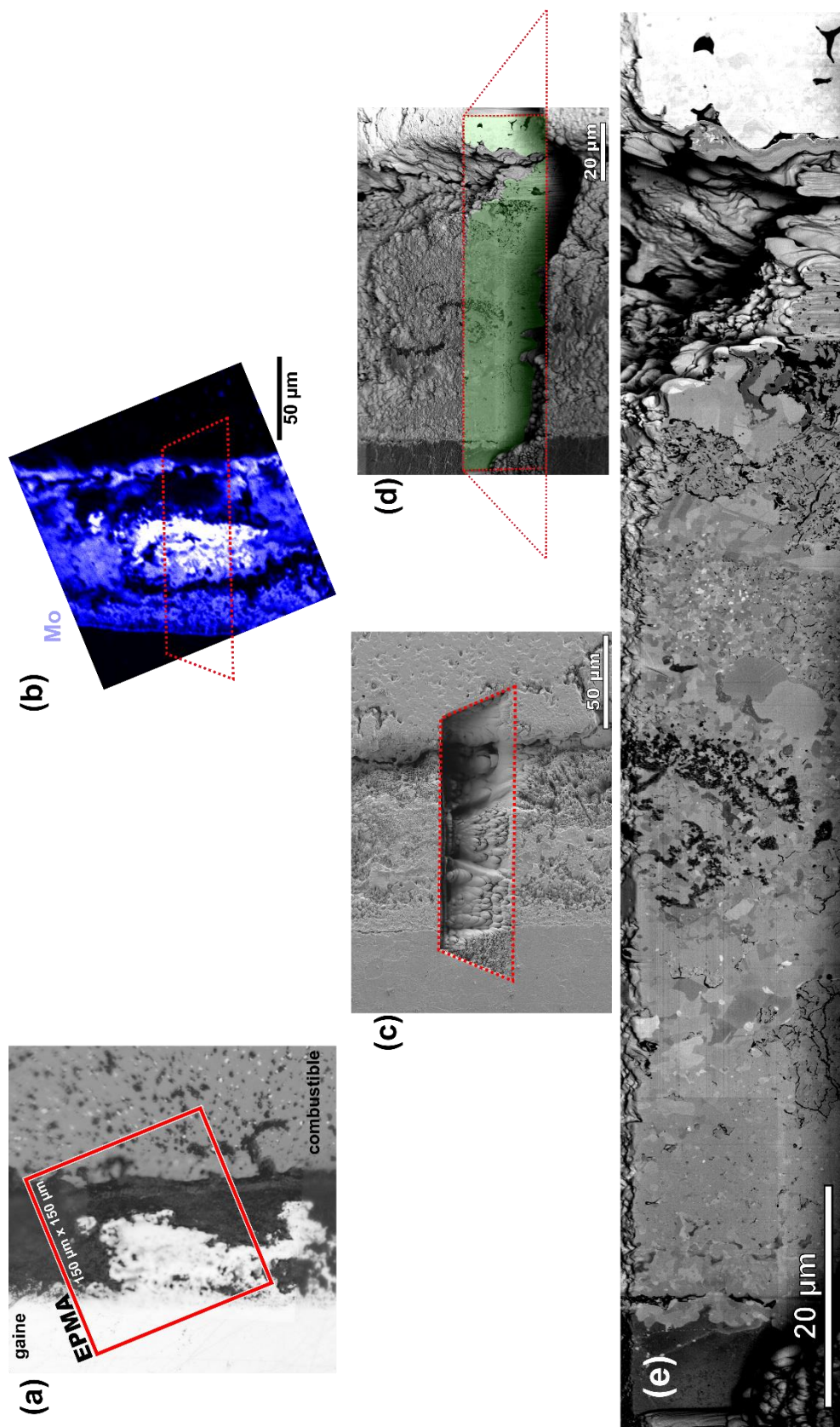
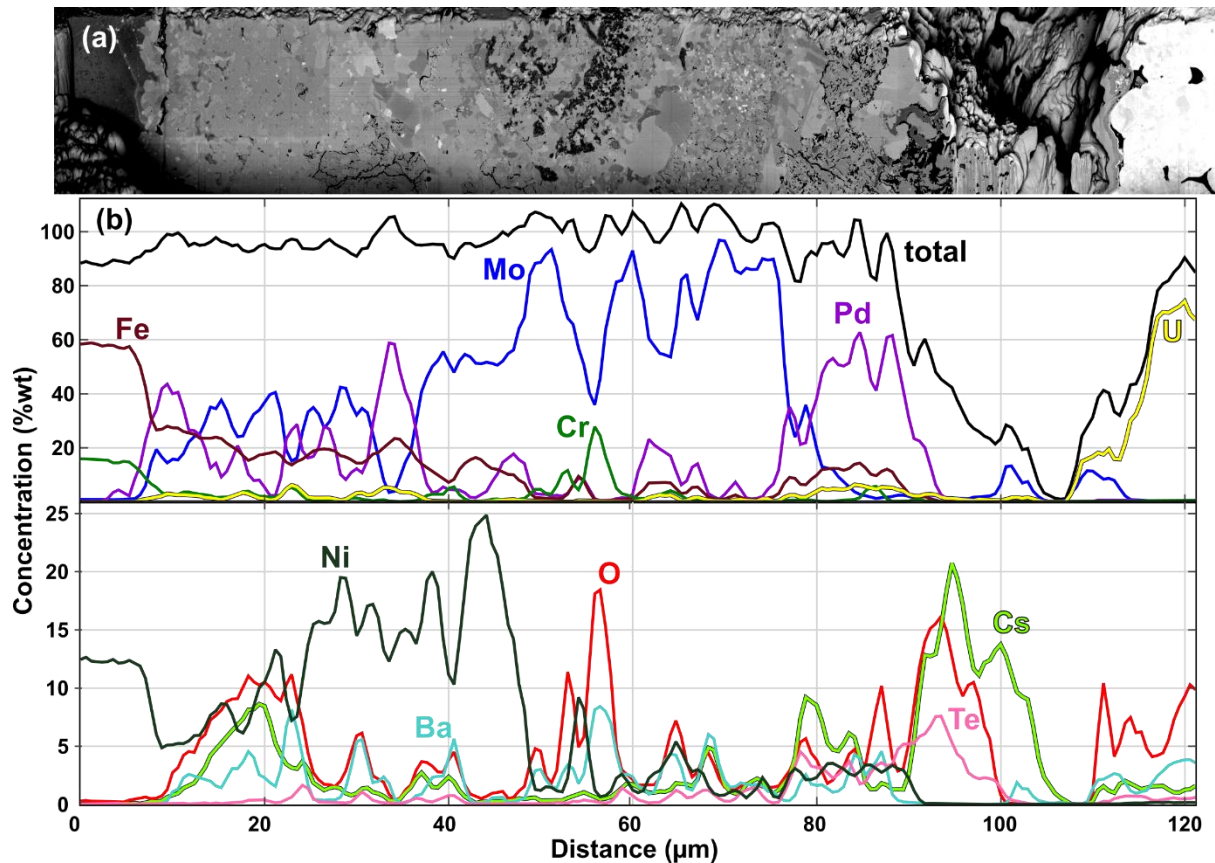


Figure III-35 (a) Image optique de l'interface 122° de MA04 avec délimitation de la zone d'acquisition des cartographies microsonde ; (b) cartographie microsonde du molybdène de l'interface avec délimitation de la zone d'excavation choisie (trapèze) ; (c) image SE après excavation FIB de l'interface ; (d) image BSE de l'interface en vue oblique par rapport à la surface du tronçon, mettant en évidence le mur en profondeur, situé sur la petite base du trapèze de la zone excavée (fond vert) ; (e) image BSE du mur en profondeur, identifié en (d).



III.2.2.3.2. Azimut 117° de MA07

Pour le second échantillon, la zone choisie pour les examens en microsonde, en SIMS et au MEB-FIB correspond à une interface marquée par deux régions métalliques distinctes : l'une ancrée au combustible et l'autre à la gaine saine, comme le montre clairement l'image optique sur la Figure III-37. Sur cette figure apparaissent également les deux zones qui ont été sélectionnées pour les cartographies en microsonde (cadre rouge) et en SIMS (cadre vert).

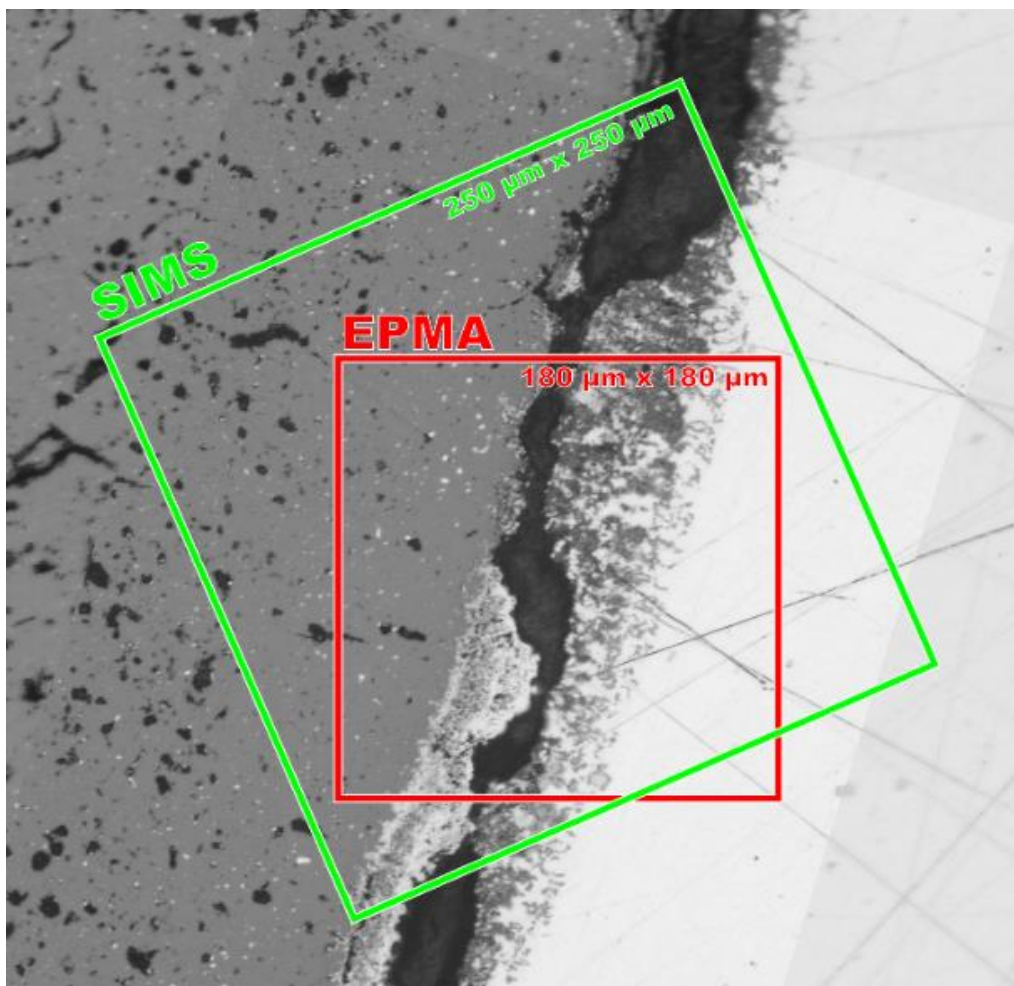


Figure III-37 Image optique de l'interface pastille-gaine à l'azimut 117° de MA07 délimitant les zones d'analyses EPMA et SIMS.

III.2.2.3.2.1. Cartographies microsonde

La Figure III-38 présente les cartographies quantifiées en microsonde de l'interface pastille-gaine dans la zone délimitée en rouge sur la Figure III-37. Les cartographies de l'uranium et des éléments de la gaine (Fe, Ni et Cr) permettent de distinguer la pastille combustible (à gauche) et la gaine (à droite).

Les éléments identifiés à l'interface sont les mêmes que pour l'azimut 122° de MA04, avec l'oxygène présent dans la phase oxyde, mais aussi dans les deux régions métalliques. Parmi les produits de fission, on retrouve le césium, le baryum, le molybdène, le palladium et le tellure, auxquels s'ajoute l'iode, qui n'avait pas été cartographié dans le premier échantillon. Enfin, les éléments de la gaine, tels que le fer et le nickel, présentent également une distribution similaire à l'interface, tandis que le chrome apparaît dissocié de ces deux éléments.

Les deux régions métalliques sont majoritairement constituées de fer et de nickel. Dans la région au contact du combustible, ces éléments sont uniquement associés au palladium, tandis que dans la partie ancrée à la gaine saine, ils sont associés soit au palladium, soit au molybdène. Des petits précipités associant Fe-Pd-Ni sont également visibles dans la pastille combustible. À la frontière avec la gaine saine, on observe une zone enrichie en nickel, avec des teneurs plus élevées de 5 wt% environ par rapport à la gaine.

Sur toute cette zone, le chrome est présent dans les deux régions métalliques où il est étroitement associé à l'oxygène. Côté gaine, les oxydes de chrome viennent majoritairement combler les interstices entre les phases Fe-Pd-Ni ou Fe-Mo-Ni. Sur l'image BSE, on note que la concentration plus élevée en Cr se traduit par une zone plus sombre, cohérente avec un numéro atomique plus faible que le numéro atomique moyen sur le reste de la zone cartographiée.

Le césium, le baryum, le molybdène et l'oxygène sont associés dans la région centrale, où l'image SE révèle une différence d'altitude par rapport aux régions métalliques situées de part et d'autre, à la gaine et au combustible. Leur association est également observée dans la région métallique côté gaine, en contraste avec la distribution du fer.

L'iode apparaît principalement sous forme de taches concentriques localisées à l'interface où il est associé au césium, surtout dans la région métallique du côté gaine. Une réponse plus diffuse est visible dans la région oxydée où l'iode semble corrélé aux éléments Cs, Ba et O.

Le tellure est observé en périphérie du combustible ainsi que dans les deux régions métalliques proches des phases Fe-Pd-Ni et Fe-Mo-Ni. Associé au césium, le tellure semble se distribuer en bordure de ces phases.

Enfin, l'argent est présent sous forme de petits précipités dispersés dans le jeu et associé au palladium. Sa présence apparente dans le combustible est en réalité liée à une interférence spectrale : la raie $M\alpha$ de l'uranium interfère sur la raie $L\beta$ de l'argent.

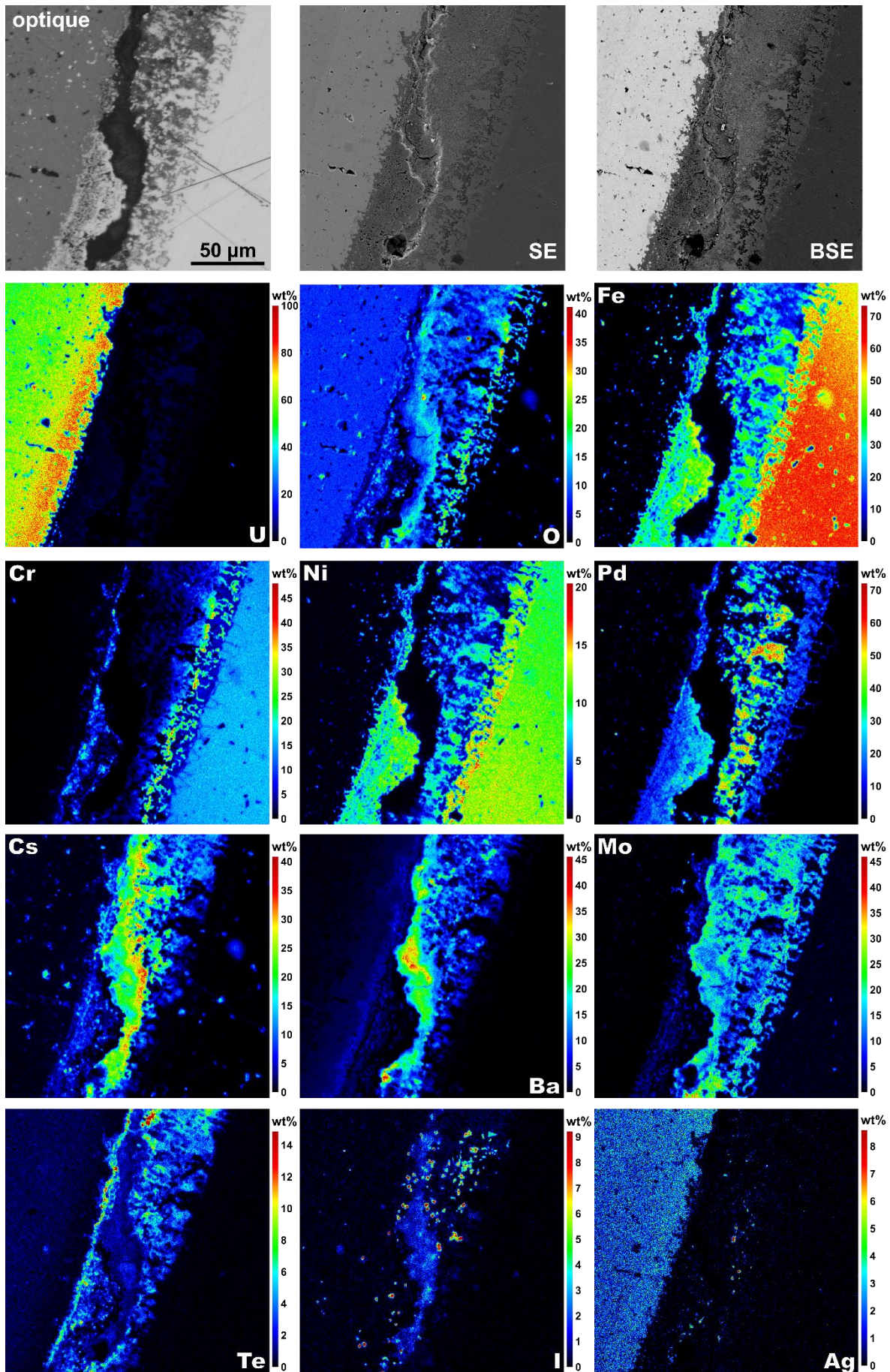


Figure III-38 Cartographies élémentaires EPMA de l'interface à l'azimut 117° de MA07.

Comme pour l'échantillon MA04 précédemment, les associations élémentaires identifiées à partir des cartographies en microsonde ont pu être positionnées sur l'image BSE de la Figure III-39. Là encore, la complexité à la fois microstructurale et chimique de l'interface ressort très clairement.

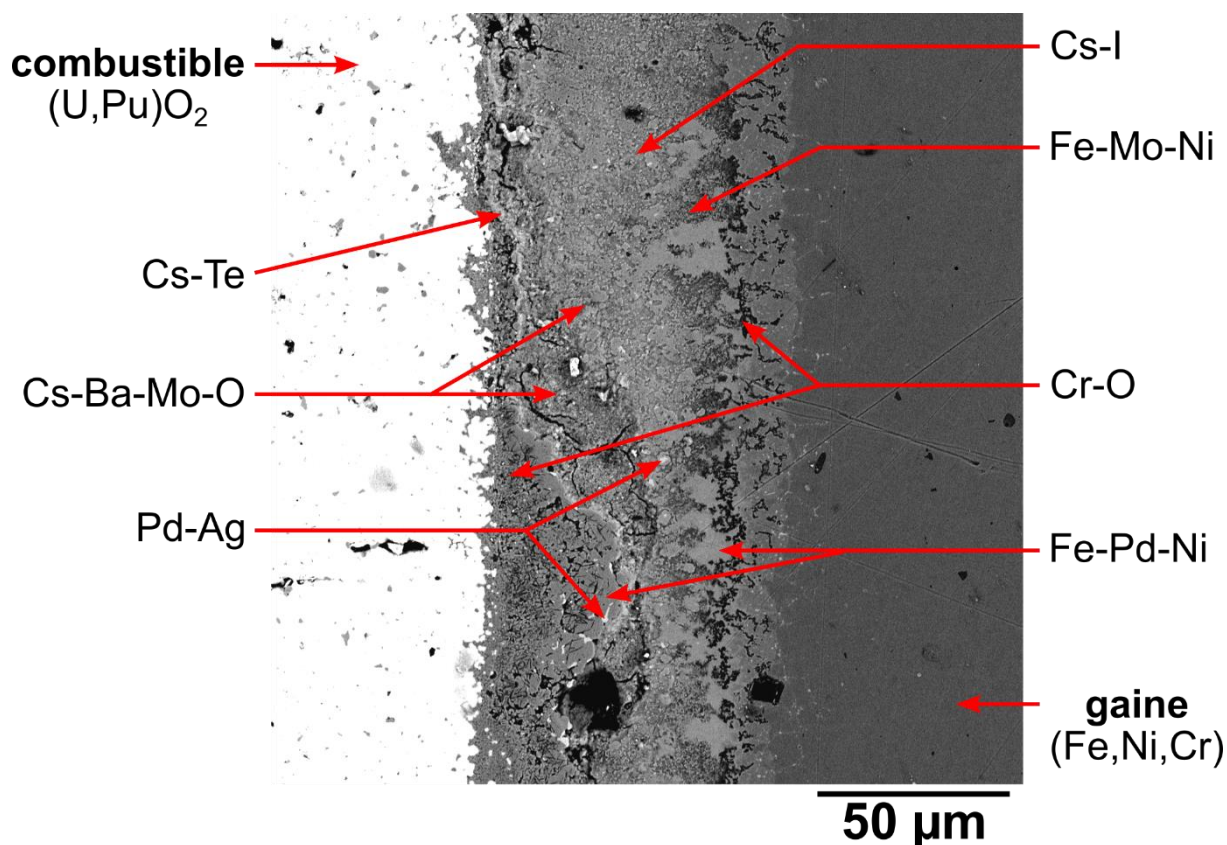


Figure III-39 Image BSE de l'interface à l'azimut 117° de MA07, montrant les différentes associations d'éléments identifiées à partir des analyses cartographiques EPMA (cf. Figure III-38).

III.2.2.3.2.2. Images ioniques SIMS

La Figure III-40 présente les images ioniques acquises en SIMS au niveau de l'encadré vert de la Figure III-37. Les images en $^{238}\text{U}^{16}\text{O}^+$ et en $^{56}\text{Fe}^+$ permettent de distinguer le combustible (à gauche) de la gaine (à droite). Comme pour l'azimut 122° de MA04, les résultats sont globalement cohérents avec les cartographies élémentaires acquises en microsonde (Figure III-38).

Le $^{56}\text{Fe}^+$ est détecté dans les deux régions métalliques ainsi que dans le combustible, sous forme de petits précipités. Les distributions en $^{52}\text{Cr}^{16}\text{O}_2^-$ et en $^{52}\text{Cr}^+$ correspondent bien à la cartographie du chrome en microsonde.

Le molybdène présente deux distributions distinctes :

- sous forme oxyde $^{100}\text{Mo}^{16}\text{O}_2^-$, en association avec le césium, le baryum et l'oxygène ;
- sous forme métallique $^{100}\text{Mo}^+$, exclusivement localisée dans la région métallique du côté gaine, en association avec le fer.

Le $^{133}\text{Cs}^+$ montre une réponse très marquée dans la partie supérieure droite de l'image. Cette zone, non cartographiée en microsonde, correspond à une région apparaissant très claire sur l'image SE.

La distribution de l'isotope ^{138}Ba diffère de celle observée en microsonde pour l'élément Ba (Figure III-38), comme cela avait déjà été relevé pour l'azimut 122° de MA04. On observe par ailleurs un signal particulièrement intense en périphérie du combustible ainsi qu'au niveau des joints de grains.

La réponse en $^{87}\text{Rb}^+$ est principalement localisée à l'interface entre la bordure du combustible et la zone oxydée poreuse (Cs-Ba-Mo-O), ainsi qu'au niveau de la région métallique côté gaine. On observe également une déplétion en $^{87}\text{Rb}^+$ dans les joints de grains du combustible avec un contraste remarquable par rapport à la distribution du $^{138}\text{Ba}^+$.

La distribution en $^{129}\text{I}^-$ est semblable à celle obtenue lors de la seconde acquisition par microsonde (cf. Figure III-10). Les mesures SIMS ayant été réalisées postérieurement à celles de la microsonde, l'image ionique obtenue pourrait résulter en partie d'une évaporation de composés iodés lors des mesures précédentes.

Pour finir, la distribution en $^{130}\text{Te}^-$ montre une bonne cohérence avec les observations faites pour le tellure en microsonde (Figure III-38).

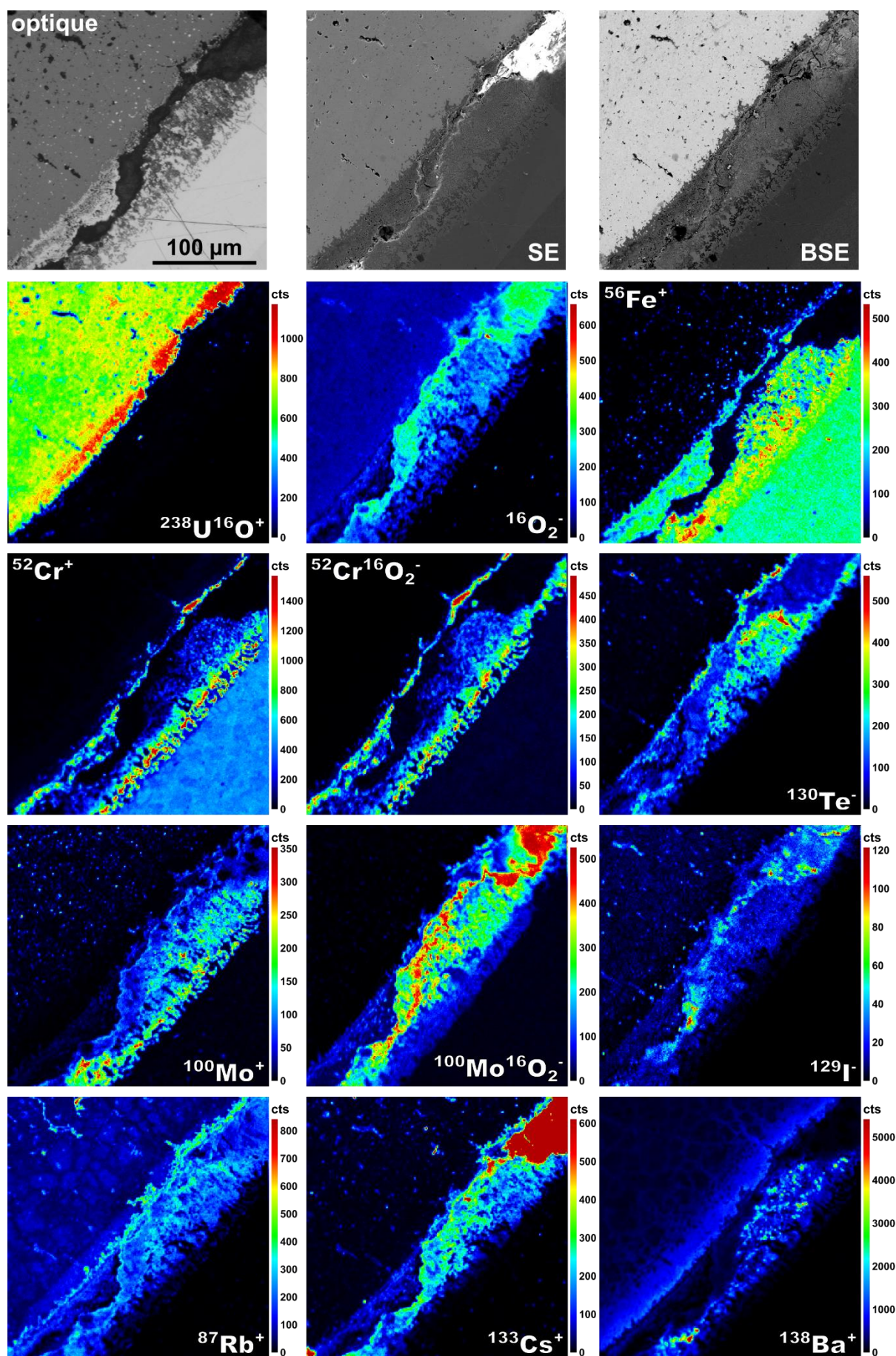


Figure III-40 Images ioniques SIMS de l'interface à l'azimut 117° de MA07.

III.2.2.3.2.3. Images MEB sur une zone excavée perpendiculairement à la surface d'examen

Comme pour MA04, un décaissement de matière a été réalisé à l'aide du FIB traversant l'interface pastille-gaine à l'azimut 117° de MA07. Les images de la Figure III-41 (a), (b) et (c) permettent de localiser la zone d'excavation, de forme trapézoïdale, présentant une longueur d'environ 110 μm au niveau de la petite base et une profondeur proche de 30 μm .

La Figure III-41 présente une image BSE de la zone excavée, acquise selon une vue oblique par rapport à la surface d'examen et permet de visualiser le mur créé en profondeur, dont le plan est perpendiculaire à la surface d'examen. Ce mur est présenté de manière détaillée sur l'image BSE panoramique de la Figure III-41 (e), obtenue par assemblage de plusieurs images à haute résolution.

La Figure III-42 (a) présente à nouveau l'image BSE du mur, superposée à des profils de concentration (b) dont les valeurs ont été extraites des cartographies quantitatives obtenues par microsonde au niveau de la surface d'examen, située au droit du mur.

La périphérie du combustible (0-10 μm) se caractérise par une forte concentration en uranium (Figure III-42 (b)).

Dans la région métallique adjacente au combustible (10-25 μm), dominée par les éléments de gaine (Fe, Ni, Cr), deux microstructures distinctes sont observées :

- De 10 à 20 μm : Cette zone présente des grains sub-micrométriques arrondis, riches en Fe, Pd et Ni. En profondeur, on note la présence de fragments de combustible détachés de la pastille.
- De 20 à 25 μm : On observe des grains allongés selon l'épaisseur de l'interface (radialement par rapport au tronçon), présentant un contraste sombre caractéristique des phases d'oxydes de chrome observées sur les autres images BSE. Ces grains coexistent avec des grains équiaxes, présentant un contraste similaire à celui des grains sub-micrométriques arrondis et suggérant qu'ils pourraient correspondre à des phases Fe-Pd-Ni, conformément aux profils de concentration.

De plus, cette région métallique présente des zones plus claires dont la composition chimique ne peut être déterminée à partir des profils disponibles.

Dans la région oxydée centrale (25-55 μm), constituée de phases de JOG, on observe une forte variation d'altitude de la surface d'examen, avec une profondeur atteignant 10 μm vers une position de 40 μm , ainsi qu'une porosité importante. Cette zone centrale est composée de Cs-Ba-Mo-O, avec une première partie riche en Ba (25-45 μm) et une seconde riche en Cs (45-55 μm).

La seconde région métallique, côté gaine (55-95 μm), présente un faciès distinct de la première région métallique, avec des grains plus étendus. Cette région est composée de phases Fe-Ni-Mo, Fe-Ni-Pd, de phases JOG (principalement Cs-Ba-Mo-O) et d'oxydes de chrome, reconnaissables sur l'image BSE par les zones les plus sombres.

Enfin, la gaine saine est clairement identifiable entre 95 et 100 μm , caractérisée par des teneurs homogènes en fer, nickel et chrome, ainsi que par une diminution marquée du palladium, comme le montrent les profils de concentration (Figure III-42 (b)).

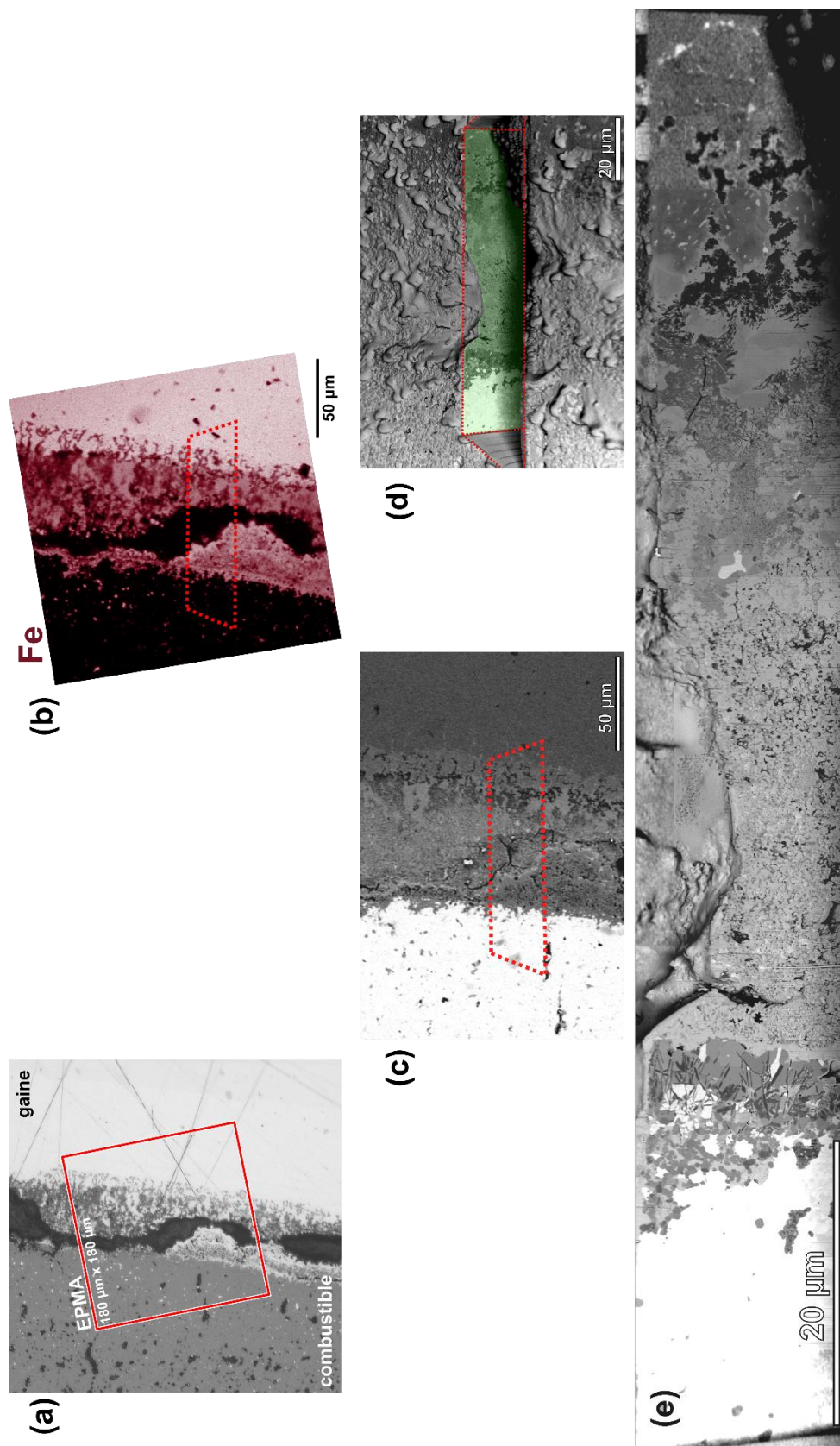
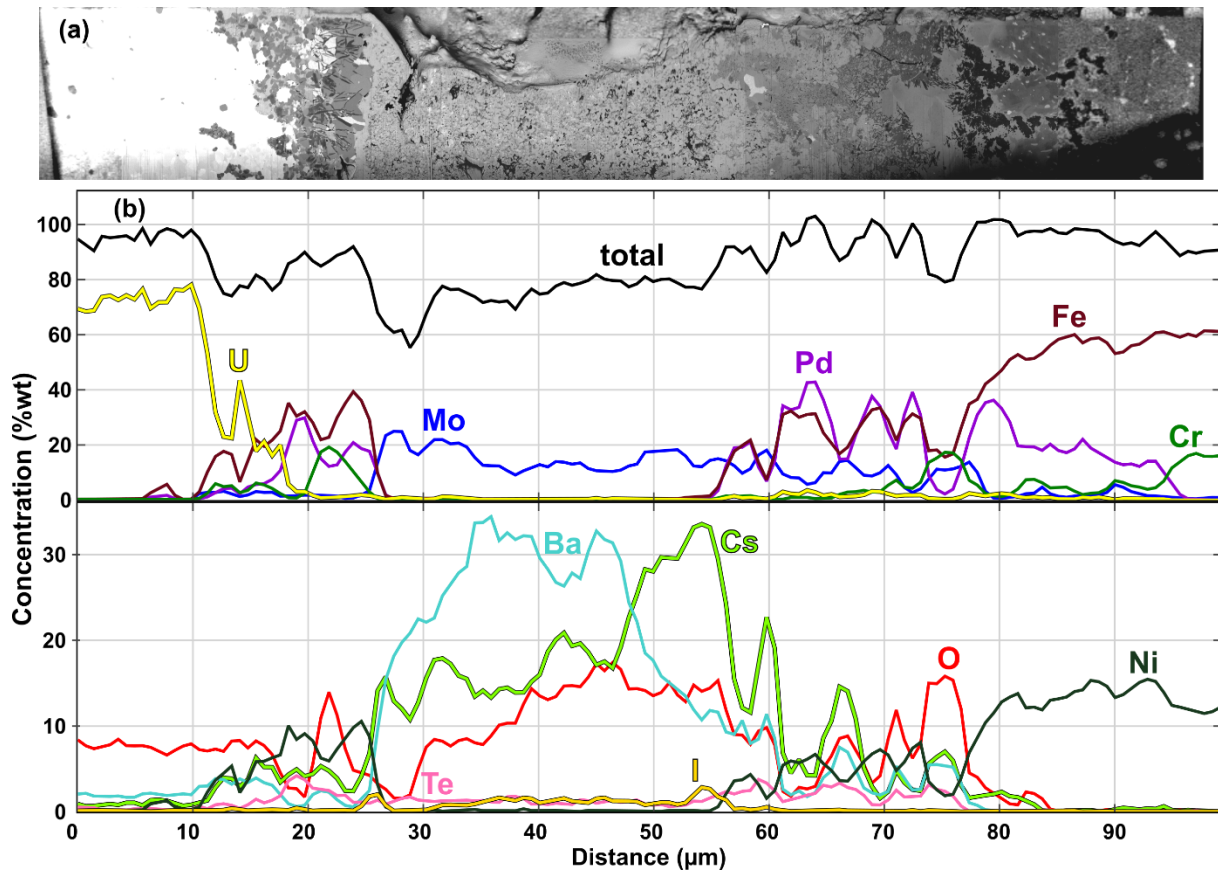


Figure III-41 (a) Image optique de l'interface 117° de MA07 avec délimitation de la zone d'acquisition des cartographies microsonde ; (b) cartographie microsonde du fer de l'interface avec délimitation de la zone d'excavation choisie (trapèze) ; (c) image BSE de l'interface avec délimitation de la zone d'excavation choisie ; (d) image BSE après excavation FIB de l'interface en vue oblique par rapport à la surface du tronçon, mettant en évidence le mur en profondeur, situé sur la petite base du trapèze de la zone excavée (fond vert) ; (e) image BSE du mur en profondeur, identifié en (d).



III.2.2.4. Composition chimique moyenne des phases de JOG et de ROG

La Figure III-43 et la Figure III-44 présentent des diagrammes en barres empilées montrant les compositions moyennes du JOG et de la ROG pour l'ensemble des zones d'interface cartographiées par microsonde sur les échantillons MA04 et MA07. Ces zones correspondent à celles des micrographies optiques présentées respectivement sur la Figure III-29 et la Figure III-30. Les résultats ont été déterminés en appliquant la méthode de quantification des cartographies décrite dans le chapitre III.2.1.3.6 et de la procédure de filtrage pour la définition des matériaux décrite en III.2.1.3.7.

En plus des compositions moyennes à différents azimuts, des compositions moyennes du JOG et de la ROG pour chaque échantillon sont représentées par les barres les plus à droite de la Figure III-43 et de la Figure III-44. Elles correspondent à la moyenne de toutes les compositions azimutales pondérées par rapport les taux de valeurs retenues sur chaque zone (chapitre III.2.1.3.7).

III.2.2.4.1. Phases du Joint Oxyde-Gaine

La Figure III-43 montre que le JOG est principalement constitué d'oxygène provenant du combustible, ainsi que de produits de fission tels que le molybdène, le césium et le baryum. D'autres éléments, comme le palladium, l'argent et l'iode, y sont également détectés ponctuellement. Par ailleurs, la présence de fer issu de la gaine s'explique par le seuil de

5 wt% qui est utilisé pour la méthode de filtrage et qui s'avère suffisamment élevé pour inclure des phases de ROG lors de la délimitation des phases du JOG.

L'oxygène est l'élément systématiquement majoritaire dans les compositions atomiques des phases de JOG, montrant la prédominance de phases oxydes dans ce matériau. Les teneurs en O varient de 38 à 57 at% dans les différentes zones analysées pour les deux échantillons.

Pour le molybdène, les concentrations présentent une plus grande dispersion et sont globalement deux fois plus élevées dans MA04 (16 à 46 at%) que dans MA07 (10 à 21 at%), atteignant sur certains azimuts plus de 40 at%. Ces variations s'expliquent par la présence de précipités métalliques de molybdène, caractéristiques de MA04 et absents dans MA07.

Le baryum présente des teneurs assez proches et homogènes dans MA04 (5 à 16 at%) et dans MA07 (9 à 12 at%). Enfin les teneurs en césium sont toujours plus faibles dans MA04 (< 8 at%) que dans MA07 (11 à 16 at%). Ce dernier point est cohérent avec le fait que cet échantillon MA07 a été sélectionné là où les mesures en spectrométrie gamma réalisées sur l'aiguille ont révélé un pic en ^{137}Cs (Figure II-3) lié à la migration axiale de cet élément.

On observe ponctuellement des teneurs en palladium jusqu'à 6 at% à certains azimuts pour MA04 et MA07. Des concentrations relativement élevées en iode (8 at%) et en argent (10 at%) sont également observées à l'azimut 274° de MA07.

Il convient de noter par ailleurs que les taux de valeurs retenues pour le JOG sont nettement plus élevés pour MA04 (3 à 31 %) que pour MA07 (1 à 7 %). Cette différence s'explique d'une part par des surfaces de zones oxydées plus étendues à l'interface de MA04 (Tableau III-3), et d'autre part par des champs d'analyse plus grands pour MA07 (180 μm $\times$ 180 μm) que pour MA04 (150 μm $\times$ 150 μm), incluant des surfaces de combustible et de gaine analysées plus importantes sur chaque zone analysée.

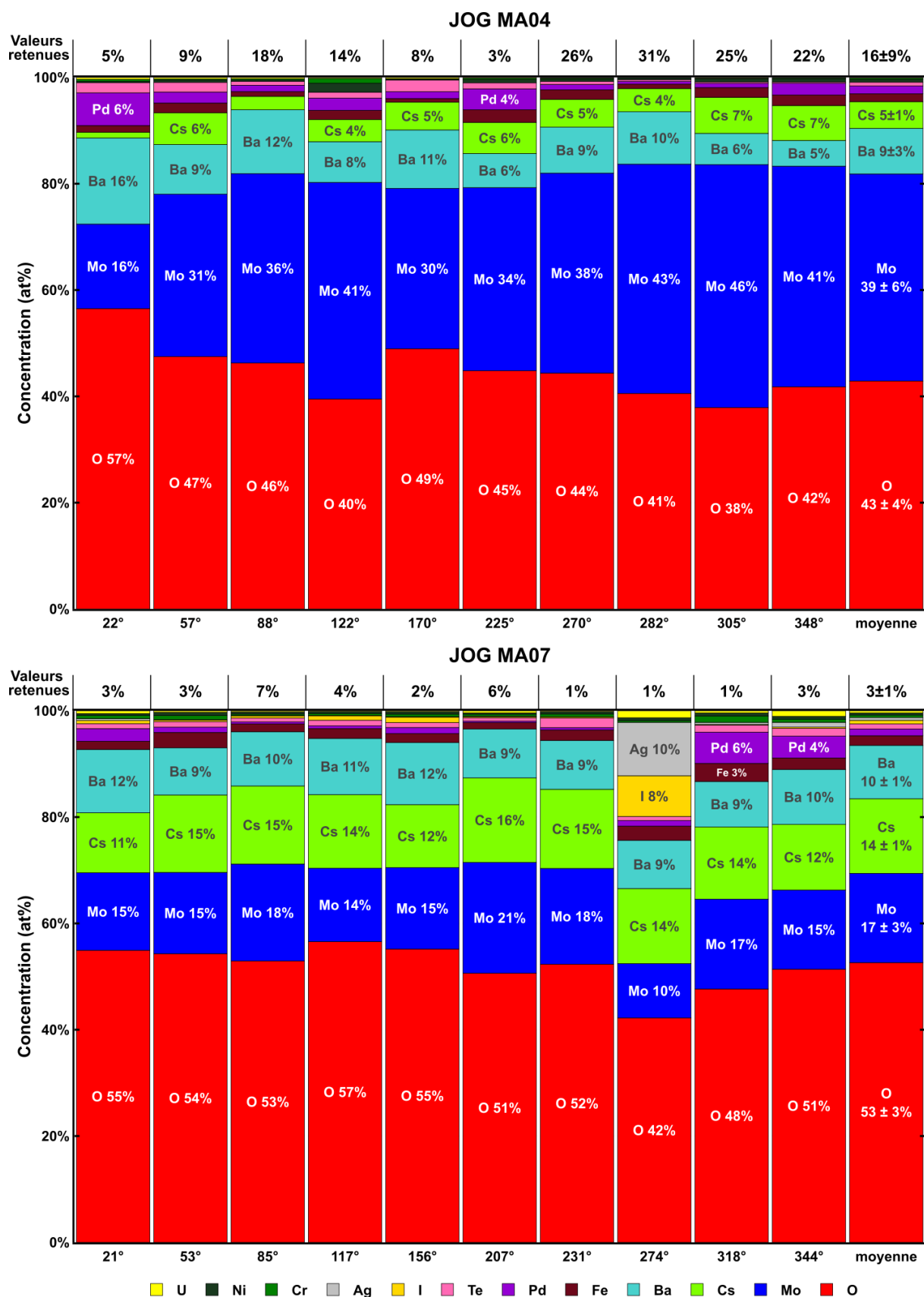


Figure III-43 Concentrations atomiques des éléments présents dans les phases de JOG des échantillons MA04 et MA07, déterminées à partir des cartographies EPMA réalisées sur les différentes zones azimutales.

III.2.2.4.2. Phases issues de la Réaction Oxyde-Gaine

La Figure III-44 montre que les phases de ROG sont principalement constituées d'oxygène du combustible, du fer de la gaine, du palladium et du molybdène produits par fission, puis du chrome et du nickel issus également de la gaine. Des teneurs significatives en césium et baryum sont observées, mais, comme explicité précédemment pour les phases de JOG, les seuils de filtrage ainsi que la taille des phases peuvent conduire à l'inclusion de phases de JOG dans la partie ROG.

Les teneurs en oxygène présentent des valeurs comparables entre MA04 (23 à 32 at%) et MA07 (27 à 36 at%). Cet élément apparaît systématiquement associé au chrome dans les phases ROG, ce qui peut entraîner une surestimation de la teneur en oxygène mesurée en microsonde (chapitre III.2.1.3.6).

Le fer, deuxième élément en termes d'abondance, est présent à des niveaux de concentration plus élevés dans MA07 (32 ± 3 at%) que dans MA04 (24 ± 3 at%). Le nickel est systématiquement associé au fer, avec des rapports Fe/Ni moyens qui sont similaires pour MA04 (4,0) et MA07 (4,4), et des valeurs localement différentes, comme à l'azimut 122° de MA04 où le rapport atteint 1,9. Pour le chrome, les concentrations sont deux fois plus élevées pour l'échantillon MA07 (8 ± 1 at%) que pour MA04 (4 ± 1 at%). Les rapports Cr/O mesurés sont de 0,15 pour MA04 et 0,25 pour MA07. Cependant, la présence de Cs et Ba, également associés à des phases oxydes JOG, pourrait conduire à une sous-estimation de ces rapports en raison d'un apport supplémentaire d'oxygène, en plus de la surestimation déjà mentionnée pour cet élément lors de la quantification des cartographies microsonde.

Le molybdène présente une concentration moyenne trois fois plus faible dans MA07 (6 ± 1 at%) que dans MA04 (19 ± 5 at%), avec une plus grande hétérogénéité azimutale pour ce dernier échantillon (6 à 26 at%). Il convient cependant de noter que la méthode de filtrage employée pourrait conduire à inclure des phases de JOG, qu'il s'agisse de molybdates ou de molybdène métallique, dans la partie ROG ; ce qui pourrait conduire à une surestimation des quantités de molybdène, particulièrement marquée dans MA04. Si l'on considère la composition de l'interface dans son ensemble, telle qu'elle peut être déterminée par la méthode de filtrage avant la distinction entre les phases JOG et ROG (Figure III-15), on arrive à des teneurs en molybdène qui sont quatre fois plus élevées dans MA04 (29 ± 7 at%) que dans MA07 (7 ± 1 at%). Ce résultat confirme donc qu'il y a bien une différence des teneurs en Mo entre les deux cotes de l'aiguille indépendamment des biais éventuels induits par la méthode de filtration. Cette différence est cohérente avec l'interprétation selon laquelle le molybdène migrerait à l'interface pastille-gaine sous forme d'espèces chimiques oxydes, telles que les molybdates de césium. Si l'on considère en effet que la formation de ces formes oxydes dans le combustible est directement liée au potentiel d'oxygène, lui-même influencé par la température dans le combustible et le taux de combustion local (chapitre I.4.1), il semble donc logique que la quantité de Mo susceptible de migrer du combustible vers l'interface soit plus élevée au plan de flux maximal (MA04) qu'en haut de la colonne fissile (MA07).

Enfin, le palladium montre une forte variabilité de concentration dans MA04 (6 à 31 at%), laquelle est moins importante dans MA07 (5 à 12 at%). Le molybdène et le palladium présentent des distributions bien distinctes dans la ROG où ils sont tous deux associés au fer et au nickel formant des associations Fe-Mo-Ni et Fe-Pd-Ni.

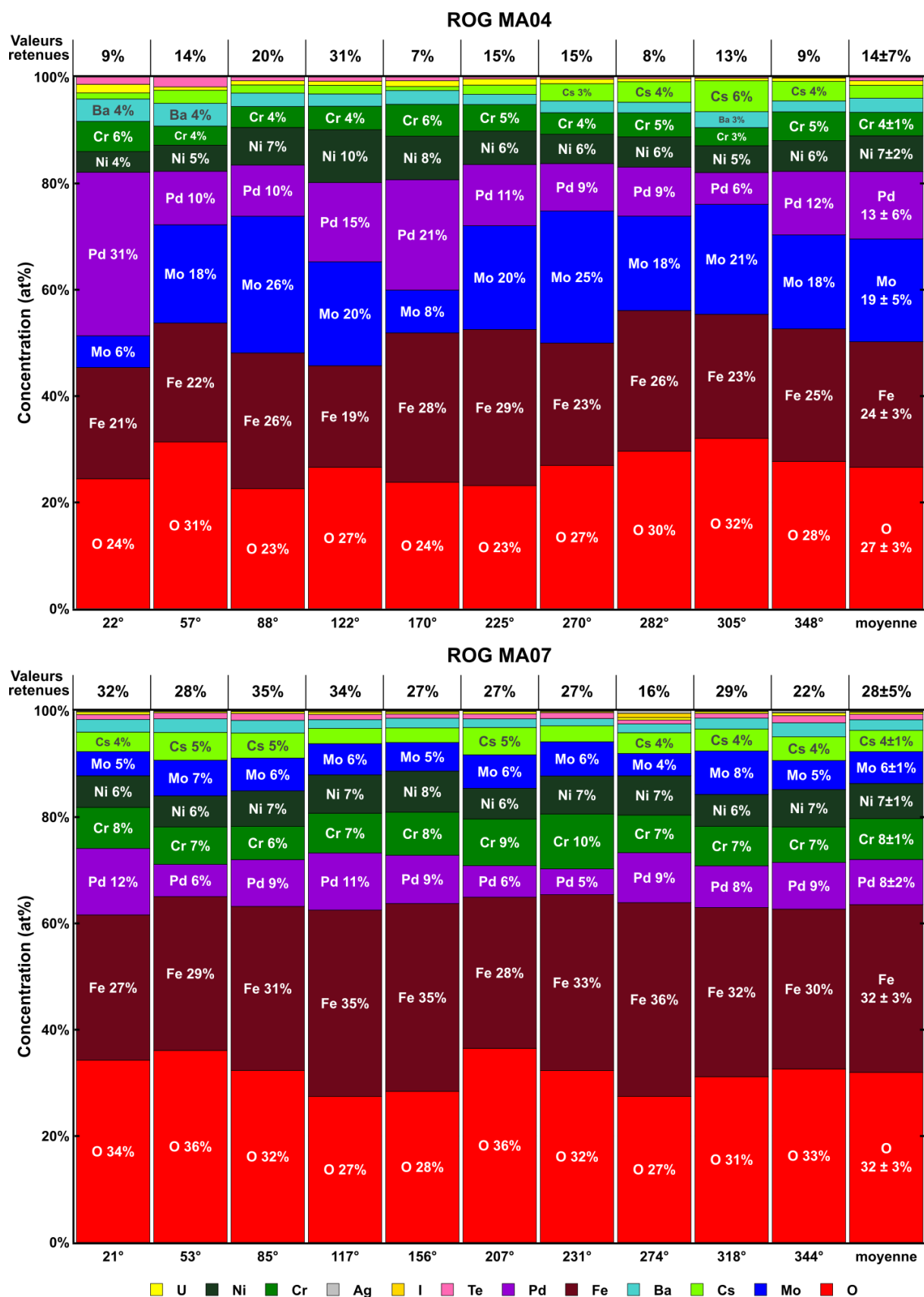


Figure III-44 Concentrations atomiques des éléments présents dans les phases de ROG des échantillons MA04 et MA07, déterminées à partir des cartographies EPMA réalisées sur les différentes zones azimutales.

III.3. Examens sur prélèvements FIB

La seconde échelle à laquelle des examens ont été réalisés pour caractériser plus finement l'interface pastille-gaine concerne les analyses en MET sur des lames minces prélevées sur les deux échantillons MA04 et MA07.

Cette section présente la méthodologie employée pour le prélèvement et la préparation des lames minces au MEB-FIB et leurs caractérisations au MET, ainsi que les résultats obtenus sur les cinq lames analysées.

III.3.1. Méthodologie

III.3.1.1. Prélèvement et préparation des lames minces

Les opérations de prélèvement et de préparation des lames sont réalisées dans le microscope électronique à balayage qui a fait l'objet d'une description dans la sous-section III.2.1.2.2.

La Figure III-45 illustre les différentes étapes de la préparation des lames minces prélevées à l'interface pastille-gaine, à savoir :

- (a) l'abrasion en profondeur par FIB afin d'obtenir deux zones excavées de part et d'autre d'un mur de 3 μm d'épaisseur ;
- (b) l'extraction par collage de la lame à la pointe d'un micromanipulateur par dépôt tungstène, et découpe précise autour du prélèvement ;
- (c) la fixation de la lame sur une grille support en cuivre par dépôt de tungstène ;
- (d), (e) et (f) l'amincissement au FIB de la lame jusqu'à environ 100 nm d'épaisseur, après dépôt préalable d'une couche protectrice de tungstène sur sa tranche supérieure, afin de protéger la surface des dommages causés par les ions gallium du FIB.

La Figure III-45 (f) montre les dimensions relatives d'une lame mince (picot C) par rapport à la grille de support pour le MET dont le diamètre est de 3 mm. Les lames prélevées à l'interface pastille-gaine ont toutes été disposées en configuration "V" (Figure III-45 (d) et (f)), c'est-à-dire en deux points de chaque côté de la lame, sur les picots A ou C de la grille afin d'améliorer le maintien mécanique de cette dernière.

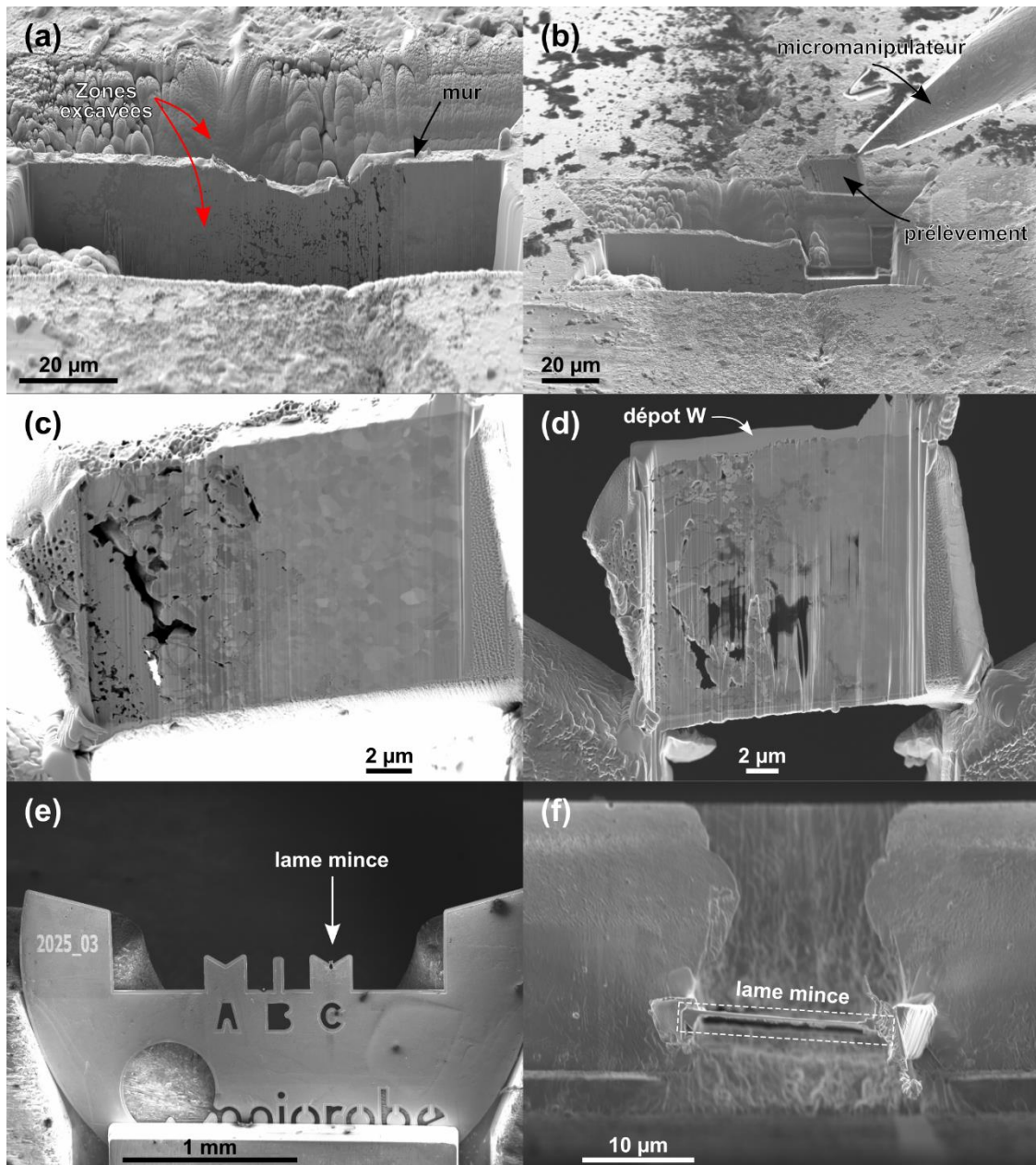


Figure III-45 Étapes de préparation des lames minces prélevées à l'interface pastille-gaine : (a) excavation des zones adjacentes, (b) extraction de la lame au moyen d'un micromanipulateur, (c) fixation sur grille, (d) dépôt W et amincissement, (e) vue de la grille support, (f) lame mince sur son support vue du dessus.

III.3.1.2. Microscope électronique en transmission (MET)

III.3.1.2.1. Principe du MET

Le microscope électronique en transmission (MET) repose sur l'interaction des électrons avec les atomes constituant un échantillon très mince (typiquement < 100 nm), appelé lame mince. Les électrons transmis à travers l'échantillon sont détectés après la lame et permettent de former des images et/ou des clichés de diffraction.

Le MET peut fonctionner selon deux grands modes d'utilisation, définis par la nature du faisceau électronique :

- Mode TEM³⁷ (faisceau parallèle) : Dans ce mode, le faisceau primaire est large et quasi parallèle. Il permet de collecter simultanément les électrons transmis à travers l'échantillon. Ce mode autorise :
 - l'acquisition d'images en champ clair et en champ sombre, donnant accès à des informations sur la microstructure et les défauts cristallins ;
 - l'enregistrement de clichés de diffraction électronique, qui fournissent des informations sur la structure cristalline et l'orientation des phases.
- Mode STEM³⁸ (faisceau convergent) : Dans ce mode, le faisceau est finement focalisé et balayé ligne par ligne sur l'échantillon. Les signaux détectés sont corrélés à la position du faisceau. Le mode STEM permet notamment :
 - la détection des électrons diffusés à grand angle, conduisant à des images HAADF (High-Angle Annular Dark-Field), qui offrent un contraste fortement dépendant du numéro atomique et donc un contraste chimique entre phases ;
 - la réalisation d'analyses élémentaires locales à l'aide de détecteurs EDS (Energy Dispersive X-ray Spectrometry)³⁹.

Comme pour la WDS en EPMA, l'EDS exploite la détection des rayons X caractéristiques émis lors de la désexcitation des atomes, eux-mêmes excités par l'interaction avec le faisceau électronique primaire avec la surface. La différence réside dans le mode de détection : la WDS sélectionne les photons en fonction de leur longueur d'onde à l'aide d'un cristal analyseur, tandis que l'EDS enregistre simultanément l'ensemble des photons sur plusieurs canaux, permettant d'obtenir rapidement un spectre complet aux dépens d'une résolution spectrale plus faible.

III.3.1.2.2. Description de l'instrument

Le microscope utilisé est un TALOS F200S – Super X du constructeur FEI / Thermo Fisher Scientific. Contrairement aux autres instruments de microanalyse utilisés au LECA, il n'est pas nucléarisé en raison des dimensions très réduites des lames examinées (10 μm $\times$ 5 μm $\times$ 100 nm) et, par conséquent, compte tenu de sa très faible masse, (de l'ordre de 10^{-10} g), il est de facto très peu irradiant. Il n'est donc pas nécessaire, à ce jour, d'avoir des protections radiologiques sur le MET.

Ce microscope est équipé de quatre détecteurs EDS de type SDD (Silicon Drift Detectors) avec un angle solide total de 0,9 str, permettant une acquisition simultanée. Il dispose également d'un détecteur EELS⁴⁰ GIF Continuum du constructeur Gatan (Ametek), qui n'a été utilisé dans le cadre de la thèse que pour des essais préliminaires qui se sont avérés infructueux. En effet, la complexité des phases de JOG et de la ROG rend l'interprétation des spectres très difficile et apporte peu d'informations supplémentaires par rapport à l'EDS.

³⁷ Transmission Electronic Microscopy

³⁸ Scanning Transmission Electronic Microscopy

³⁹ Des analyses EDS peuvent également être réalisées en faisceau parallèle (mode TEM), fournissant une information chimique intégrée sur la zone éclairée. Néanmoins, pour l'acquisition de cartographies élémentaires, les analyses EDS sont généralement effectuées en mode STEM.

⁴⁰ Electron Energy Loss Spectroscopy

III.3.1.2.3. Analyses EDS

Les analyses EDS au MET consistent à acquérir des cartographies dans une zone délimitée, dans laquelle chaque pixel⁴¹ enregistre le spectre en énergie. Les spectres obtenus permettent d'identifier les éléments grâce à leurs raies caractéristiques.

Après soustraction du bruit de fond, on obtient un spectre net qui est modélisé par des fonctions gaussiennes correspondant aux raies théoriques des éléments identifiés. Cette modélisation permet de résoudre efficacement les problèmes de chevauchement entre raies interférentes. L'intensité de chaque raie est ensuite déterminée par intégration du profil gaussien sur sa largeur à mi-hauteur.

Le logiciel du constructeur propose des facteurs de sensibilité permettant une quantification sans étalons, utilisée dans le cadre de cette thèse. Les résultats obtenus sont de nature semi-quantitative et présentent une précision inférieure à celle des analyses réalisées par microsonde électronique.

La grande force de l'EDS couplée au MET réside dans son excellente résolution spatiale, rendue possible par la très faible épaisseur des lames minces analysées. Cette faible épaisseur limite la superposition des phases le long de la direction de propagation du faisceau électronique et limite le volume de la zone d'interaction électron/matière.

La résolution spatiale est principalement contrôlée par la taille de la sonde électronique, qui peut être réduite à quelques nanomètres. Cette diminution de la taille du faisceau s'accompagne toutefois d'une baisse de la densité électronique, nécessitant un allongement du temps de comptage afin d'obtenir un signal statistiquement exploitable.

En outre, l'acquisition de spectres en énergie sur une zone étendue offre une grande flexibilité lors du post-traitement, permettant à la fois d'extraire des cartographies semi-quantitatives, des profils de concentration, ainsi que les compositions de zones spécifiques. Ces trois types de résultats ont été mis à profit pour l'analyse élémentaire des différentes lames (III.3.2).

Cependant, pour les lames prélevées à l'interface, certaines phases de JOG riches en espèces volatiles (Cs, Te, I) sont particulièrement sensibles au faisceau, rendant difficile une acquisition EDS satisfaisante sans risque d'altérer ou de détruire la lame. Par exemple, la Figure III-46 met en évidence un endommagement important d'une zone de structure amorphe assimilée à du JOG après l'acquisition EDS, sous l'effet du faisceau électronique.

⁴¹ Chaque pixel correspondant à un point de mesure pour une résolution donnée

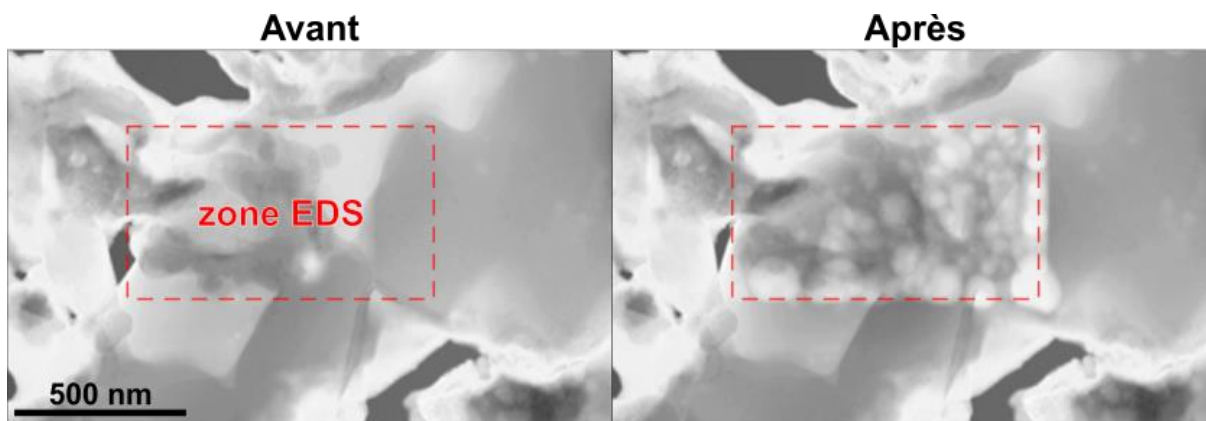


Figure III-46 Images HAADF d'une zone amorphe identifiée comme une phase de JOG : comparaison avant/après acquisition EDS ; l'encadré en pointillé rouge délimite la zone d'acquisition EDS qui a été endommagée sous l'effet du faisceau électronique.

Cette dégradation a motivé pour certaines lames l'utilisation d'un porte-objet cryogénique alimenté en azote liquide, avec une température de maintien inférieure à -178°C , afin de limiter les effets thermiques induits par le faisceau d'électrons.

III.3.1.2.4. Diffraction électronique

Le MET fournit une information cristallographique en utilisant la diffraction électronique. La diffraction résulte de l'interaction du faisceau d'électrons avec les plans atomiques des structures cristallines. Le motif de diffraction, capturé par le détecteur, peut prendre la forme de points alignés lorsqu'il est possible d'isoler un grain, ou de cercles concentriques autour du faisceau central lorsque la zone analysée contient un ensemble de grains polycristallins orientés aléatoirement. Ces motifs peuvent permettre de déterminer l'orientation des plans, les distances interplanaires, et, dans les meilleurs cas, d'identifier une structure cristalline à l'aide de bases de données cristallographiques.

Dans ces matériaux hétérogènes, l'identification des phases à partir de cercles de diffraction concentriques est complexe, car l'augmentation de la taille du sélecteur d'aire nécessaire pour intégrer une large distribution d'orientations cristallographiques peut conduire à la superposition des contributions de plusieurs structures cristallines.

L'identification de structure cristalline a donc été privilégiée par l'étude sur des grains isolés. Cela implique qu'ils s'agissent des grains suffisamment grands ($> 200\text{ nm}$, diamètre projeté du plus petit diaphragme de sélection d'aire) pour couvrir entièrement le sélecteur d'aire sans interférer avec les grains voisins. De plus, la lame doit être assez fine dans la zone du grain pour éviter toute superposition dans l'épaisseur.

Une fois un grain isolé, la lame est inclinée à l'aide du porte-objet selon un angle α afin d'explorer différentes orientations cristallines et, si possible, d'atteindre un axe de zone⁴². Pour chaque orientation observée, l'inclinaison de la lame, les distances interplans (d_{hkl}) ainsi que les angles associés sont mesurés. Ces données expérimentales sont comparées aux

⁴² Direction cristallographique du cristal parallèle au faisceau incident, pour laquelle plusieurs familles de plans réticulaires satisfont simultanément la condition de diffraction.

projections stéréographiques calculées à partir de structures cristallines candidates connues, permettant d'évaluer leur compatibilité avec les observations.

Lorsque cette correspondance est jugée satisfaisante, la projection stéréographique associée permet de déterminer les conditions d'inclinaison théoriques nécessaires pour atteindre un axe de zone, obtenues par inclinaison de la lame selon les angles α et β (double tilt). L'accès expérimental à cet axe de zone constitue une seconde étape de validation.

Le cliché de diffraction acquis selon cet axe de zone est ensuite comparé aux motifs théoriques associés à la structure cristalline candidate à l'aide du logiciel CrysTBox [102], qui calcule un coefficient de corrélation entre les motifs de diffraction expérimentaux et ceux générés à partir d'un fichier CIF⁴³ de la structure candidate.

Dans certains cas, cette procédure est toutefois limitée par le type de porte-objet utilisé. En particulier, l'emploi d'un porte-objet cryogénique, requis pour l'analyse d'échantillons sensibles au faisceau électronique, ne permet qu'un seul degré de liberté en inclinaison (angle α), contre deux (angles α et β) accessibles avec un porte-objet classique.

Cette procédure illustre la difficulté d'identifier les phases cristallines à partir d'une lame mince. Pour certaines phases préalablement mises en évidence par EDS, il peut s'avérer impossible d'isoler un grain unique pour l'acquisition de clichés de diffraction, conduisant à des interférences avec des grains avoisinants. Dans d'autres cas, les motifs de diffraction observés ne sont pas suffisamment discriminants pour proposer une structure cristalline certaine. La recherche de structure peut ainsi se révéler particulièrement complexe, notamment en présence de phases métastables.

De manière générale, la configuration du MET utilisée dans ce travail n'est pas optimisée pour la détermination complète de structures cristallines. L'identification structurale pourrait être facilitée par l'utilisation de techniques avancées, telles que la précession électronique, qui permet, par rotation contrôlée du faisceau électronique, d'échantillonner un grand nombre d'axes de zone et d'améliorer la robustesse de l'identification des structures cristallines.

III.3.2. Résultats

III.3.2.1. Echantillon MA04

III.3.2.1.1. Préparation des lames minces

Sur l'échantillon MA04, correspondant au tronçon d'aiguille prélevé au niveau du plan de flux maximal, la zone d'interface à partir de laquelle ont été extraites les lames MET se situe aux environs de l'azimut 215°, une région qui n'avait pas été cartographiée initialement. Les premières lames avaient été prélevées à l'azimut 225° (cf. Figure III-29). Toutefois, lors du montage dans le porte-objet du MET, ces lames se sont désolidarisées de la grille et n'ont

⁴³ Crystallographic Information File

pas pu être analysées. Le choix s'est donc porté sur une zone voisine, dont le faciès observé en microscopie optique et électronique apparaissait similaire à la première.

Pour ce nouveau prélèvement, une tranchée a été réalisée depuis la gaine jusqu'à mi-épaisseur de l'interface (Figure III-47 (a) et (b)). Deux lames ont été préparées :

- Lame ROG (encadré bleu, Figure III-47 (c)) : située à la frontière entre la gaine et une zone riche en phases métalliques, identifiables sur l'image optique (Figure III-47 (b)), pouvant correspondre à des phases de ROG.
- Lame JOG (encadré vert, Figure III-47 (c)) : positionnée à mi-épaisseur de l'interface pastille-gaine.

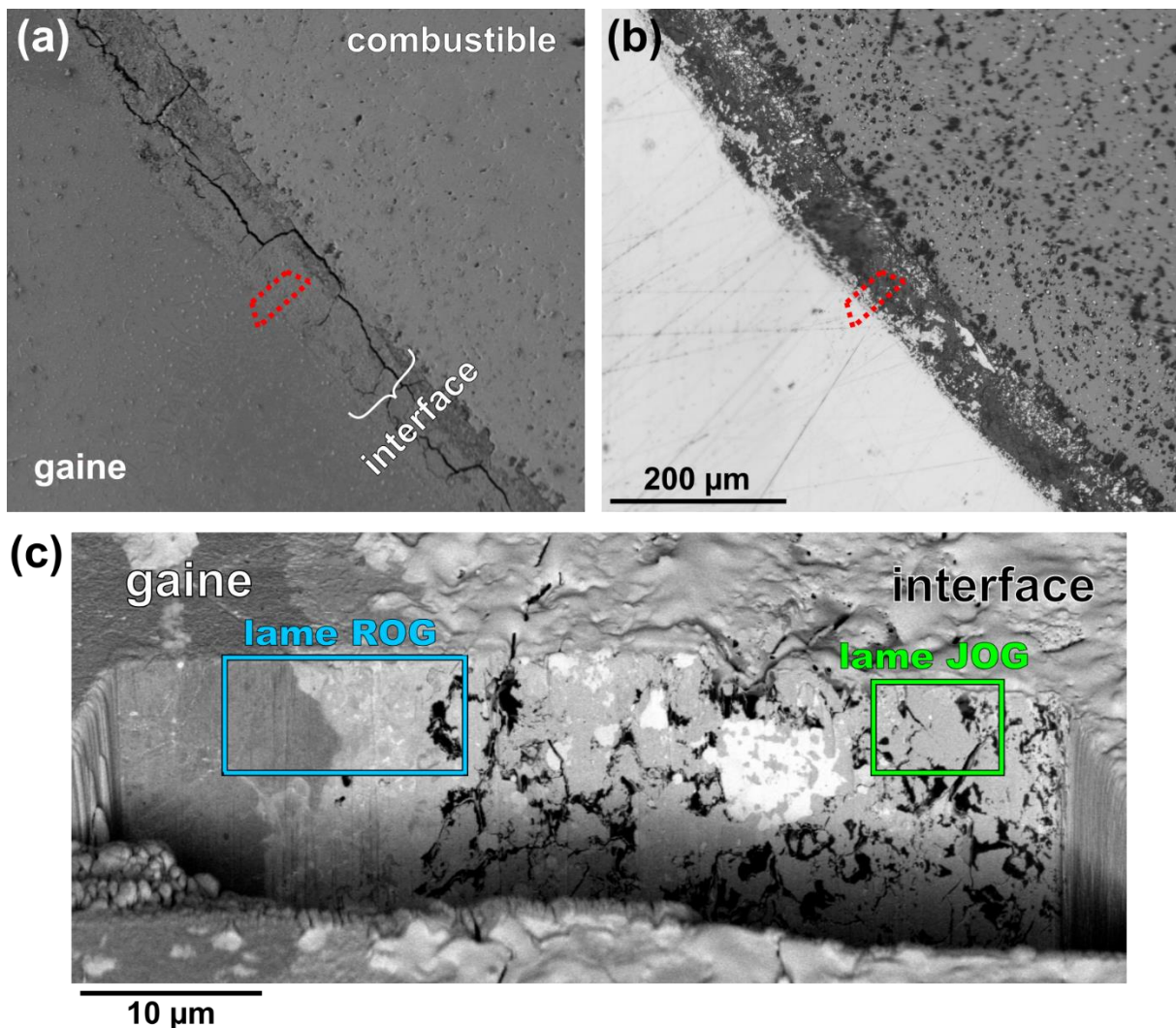


Figure III-47 (a) image MEB en SE et (b) image optique montrant la position de la zone excavée, et (c) image MEB en BSE du mur indiquant la position des lames prélevées à l'interface pastille-gaine à l'azimut 215° de l'échantillon MA04.

La Figure III-48 montre les lames avant et après affinement FIB pour obtenir la transparence requise. Ces images révèlent une forte hétérogénéité et beaucoup de porosité pour la lame JOG, rendant la préparation difficile, avec une abrasion préférentielle générant des stries verticales (effet de curtaining). Dans les zones fragiles, ces stries ont évolué en trous allongés selon l'axe du faisceau ionique. Un affinement partiel a finalement été réalisé pour maintenir l'intégrité mécanique et éviter la rupture de la lame.

La lame ROG, en revanche, a permis un affinement plus aisé grâce à une meilleure cohésion intergranulaire qui assure une tenue mécanique plus robuste.

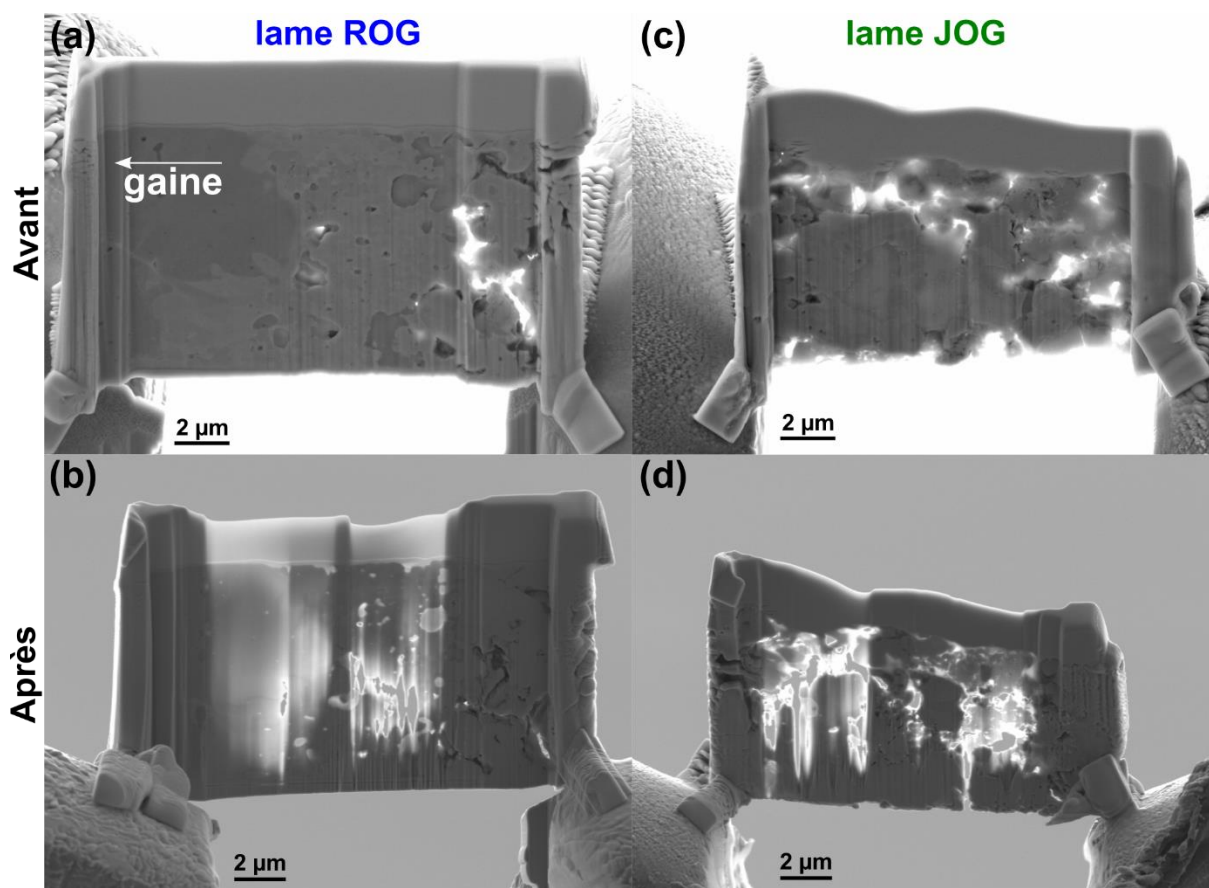


Figure III-48 Images SE de la lame ROG (a) et (b), de la lame JOG (c) et (d) ; avant (a) et (c) après (b) et (d) affinement provenant de l'interface pastille-gaine sur MA04 et attachée sur une grille support.

En raison de la sensibilité des échantillons au faisceau électronique, les lames ont été insérées dans le MET à l'aide d'un porte-objet cryogénique. Ce choix expérimental limite l'inclinaison à un seul angle (α), ce qui restreint l'accès à certaines orientations cristallines, notamment aux axes de zone (cf. III.3.1.2.4).

III.3.2.1.2. Analyse de la lame JOG

La fragilité de la lame JOG a nécessité de limiter les acquisitions EDS à des zones localisées pour préserver son intégrité. La Figure III-49 (a) présente trois zones cartographiées (A, B et C) repérées sur l'image HAADF de la lame. La Figure III-49 (b) présente les cartographies des éléments Cs, Ba, Pd et I pour la zone A, Mo, Pd et Cr pour les zones B et C, les distributions de ces éléments mettent en évidence l'hétérogénéité marquée de la lame.

Ces cartographies permettent également de localiser les profils de concentration présentés sur la Figure III-50 et les positions de plusieurs zones pour lesquelles les compositions sont reportées dans le Tableau III-4. Les points numérotés de 1 à 10 correspondent à des zones de composition homogène, assimilables à des phases, définies sur les cartographies EDS. Les compositions reportées résultent de l'intégration du signal sur un ensemble de pixels correspondant à la « phase » et non d'un pointé local du faisceau.

La Figure III-51 montre une image HAADF des zones A et B, une image MET en champ clair à la même échelle, ainsi que des cartographies fusionnées des distributions élémentaires des deux zones. Cette figure permet d'identifier l'ensemble des éléments présents sur la lame, incluant les éléments de la gaine (Fe, Ni, Cr), les produits de fission (Cs, Ba, Mo, I, Te, Ag) et l'uranium du combustible.

Enfin, la Figure III-52 propose une synthèse des différentes associations d'éléments identifiées lors des analyses EDS au MET, sur laquelle s'appuie l'analyse présentée dans la suite du texte.

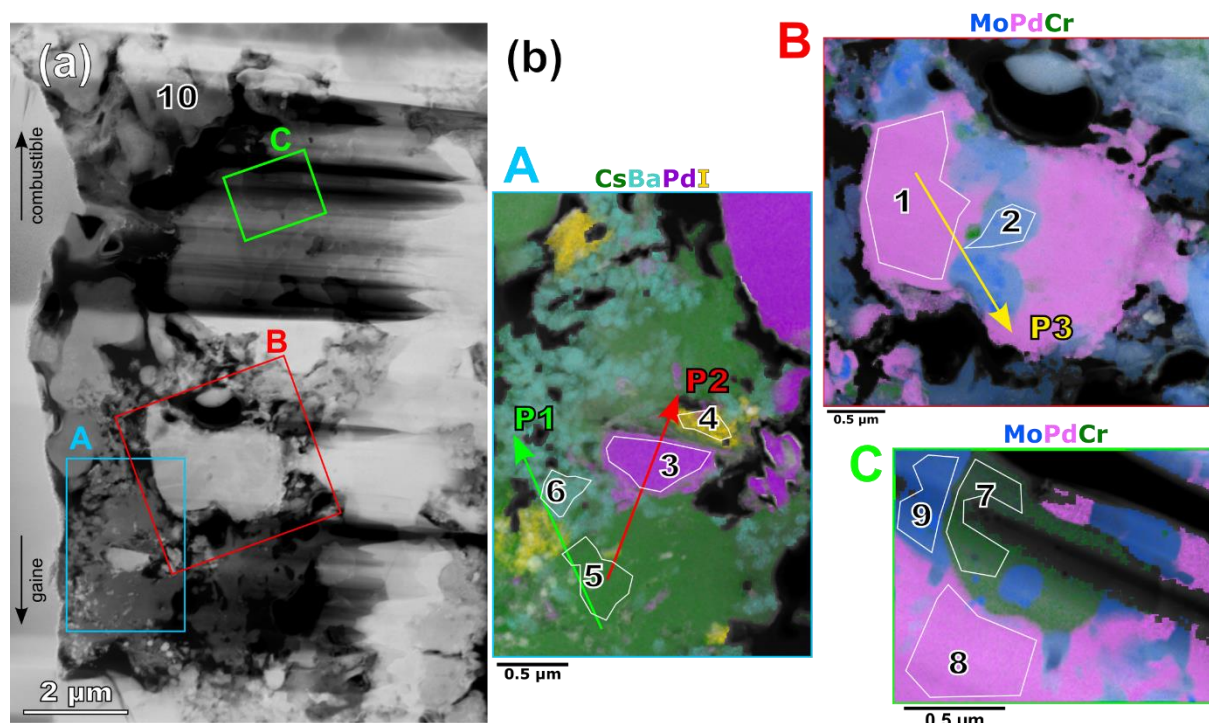


Figure III-49 (a) Image HAADF (146–200 mrad) de la lame JOG MA04. (b) Cartographies EDS en at% des zones A, B et C délimitées par des encadrés, ainsi que les positions des profils de concentration (Figure III-50) et des zones de compositions reportées (Tableau III-4). Repères indiquant le côté de la lame orienté vers la gaine et celui orienté vers le combustible.

Les distributions élémentaires de Fe, Ni, Pd et Mo de la Figure III-51 révèlent des associations entre éléments, notamment les phases Fe-Pd-Ni et Fe-Mo-Ni, dont la présence d'éléments de la gaine permet de catégoriser ces phases comme de la ROG. Leurs compositions atomiques sont données dans le Tableau III-4 à 1, 3 et 8 pour Fe-Pd-Ni, ainsi que 2 et 9 pour Fe-Mo-Ni. Ces associations sont également visibles sur les profils P2 (phase Fe-Pd-Ni) et P3 (phase Fe-Mo-Ni entre deux phases Fe-Pd-Ni) de la Figure III-50. Les analyses montrent des teneurs en nickel plus élevées pour les associations avec le molybdène (environ 12 at%) qu'avec le palladium (environ 4 at% maximum). Ces phases présentent également une teneur assez élevée en oxygène (Tableau III-4) dont l'origine reste indéterminée : solubilisation réelle ou surestimation par EDS.

La Figure III-51 révèle une répartition du tellure autour des phases Fe-Pd-Ni et une association avec le palladium (Pd-Te). Cette observation est confirmée par le profil P2 (0,5-0,6 μm , Figure III-50) avec un rapport Pd:Te entre 1.75 et 2, et qui suggère également une association possible avec le nickel, bien que cette dernière ne soit pas systématiquement

visible sur la cartographie du nickel (Figure III-51). La distribution du tellure est en accord avec le mécanisme CCCT (cf. I.5.1.1.3.1), où cet élément joue un rôle central dans le transport du fer et du nickel depuis la gaine, comme observé ici à plus de 40 μm de la paroi (distance lame-gaine, Figure III-47).

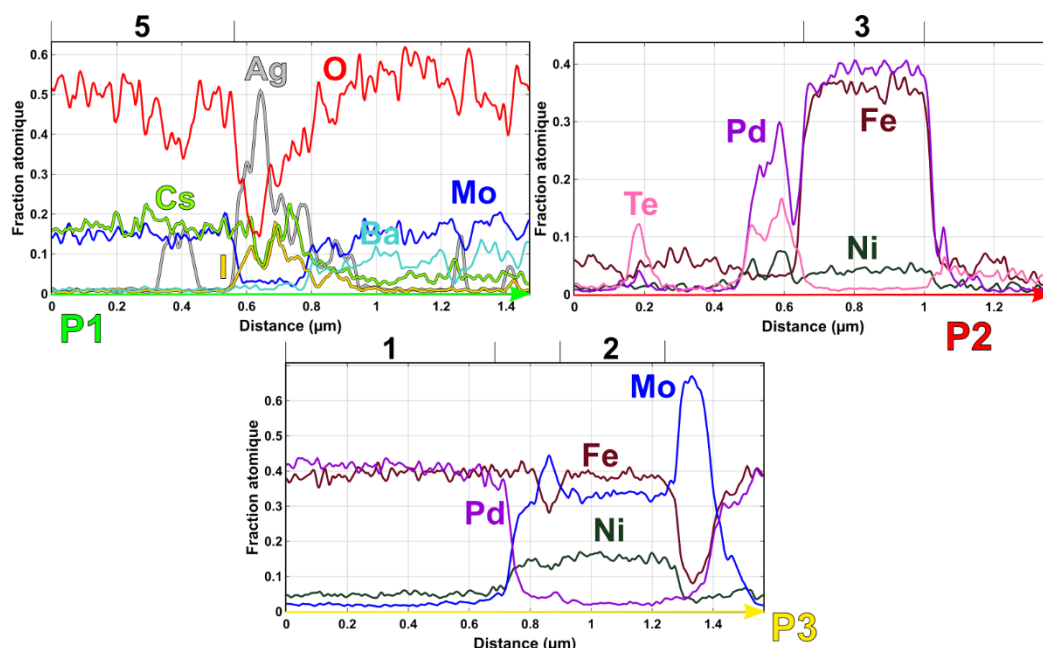


Figure III-50 Profils des concentrations atomiques (positions : Figure III-49) de O, Ag, Cs, Mo, Ba et I (P1), de Te, Pd, Fe et Ni (P2) et de Pd, Fe, Mo et Ni (P3) acquis au MET sur la lame JOG MA04.

Tableau III-4 Compositions (at%) des zones numérotées sur la Figure III-49 de la lame JOG MA04.

	Fe (K)	Ni (K)	Pd (L)	Mo (L)	O (K)	Cs (L)	Ba (L)	U (L)	Cr (L)	Ag (L)	I (L)
1	43	4	46	2	5						
2	40	12	3	37	8						
3	38	3	42		16					1	
4	1			2	20	3				61	12
5	4			11	70	13				1	
6	1			14	73	3	8				
7	1			2	74		8	11	4		
8	45	4	50							1	
9	40	11	1	39	8						
10	1	1		16	64	16				2	

La présence de précipités nanométriques de molybdène métallique est suggérée par deux observations complémentaires : d'une part, les taches concentrées visibles sur la cartographie du molybdène (Figure III-51), et d'autre part, le pic de concentration atteignant 65 at% à 1,35 μm sur le profil P3 (Figure III-50).

L'iode et l'argent présentent des distributions similaires sur la Figure III-51. L'association Ag-I, caractérisée dans la composition 4 du Tableau III-4, présente un rapport Ag:I de 6:1 avec une teneur notable en oxygène (20 at%). Cependant, l'attribution de cette composition à une phase unique reste incertaine. Plusieurs indices suggèrent la présence de nanoprecipités d'argent : les taches concentrées visibles en bas à gauche de la cartographie de l'argent (Figure III-51), ainsi que le pic de concentration au maximum de 50 at% corrélé à une diminution de l'iode à 0,65 μm sur le profil P1 (Figure III-50).

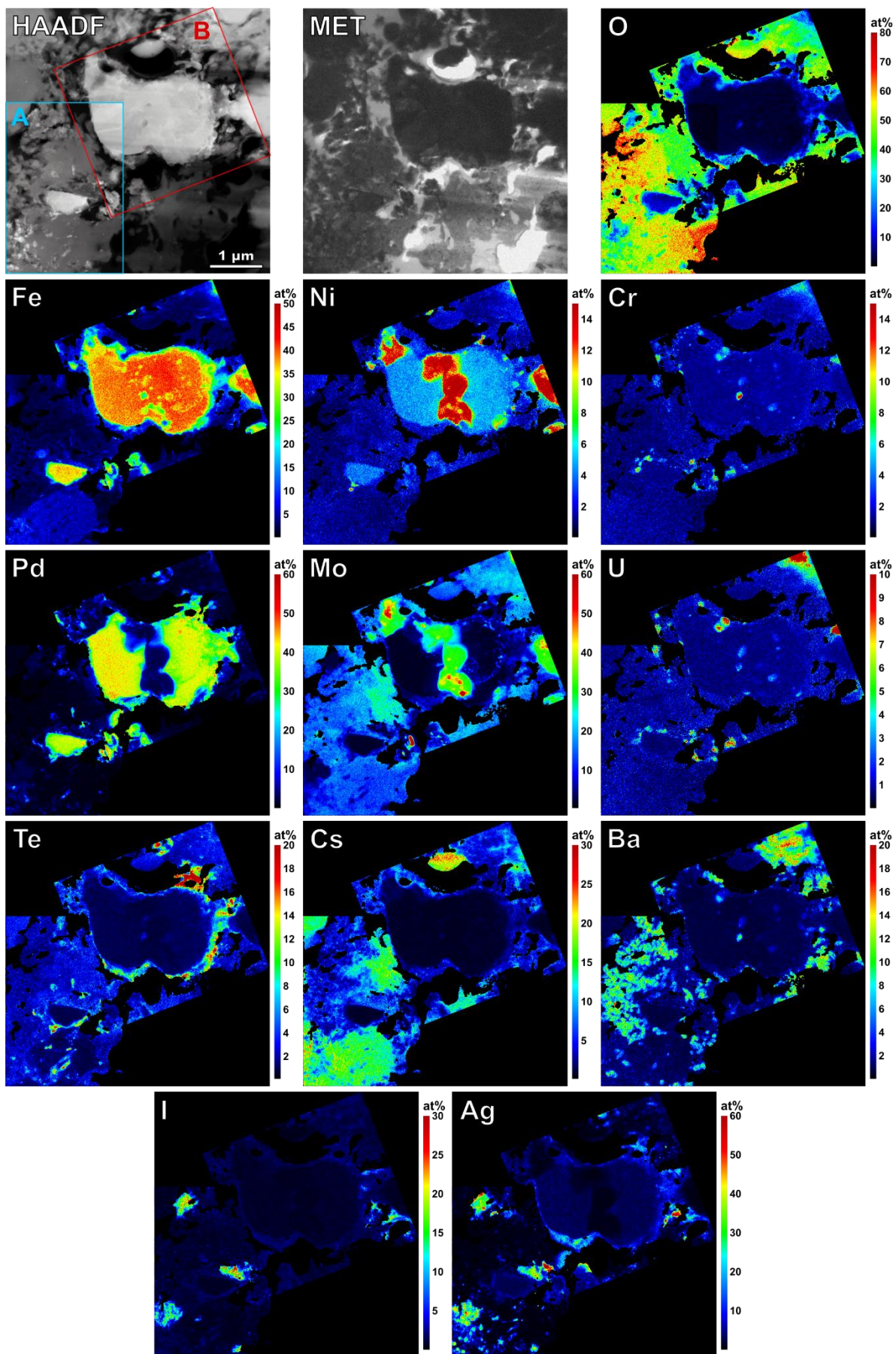


Figure III-51 Images HAADF (146-200 mrad) et en champ clair et cartographies EDS en at% des zones A et B de la lame JOG MA04 obtenues en MET.

Les distributions du césium et du baryum montrent un contraste marqué (Figure III-51). Ces deux éléments sont associés à l'oxygène et au molybdène. Sur le Tableau III-4, le césium est identifié dans les compositions 5 et 10, avec des rapports Cs:Mo proches de 1:1, soit une stœchiométrie rappelant celle du composé $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$. Le baryum, quant à lui, est caractérisé par la composition 6, avec un rapport Ba:Mo proche de 0,5, et une stœchiométrie qui s'apparente à celle de BaMo_2O_7 .

Les profils de concentration du césium et du baryum sont présentés sur le profil P1 de la Figure III-50. Entre 0 et 0,3 μm , les teneurs atomiques en Cs, Mo et, dans une moindre mesure, en O restent constantes, suggérant à nouveau une stœchiométrie proche de $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$.

Enfin, dans la zone C, on identifie une phase contenant les éléments Cr-U-Ba-O, caractérisée par la composition 7 du Tableau III-4. Cette association est également observée au niveau des différentes taches concentriques riches en U sur la Figure III-51, où la présence de Cr et d'O est aussi mise en évidence.

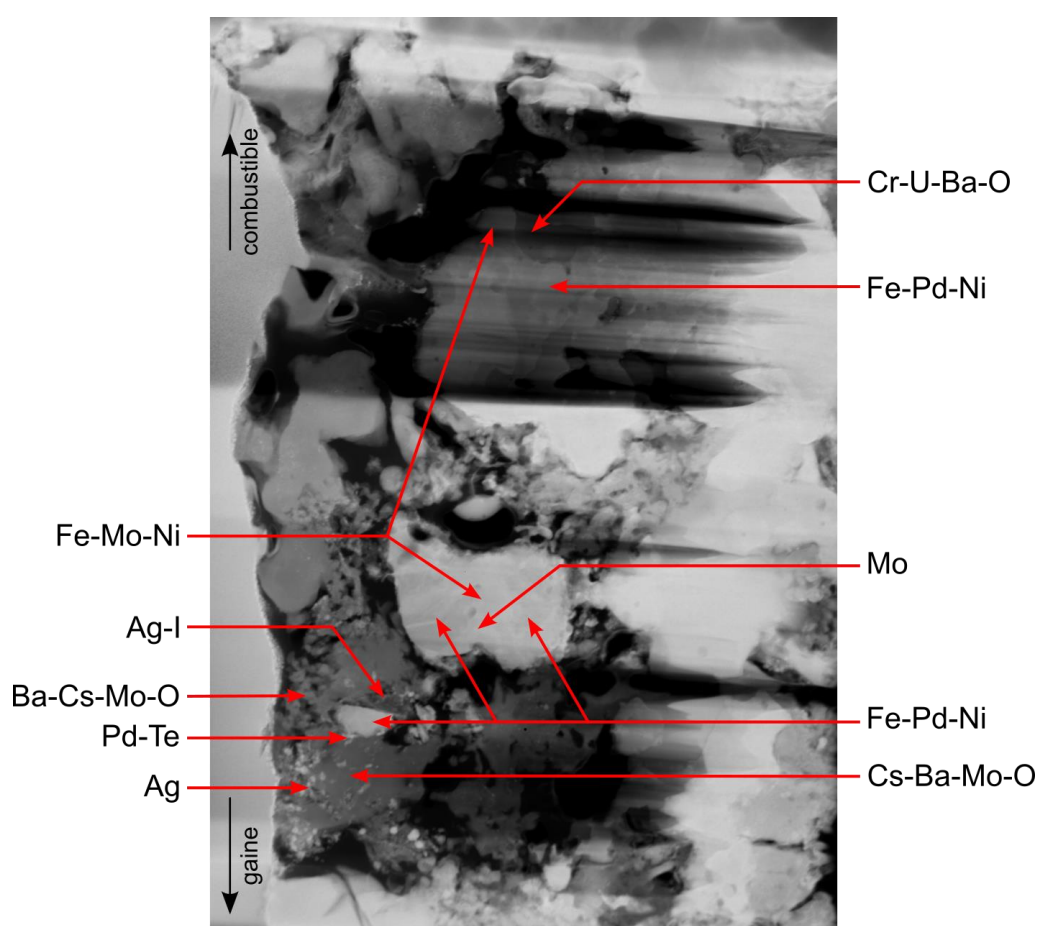


Figure III-52 Image HAADF (146-200 mrad) de la lame JOG MA04 montrant les différentes associations d'éléments identifiées à partir des analyses EDS au MET.

La Figure III-53 présente différents clichés de diffraction obtenus en mode TEM, les cercles délimitant le sélecteur d'aire de chaque diffraction. Le cliché (a), non caractérisé par EDS, révèle des anneaux diffus caractéristiques d'une structure amorphe. Le cliché (b), correspondant à la composition 5 Cs-Mo-O (Figure III-49, Tableau III-4), montre également

des anneaux diffus, accompagnés de tâches de diffraction disposées aléatoirement. Ces dernières suggèrent la présence de structures cristallines au sein d'une matrice amorphe.

Enfin, pour le cliché (c) correspondant à un grain de phase Fe-Pd-Ni (composition 1, Figure III-46 et Tableau III-3), un axe de zone a été identifié et indexé à l'aide du logiciel diffractGUI (CrysTBox [102]). Le Tableau III-5 présente (a) les résultats de l'indexation et (b) les indicateurs de qualité associés, permettant d'évaluer la cohérence de la solution proposée avec un axe de zone théorique issu d'une structure cristalline de référence [103] :

- Distances interréticulaires mesurées : représentées par des flèches vertes sur le cliché (c) de la Figure III-53. Les angles interplans correspondants sont également indiqués sur le cliché.
- Indices de Miller associés à l'axe de zone proposé : déterminés par le logiciel en comparant les distances interréticulaires mesurées et théoriques.
- Qualité de l'estimation, qui inclut plusieurs contrôles :
 - Distance angulaire totale : somme des écarts angulaires entre les positions théoriques et mesurées des vecteurs de base. Plus la valeur est faible, meilleure est la concordance.
 - Écart-type des distances interréticulaires : indicateur de la précision de l'indexation. Plus il est faible, meilleure est la précision.
 - Coefficient de calibration : facteur appliqué aux distances mesurées pour corriger les imprécisions instrumentales.

Le logiciel propose un axe de zone candidat [1 0 1] pour une structure cubique faces centrées ou FCC⁴⁴ (Fm $\bar{3}$ m), une phase stable dans les conditions de température en fonctionnement (800 à 1200 K).

Le Tableau III-5 (c) compare le paramètre de maille a_{diff} de la phase cubique, déterminé à partir des distances interréticulaires mesurées et des indices de Miller correspondant, selon la relation :

$$a_{diff} = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (10)$$

Les valeurs obtenues sont ensuite comparées au paramètre de maille a_{Vegard} estimé à l'aide de la loi de Vegard [104], en utilisant les paramètres de maille des constituants purs de structure FCC ($a_{Fe,FCC} = 3,66 \text{ \AA}$ [105], $a_{Ni,FCC} = 3,48 \text{ \AA}$ [106], $a_{Cr,FCC} = 3,58 \text{ \AA}$ [107] et $a_{Pd,FCC} = 3,92 \text{ \AA}$ [108]) ainsi que la composition du grain mesurée par EDS (composition 1, Tableau III-4), selon :

$$a_{Vegard} = x_{Fe} a_{Fe,FCC} + x_{Ni} a_{Ni,FCC} + x_{Cr} a_{Cr,FCC} + x_{Pd} a_{Pd,FCC} \quad (11)$$

Cependant, ce même grain est également compatible avec un axe de zone [-1 1 1] correspondant à une structure L1₀ (P4/mmm). Cette structure résulte d'une mise en ordre particulière de la structure FCC. Les résultats d'indexation avec référence FePd L1₀ [109] sont présentés dans le Tableau III-5 (a) et (b). Les paramètres de maille a_{diff} et c_{diff} ont été

⁴⁴ Faces Centered Cubic

calculés à partir des distances interréticulaires d_{hkl} associées aux réflexions A et B (Tableau III-5 (c)), selon la relation suivante :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a_{diff}^2} + \frac{l^2}{c_{diff}^2} \quad (12)$$

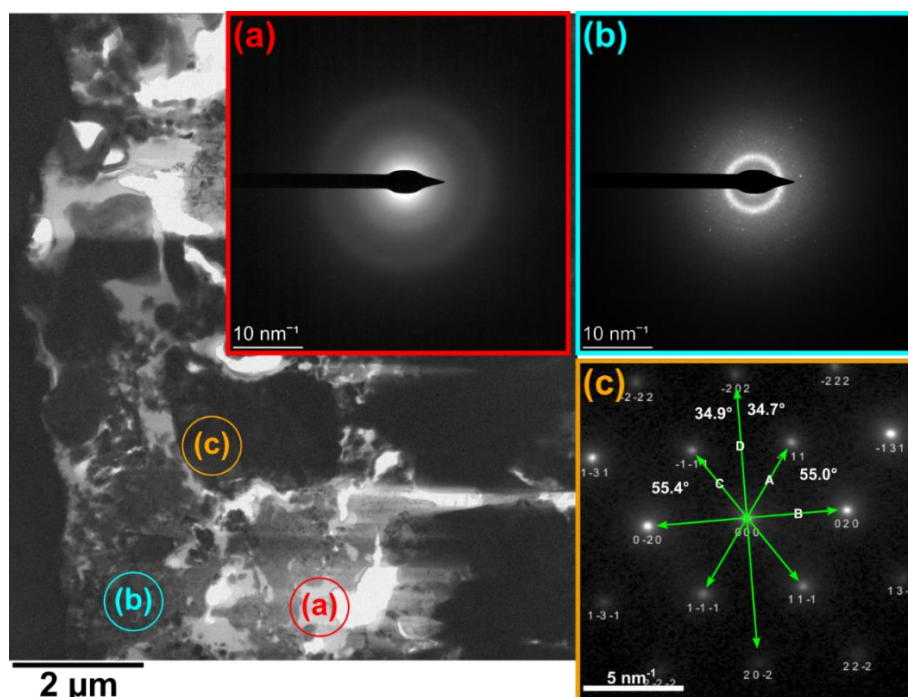


Figure III-53 Image en champ clair au MET de la lame JOG MA04 et clichés de diffraction de la lame JOG MA04.

Tableau III-5 Résultats de l'indexation CrystBox du cliché de diffraction de la Figure III-53 (c) pour une phase Fe-Pd-Ni de la lame JOG MA04, en utilisant comme référence la structure FCC du fer ($a = 3,66 \text{ \AA}$, $Fm\bar{3}m$) [105].

(a) Indexation			(b) Correspondance	
Réflexion	Distances interréticulaires (nm)	Indices de Miller	Axe de zone	1 0 1
A	0,222804	1 -1 -1	Qualité de l'estimation	Très bien
B	0,20029	0 -2 0	Distance angulaire totale	1,99
C	0,22901	-1 -1 1	Écart-type des dist. interréticulaires	0,0012
D	0,13912	-2 0 2	Coef. cal.	0,924
(c) Calculs paramètre de maille				
$a_{diff} (\text{\AA})$	3,86	$a_{vegard} (\text{\AA})$	3,78	Ecart relatif (%)
				-2

Tableau III-6 Résultats de l'indexation CrystBox du cliché de diffraction de la Figure III-53 (c) pour une phase Fe-Pd-Ni de la lame JOG MA04, en utilisant comme référence la structure $L1_0$ de FePd ($a = b = 2,71 \text{ \AA}$, $c = 3,74 \text{ \AA}$, $P4/mmm$) [109]. Les paramètres présentés sont identiques à ceux décrits pour le Tableau III-5.

(a) Indexation			(b) Correspondance	
Réflexion	Distances interréticulaires (nm)	Indices de Miller	Axe de zone	-1 1 1
A	0,22714	0 -1 1	Qualité de l'estimation	Excellent
B	0,1995	-1 -1 0	Distance angulaire totale	0,29
C	0,22811	-1 0 -1	Écart-type des dist. interréticulaires	0,0005
D	0,13857	-1 1 -2	Coef. cal.	0,968
(c) Calculs paramètre de maille				
$a_{\text{diff}} (\text{\AA})$	2,82	$c_{\text{diff}} (\text{\AA})$	3,83	

III.3.2.1.3. Analyse de la lame ROG

La lame ROG de MA04, plus résistante, a permis une acquisition EDS complète. La Figure III-54 (a) présente les distributions du palladium et du chrome et la Figure III-54 (b) montre les profils en concentration des éléments Pd, Fe et Ni pour P1 et de Fe, Mo, Ni et Cr pour P2. Les compositions sont reportées dans le Tableau III-7. La Figure III-55 présente les cartographies quantifiées (en at%) des éléments identifiés sur la lame ainsi que les images HAADF et en champ clair.

Enfin, la Figure III-56 propose une synthèse des différentes associations d'éléments identifiées à partir des analyses EDS de la lame, sur laquelle s'appuie l'analyse présentée dans la suite du texte.

Les distributions du fer, du nickel et du chrome (Figure III-55) révèlent la prédominance des phases de ROG. La gaine, localisée en haut à gauche de la lame, est caractérisée par la composition 1 (Tableau III-7). Par ailleurs, on observe une accumulation de nickel aux joints de grains de l'acier de la gaine ainsi qu'à son interface avec les phases ROG (Figure III-55). En revanche, les éléments Cs, Te et I présentent une répartition localisée caractéristique des phases JOG dans ce prélèvement.

La Figure III-55 révèle l'association Fe-Pd-Ni avec une composition variable selon la localisation. La composition 2, mesurée près de la gaine, présente une teneur en palladium plus faible que la composition 4, mesurée plus loin. (Tableau III-7, Figure III-54). Cette variation est également visible sur le profil P1 (Figure III-54), où l'on observe une diminution plus marquée du nickel que du fer lorsque la teneur en palladium augmente.

En ce qui concerne l'association Fe-Mo-Ni, la présence de chrome n'avait encore été observée ni sur la lame JOG de MA04, ni dans les analyses par microsonde et SIMS. Par ailleurs, on observe une diminution graduelle de la concentration en chrome sur le profil P2 (Figure III-54).

On retrouve également l'association Cr-Ba-U-O (zone 5, Figure III-54 et Tableau III-7), ici à des concentrations cinq fois plus élevées en chrome que la zone 7 de la lame JOG MA04 (cf. Tableau III-4), et une forte diminution du baryum et de l'uranium.

La Figure III-55 révèle des précipités riches en manganèse, élément non détecté par EPMA et SIMS, formant l'association Pd-Mn-Ag-Fe (composition 6, Tableau III-7).

Enfin, on trouve également l'association Cs-Ba-U-O dont la localisation au sein de la lame est mise en évidence par la Figure III-56.

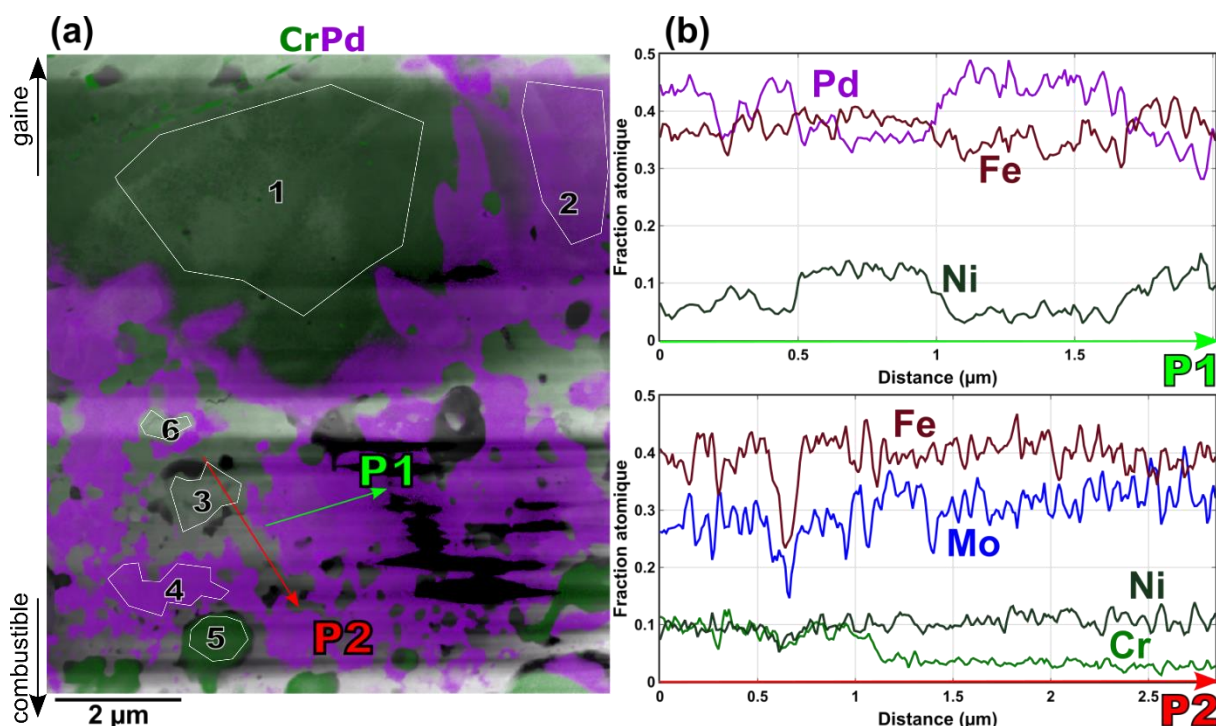


Tableau III-7 Compositions (at%) des zones numérotées sur la Figure III-54 (a) de la lame ROG MA04.

	O (K)	Cr (K)	Mn (K)	Fe (K)	Ni (K)	Mo (K)	Pd (L)	Ag (L)	Ba (L)	U (L)
1	4	16	2	63	13	1				
2	5	3	1	44	13		33			
3	6	8	1	42	9	32				
4	2		1	40	6		49	1		
5	69	22	1						4	2
6	3	2	10	8		2	60	12		

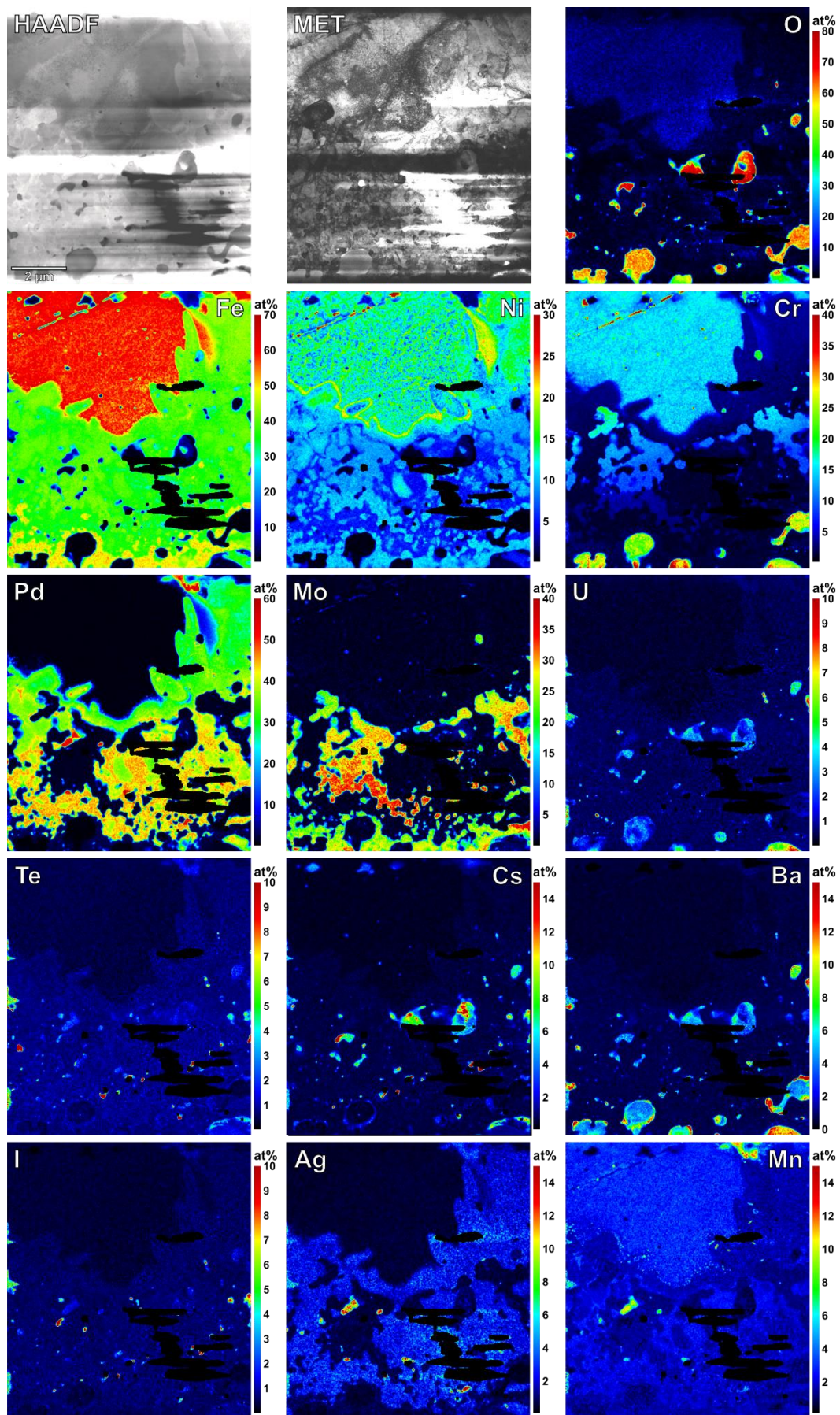


Figure III-55 Images HAADF (146-200 mrad) et en champ clair et cartographies EDS en at% de la lame ROG MA04 obtenues en MET.

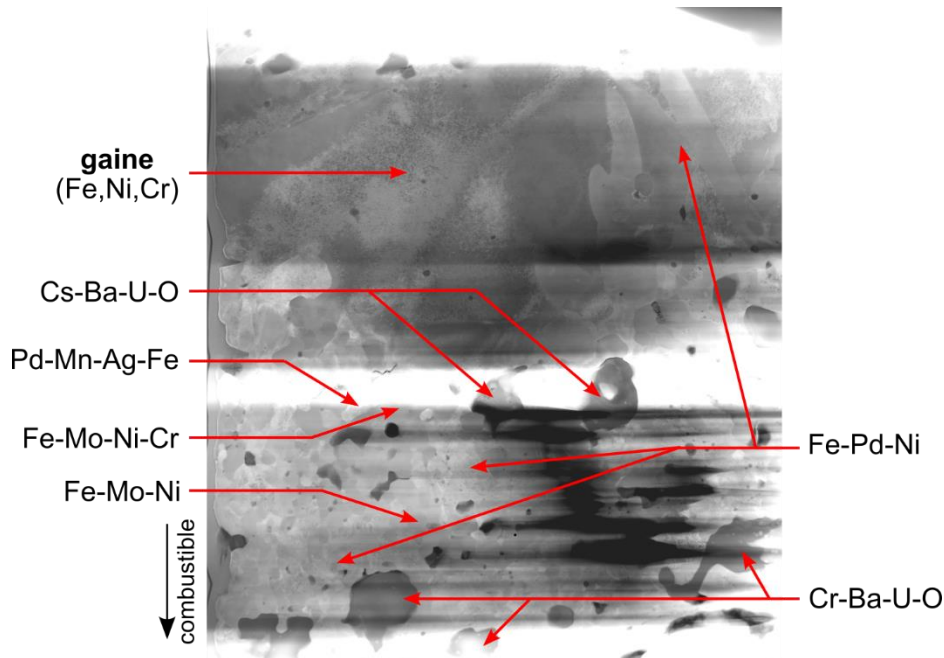


Figure III-56 Image HAADF (146-200 mrad) de la lame ROG MA04 montrant les différentes associations d'éléments identifiées à partir des analyses EDS au MET.

La Figure III-57 présente les clichés de diffraction acquis en mode TEM. Le cliché (a), correspondant à la gaine, a pu être indexé selon l'axe de zone $[1\ -2\ 1]$ de la structure FCC du fer (Tableau III-8 (a) et (b)), ce qui est cohérent avec la cristallographie attendue pour un acier austénitique. Le paramètre de maille a_{diff} est comparé à la valeur a_{Vegard} (Tableau III-8 (c)), déterminée selon les mêmes relations que celles présentées en section III.3.2.1.2.

En revanche, les zones Fe-Pd-Ni (cliché (c)) et Fe-Mo-Ni-(Cr) (cliché (d)) révèlent des tâches de diffraction caractéristiques de polycristaux. Dans ces conditions, il n'a pas été possible d'isoler un grain unique afin de déterminer un axe de zone précis.

Enfin, la zone Cr-Ba-U-O (cliché (b)) se distingue par l'apparition nette d'anneaux diffus, caractéristiques d'une phase amorphe.

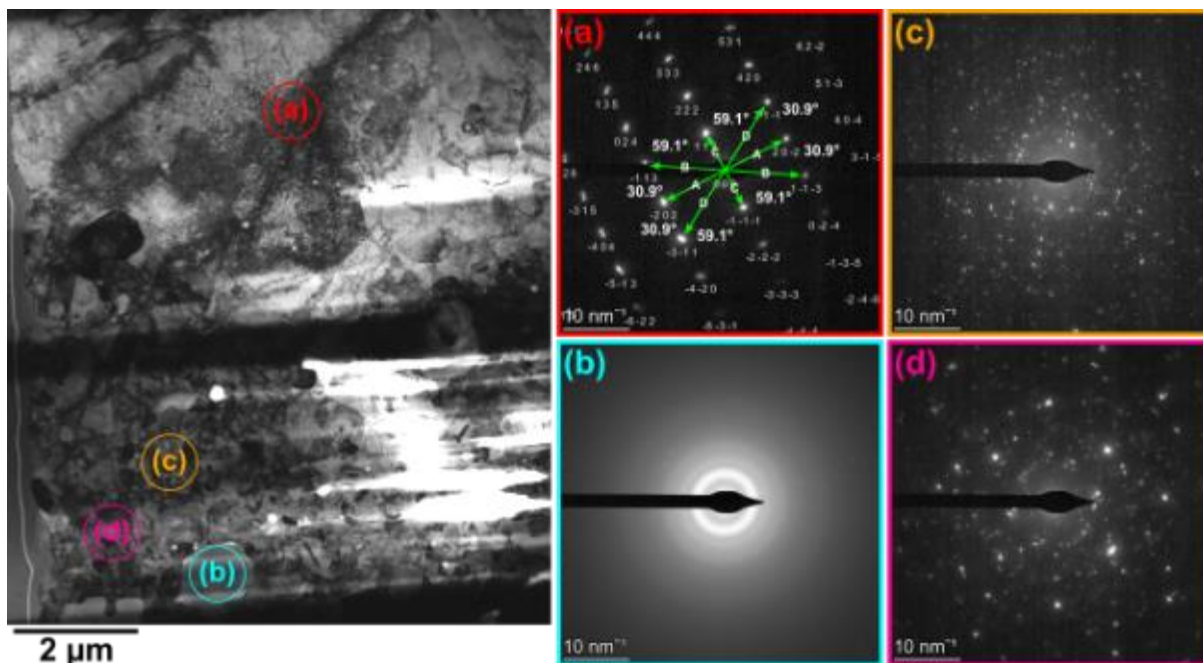


Figure III-57 Image en champ clair au MET et clichés de diffraction de la lame ROG MA04.

Tableau III-8 Résultats de l'indexation CrystBox du cliché de diffraction de la Figure III-57 (a) pour une phase de l'acier 15-15 Ti de la lame ROG MA04, en utilisant comme référence la structure FCC du fer ($a = 3,66 \text{ \AA}$, $Fm\bar{3}m$) [105]. Les paramètres présentés sont identiques à ceux décrits pour le Tableau III-5.

(a) Indexation			(b) Correspondance	
Réflexion	Distances interréticulaires (nm)	Indices de Miller	Axe de zone	1 -2 1
A	0,12435	2 0 -2	Qualité de l'estimation	Très bien
B	0,10669	1 -1 -3	Distance angulaire totale	2,73
C	0,20779	-1 -1 -1	Écart-type des dist. interréticulaires	0,0007
D	0,10671	-3 -1 1	Coef. cal.	1,024
(c) Calculs paramètre de maille				
$a_{\text{diff}} (\text{\AA})$	3,52	$a_{\text{vegard}} (\text{\AA})$	3,62	Écart relatif (%)
				+2,9

III.3.2.2. Echantillon MA07

III.3.2.2.1. Préparation des lames minces

Pour le tronçon MA07, correspondant au tronçon d'aiguille prélevé en haut de colonne fissile où un pic de césium est mesuré par spectrométrie gamma (Figure II-3 (a)), les lames MET ont été prélevées à l'azimut 117° , précédemment présenté dans la sous-section III.2.2.3.2. Trois lames ont été prélevées :

- Lame comb-ROG (encadré bleu, Figure III-58) : prélevée entre la pastille combustible et des phases de ROG majoritairement.

- Lame ROG-gaine (encadré rouge, Figure III-58) : prélevée dans une seconde zone riche en phases de ROG proche de la gaine.
- Lame JOG (encadré vert, Figure III-58) : prélevée au centre de l'interface, dans une zone dépourvue d'éléments de la gaine (Fe, Ni et Cr) selon les cartographies microsonde (Figure III-38) et SIMS (Figure III-40).

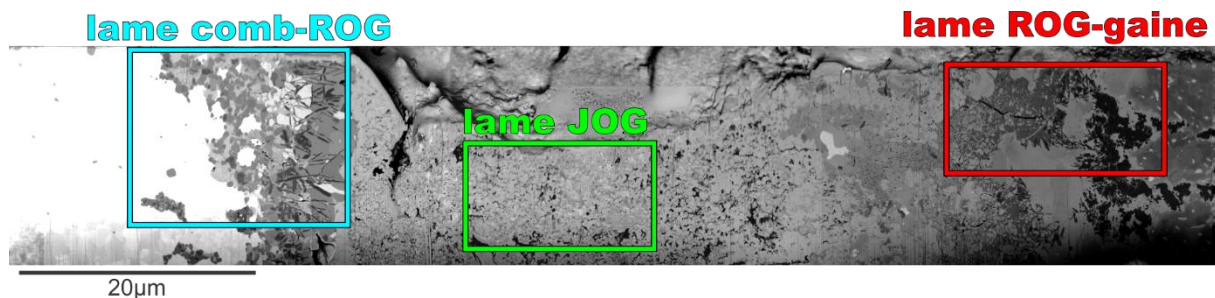


Figure III-58 Image MEB en BSE du mur avec la position des lames prélevées à l'interface pastille-gaine de l'azimut 117° de l'échantillon MA07.

La Figure III-59 présente le résultat des préparations des lames. Une difficulté bien visible reste, une fois de plus, l'affinement du matériau de JOG, intrinsèquement liée à sa porosité et à sa fragilité. Cela demeure vrai même si la région a été préalablement choisie pour son homogénéité apparente. Concernant les deux lames ROG, bien que le matériau soit plus solide, l'hétérogénéité et la porosité des prélèvements a imposé là aussi de se limiter à un affinement partiel sur des zones plus étroites afin d'éviter tout détachement des lames de leur support.

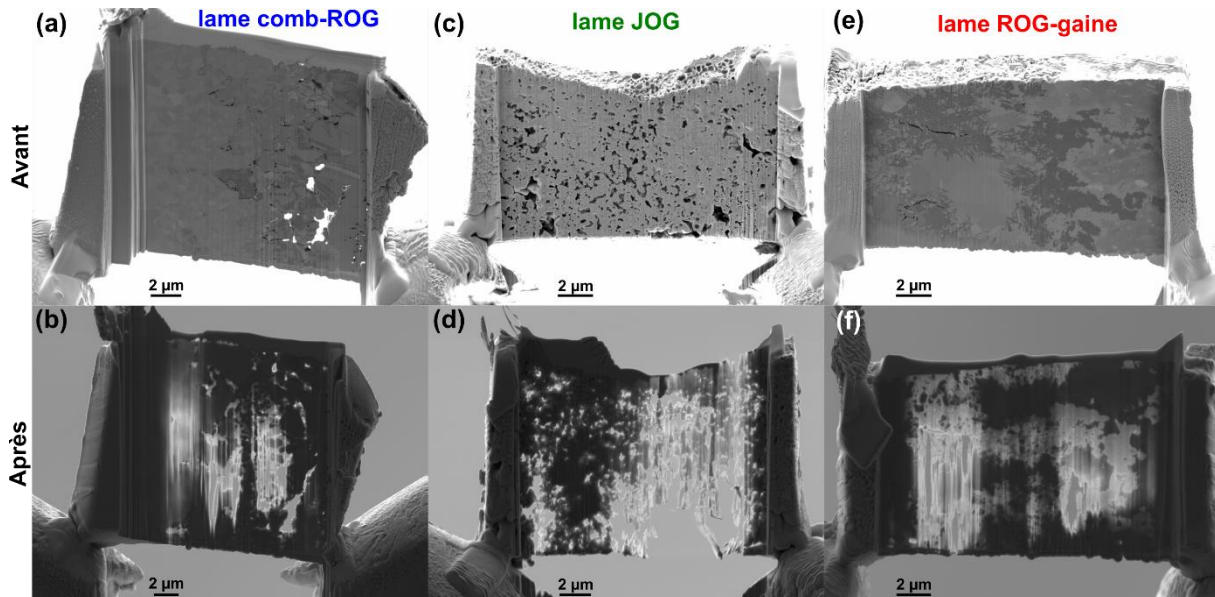


Figure III-59 Images MEB en SE de la lame comb-ROG (a) et (b), de la lame JOG (c) et (d) et de la lame ROG-gaine (e) et (f) ; avant (a), (c) et (e) et après (b), (d) et (f) affinement provenant de l'interface pastille-gaine à l'azimut 117° de MA07 et attachée sur une grille support.

Le retour d'expérience sur les lames de l'échantillon MA04 a montré que la dégradation sous faisceau concerne principalement les matériaux de JOG. Il a donc été décidé d'utiliser le porte-objet cryogénique uniquement pour la lame JOG et d'accéder à porte-objet double tilt sur les deux lames ROG.

La lame de JOG MA07 (Figure III-59 (c) et (d)), tout comme celle de MA04 n'a pas pu être analysée en EDS sur son intégralité. Et malgré l'utilisation du porte-objet cryogénique, la lame s'est avérée particulièrement sensible au faisceau électronique dans les régions les plus fines. La porosité de la lame est nettement visible, accompagnée d'une zone plus épaisse, ce qui rend la diffraction particulièrement difficile.

Les lames comb-ROG (Figure III-59 (a) et (b)) et ROG-gaine (Figure III-59 (e) et (f)), analysées sans porte-objet cryogénique, n'ont pas été altérées par le faisceau. Elles ont permis une acquisition EDS complète.

III.3.2.2.2. Analyse de la lame JOG

La Figure III-60 (b) montre les distributions du césium, du baryum, du molybdène et de l'oxygène, et la Figure III-61 illustre un profil de concentration pour ces quatre éléments.

La Figure III-60 révèle un contraste marqué entre les distributions du césium et du baryum. Le profil de la Figure III-61 montre une diminution conjointe des concentrations en molybdène et césium au-delà de 3 μm , suggérant la présence possible d'oxyde de baryum de type BaO_2 ou alors d'une structure de type Ba_3MoO_6 . L'épaisseur locale de la lame dans cette zone ne permet pas de déterminer avec certitude si plusieurs phases se superposent. Le profil révèle également :

- un rapport Cs:Mo de 2:1 entre 1,75 et 2,75 μm , caractéristique d'une stœchiométrie Cs_2MoO_4 ,
- un rapport Cs:Mo:Ba de 1:1:1 entre 0,3 et 0,75 μm .

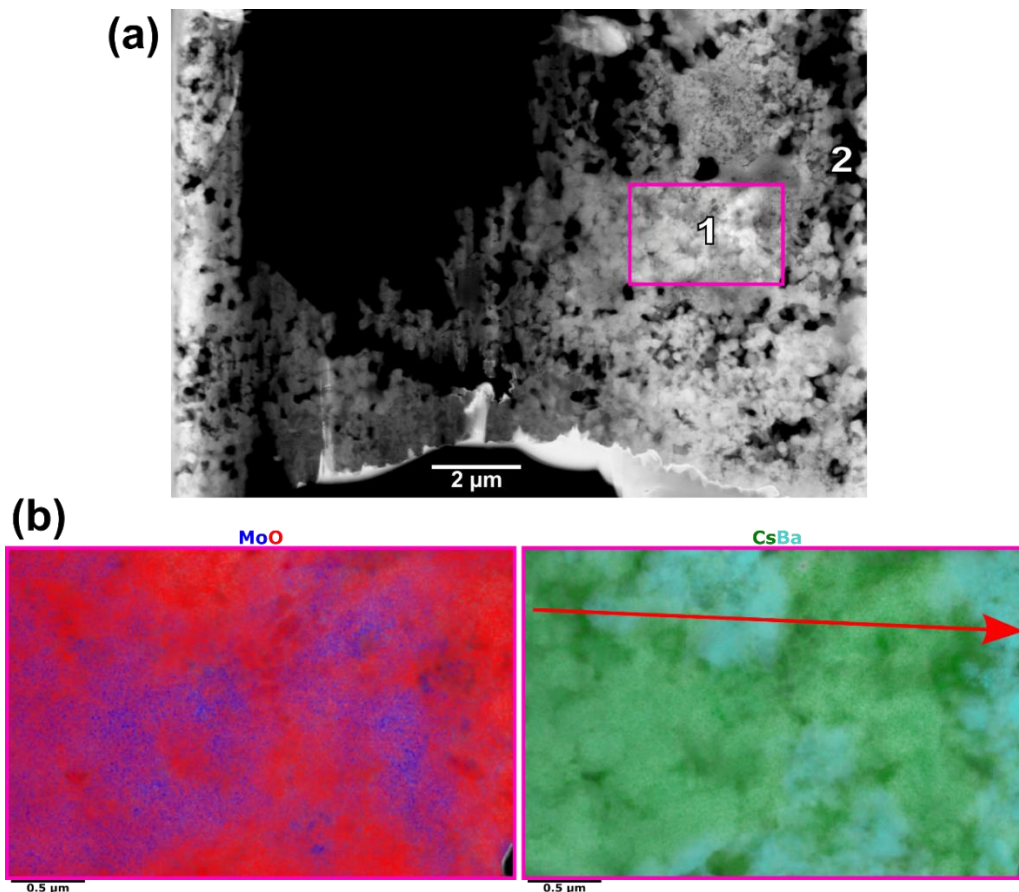


Figure III-60 (a) Image HAADF (113-200 mrad) de la lame JOG MA07 ; (b) Cartographies EDS superposées du molybdène, de l'oxygène, du césium et du baryum dans la zone encadrée de (a) acquises au MET.

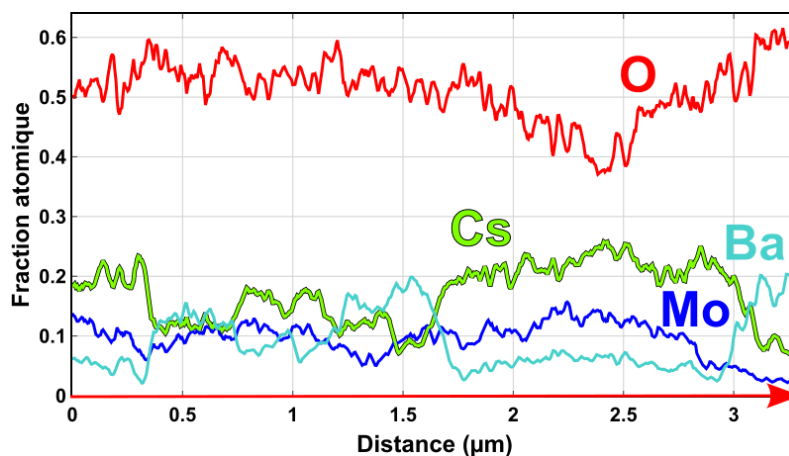


Figure III-61 Profils des concentrations atomiques (position : Figure III-60 (b)) de O, Mo, Cs et Ba acquis au MET sur la lame JOG MA07.

Tableau III-9 Compositions (at%) des zones numérotées sur la Figure III-60 de la lame JOG MA07.

	Cs (L)	Ba (L)	Mo (L)	O (K)
1	19	8	11	62
2	5	27	1	67

La Figure III-62 présente trois clichés de diffraction obtenus sur la lame JOG. Les clichés (a) et (b), acquis à l'aide d'un diaphragme de sélection d'aire de diamètre 200 μm, révèlent des taches de diffraction partiellement organisées en cercles, accompagnées

d'anneaux diffus. Cette signature est caractéristique de la présence de zones cristallines dispersées au sein d'une matrice majoritairement amorphe, comme cela a également été observé sur la lame JOG MA04 (Figure III-53 (b)). Ces clichés n'ont cependant pas été exploitables avec CrysTBox pour une identification de plans.

Dans les zones considérées (a) et (b), il n'a pas été possible de réaliser des clichés de diffraction avec un diaphragme SAED (Selected Area Electron Diffraction) de plus petite ouverture. L'épaisseur locale de la lame, combinée à la présence d'une matrice majoritairement amorphe, ne permet pas de distinguer ni d'isoler individuellement un grain cristallin susceptible de diffracter.

En ce qui concerne le cliché (c), acquis sur une zone distincte située à proximité d'un trou de la lame et donc particulièrement plus fine, il a été possible d'isoler un grain riche en baryum et en oxygène (composition 2 Tableau III-9), ce qui a permis d'obtenir un axe de zone malgré l'absence de double-tilt. Néanmoins, la qualité du cliché est limitée par la présence de taches de diffraction supplémentaires, dont l'origine ne peut être clairement attribuée, ce qui n'a pas permis d'identifier une structure cristalline précise parmi les composés stables du système Ba-O (BaO , BaO_2).

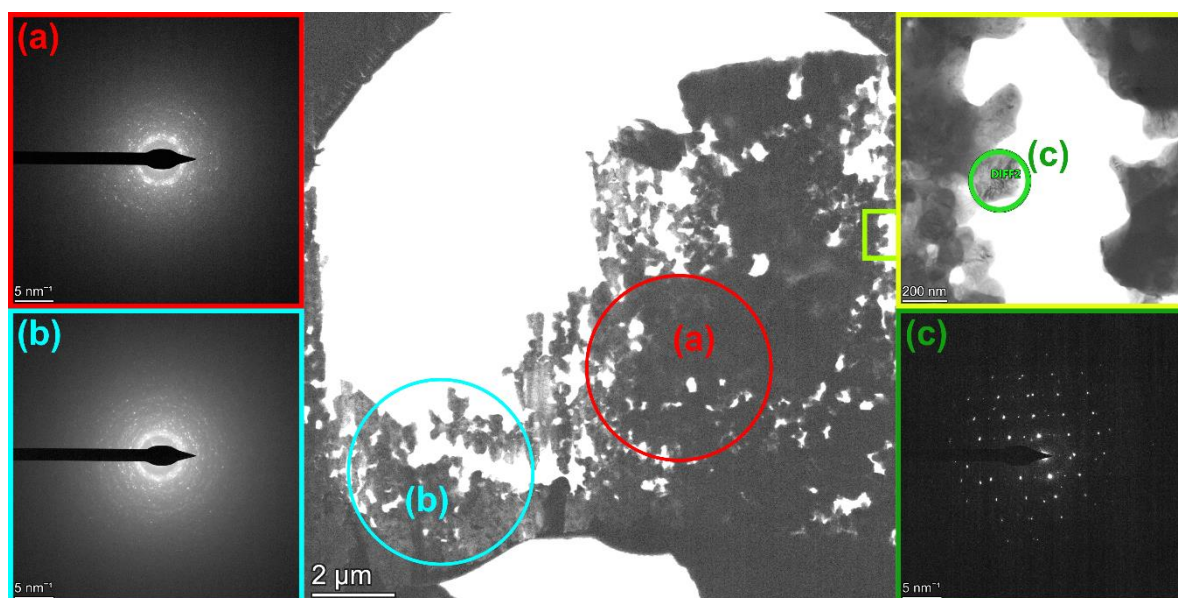


Figure III-62 Image en champ clair au MET et clichés de diffraction de la lame JOG MA07.

III.3.2.2.3. Analyse de lame combustible-ROG

La Figure III-63 montre les distributions superposées du chrome et du palladium de la lame combustible-ROG de MA07. Cette figure permet de repérer également les positions des compositions reportées dans le Tableau III-10 et les profils P1 et P2 de la Figure III-63. En parallèle, la Figure III-64 présente les cartographies EDS des éléments identifiés et les images HAADF et en champ clair de la lame.

Pour finir, la Figure III-65 propose une synthèse des différentes associations d'éléments identifiées lors des analyses EDS au MET, sur laquelle s'appuie l'analyse présentée dans la suite du texte.

La partie combustible de la lame est localisée à gauche à l'aide de la cartographie de l'uranium (Figure III-64). On observe une concentration assez élevée de baryum dans le combustible pouvant atteindre environ 7,5 at%, comme le montre le profil P2, tandis que la concentration en césium ne dépasse pas 2,5 at%.

Dans le combustible, les concentrations apparentes en argent, iode et étain sont principalement dues à des interférences avec les raies M de l'uranium et doivent ainsi être considérées comme des artefacts. En revanche, en dehors de la zone combustible, les signaux associés à ces éléments ne sont pas affectés par ces interférences, ce qui justifie leur présentation dans les cartographies EDS de la Figure III-64.

Bien que cette lame soit désignée comme lame ROG en raison de la prédominance de phases riches en fer, nickel et chrome, des phases de type JOG sont également présentes localement.

Pour les phases JOG identifiées dans cette lame, les éléments majoritairement observés sont le césium, le baryum, le molybdène et l'oxygène. Dans le coin supérieur gauche de la lame, le profil P1 (Figure III-63) et les deux compositions distinctes 2 et 3 (Tableau III-10) montrent une évolution progressive le long du profil, avec des régions riches en baryum où la concentration en molybdène diminue (composition 3).

Les cartographies du césium et du molybdène (Figure III-64) révèlent également la présence de phases JOG distribuées dans les interstices des grains de phases ROG.

Pour la ROG, on retrouve une fois de plus l'association Fe-Pd-Ni. La composition 7 (Tableau III-10) montre une plus faible teneur en palladium, contrairement à celles observées sur la lame ROG de MA04 (33 et 49 at%). Ces zones coexistent néanmoins avec des phases plus riches en palladium, correspondant à l'association Pd-Sn-Ag-Fe (composition 5, Tableau III-10). Ces phases, jamais observées auparavant, sont de petites tailles (~0,5 µm de diamètre) et elles sont essentiellement localisées à l'interface avec le combustible.

On observe de manière très localisée, sur un seul grain, une composition riche en fer (composition 6, Tableau III-10) avec une faible teneur en nickel.

Enfin, l'association Cr-O est également détectée, cette fois sans lien avec l'uranium ou le baryum, ce qui suggère la présence d'oxydes de chrome, avec un rapport atomique Cr:O cohérent avec la stœchiométrie du composé Cr_2O_3 (composition 4, Tableau III-10). Sur la cartographie du chrome (Figure III-64), cette association suggère une morphologie allongée des grains, orientés le plus souvent le long de l'axe radial de l'aiguille, c'est-à-dire horizontalement par rapport à la lame.

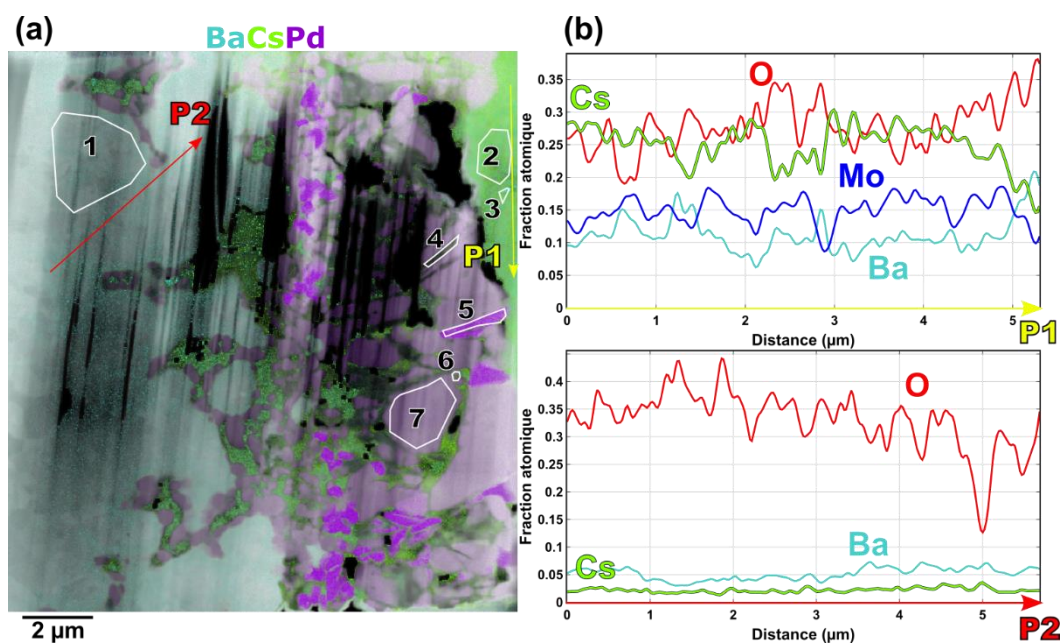


Figure III-63 (a) Image HAADF (113-200 mrad) et cartographie Ba, Cs et Pd en at% et (b) profils des concentrations atomiques de Cs, Ba, Mo, O (P1) et de O, Ba et Cs (P2) acquis au MET sur la lame comb-ROG MA07.

Tableau III-10 Compositions (at%) des zones numérotées sur la Figure III-63 de la lame comb-ROG MA07.

	O (K)	Fe (K)	Ni (K)	Cr (K)	Mo (L)	Pd (L)	Cs (L)	Ba (L)	Ag (L)	Sn (L)	U (L)
1	63			1				3			32
2	41	1			18		28	10			
3	54				7		12	26			
4	53	4	1	40		1					
5	5	5		1		67			4	17	
6	2	87	6	1	1	2	1				
7	1	67	17			13	1				

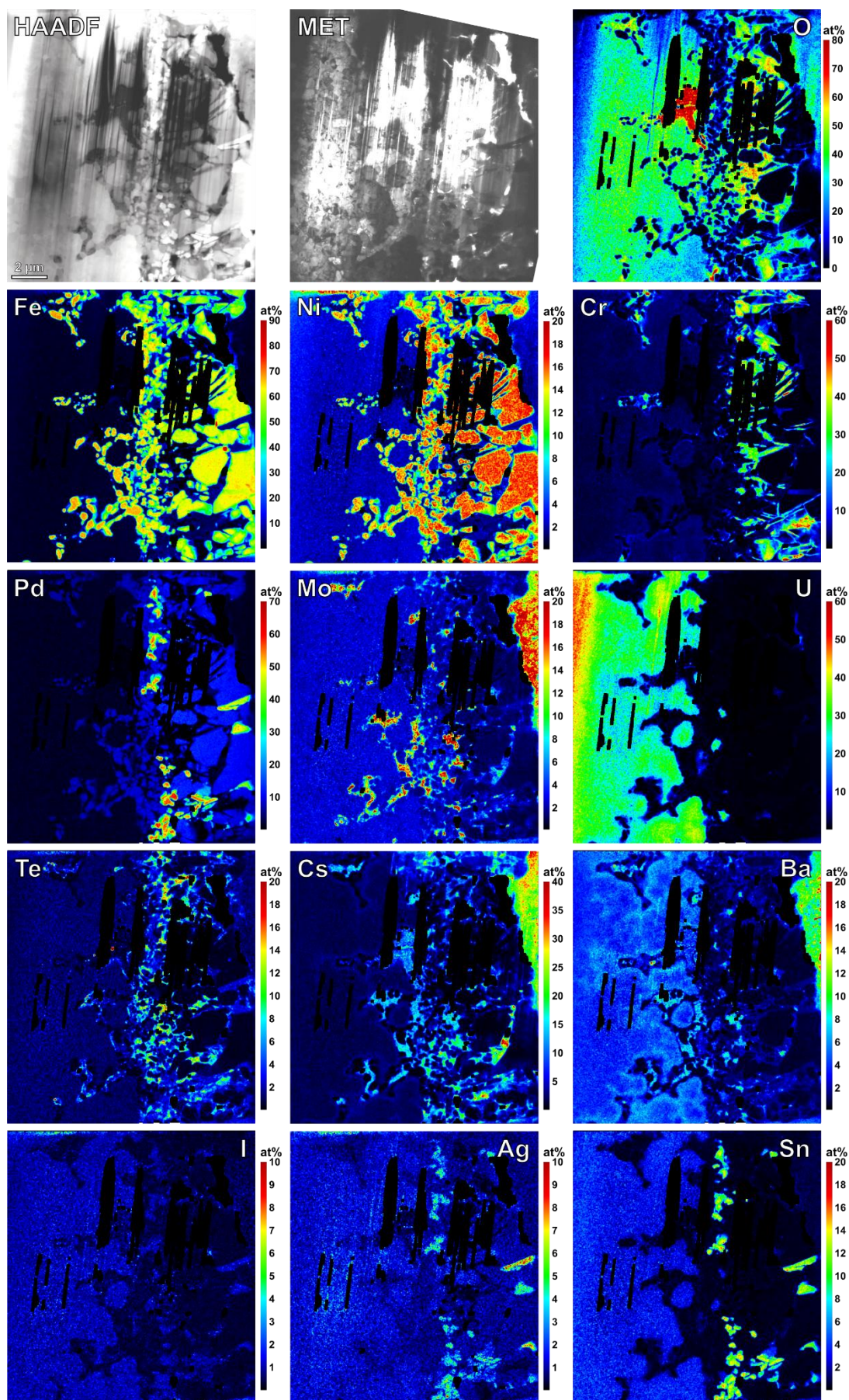


Figure III-64 Images HAADF (113-200 mrad), en champ clair et cartographies EDS en at% de la lame combustible-ROG MA07 obtenues en MET.

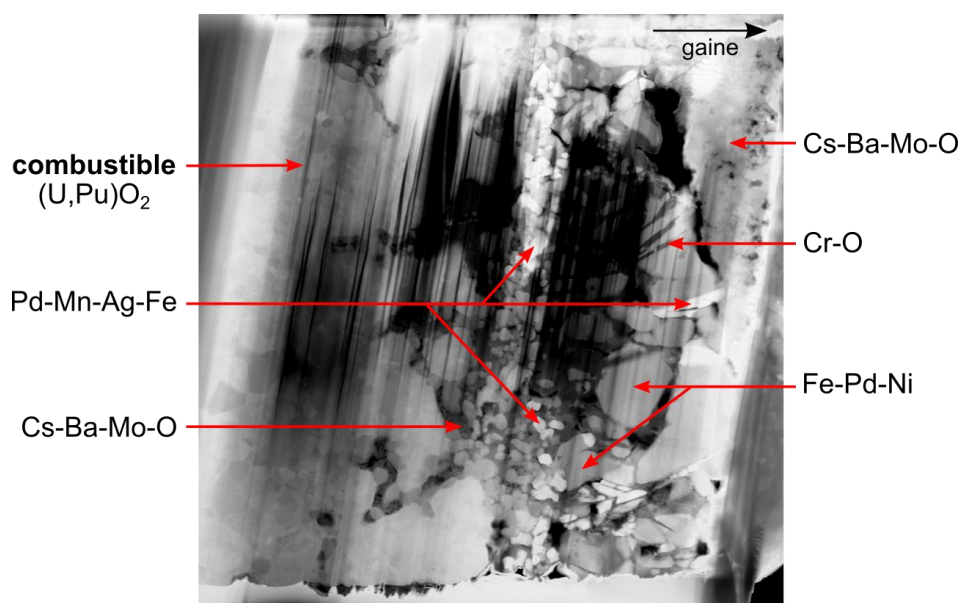


Figure III-65 Image HAADF (146-200 mrad) de la lame comb-ROG MA07 montrant les différentes associations d'éléments identifiées à partir des analyses EDS au MET.

En ce qui concerne la diffraction électronique, les grains Cr-O et Pd-Sn-Ag-Fe n'ont pas pu être isolés pour obtenir des clichés exploitables, en raison de leur taille et de leur localisation. Le grain Pd-Sn-Ag-Fe, en particulier, se trouve dans une zone épaisse de la lame, conservée pour maintenir la solidité de l'échantillon.

Le cliché (a) sur la Figure III-66 montre des anneaux pointés de diffraction bien visibles, correspondant aux plans hkl de la structure fluorite de UO_2 . Les valeurs radiales et les distances interréticulaires théoriques et mesurées sont indiquées dans le Tableau III-11.

Le cliché (b), correspondant à la zone 6 de composition Fe-Ni, présente un axe de zone compatible avec $[0 -1 1]$ de la structure cubique centrée (BCC⁴⁵) du fer (Tableau III-12 (a) et (b)). La composition 6 (Tableau III-10) est cohérente avec la phase BCC, dont le domaine d'homogénéité est nettement plus restreint que celui de la phase FCC. Pour cette structure cubique, le paramètre de maille a_{diff} est comparé à la valeur a_{Vegard} (Tableau III-12 (c)) estimée à partir des paramètres de maille BCC des constituants purs ($a_{\text{Fe,BCC}} = 2,86 \text{ \AA}$ [110], $a_{\text{Ni,BCC}} = 2,77 \text{ \AA}$ [111], $a_{\text{Cr,BCC}} = 2,97 \text{ \AA}$ [112] et $a_{\text{Pd,FCC}} = 3,14 \text{ \AA}$ [113]). Les valeurs obtenues sont en bon accord.

Enfin, le cliché (c), acquis sur un grain de taille relativement importante (4-5 μm) et de composition Fe-Pd-Ni, est compatible avec un axe de zone $[0 0 1]$ d'une structure FCC du fer (Tableau III-13 (a) et (b)). Le paramètre de maille a_{diff} obtenu est par ailleurs égal à la valeur a_{Vegard} (Tableau III-13 (c)) estimée à partir de la composition 7 (Tableau III-10).

Ce dernier cliché est également compatible avec une indexation selon une structure $L1_0$ (Tableau III-14). Toutefois, pour cette indexation, les paramètres de maille a_{diff} et c_{diff} ne peuvent pas être déterminés, aucune réflexion observée ne présentant un indice $l \neq 0$. L'équation (12) de la maille tétragonale ne peut donc pas être résolue dans ce cas.

⁴⁵ Body-Centered Cubic

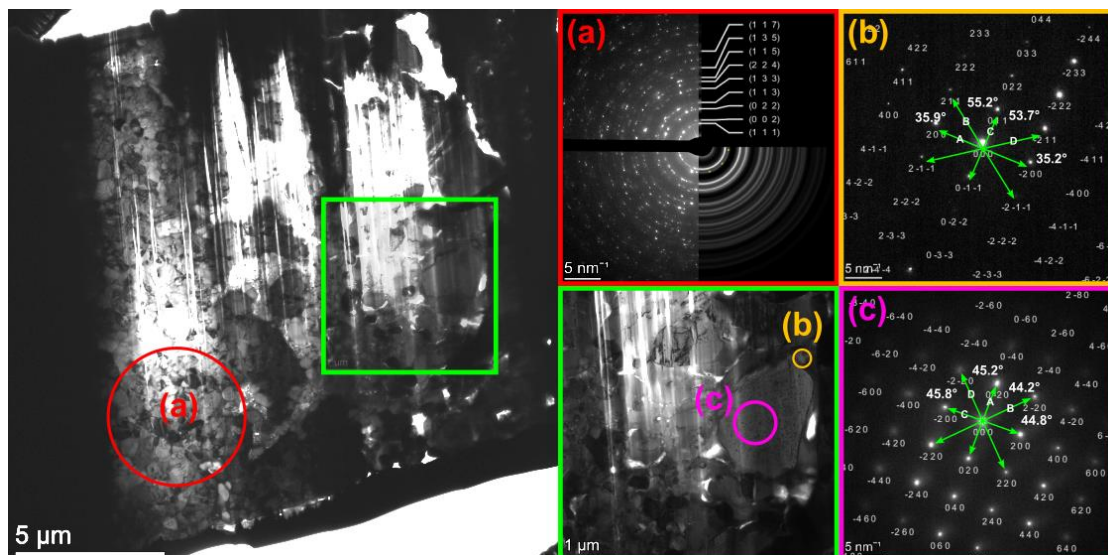


Figure III-66 Image MET et clichés de diffraction de la lame comb-ROG MA07.

Tableau III-11 Identification des plans possibles par rapport à la structure de référence, déterminés avec CrystBox sur les anneaux pointés de diffraction de la Figure III-66 (a) correspondant au combustible oxyde de la lame comb-ROG MA07, indexée selon une structure de type fluorite de UO_2 ($a = 5,45 \text{ \AA}$, $Fm\bar{3}m$) [114].

Plans	Dist. interréticulaires (nm)		
	théorique	mesuré	écart relatif (%)
(1 1 1)	0,316	0,318	+0,6
(0 0 2)	0,273	0,276	+1,1
(0 2 2)	0,193	0,194	+0,5
(1 1 3)	0,165	0,166	+0,6
(1 3 3)	0,125	0,125	0
(2 2 4)	0,112	0,112	0
(1 1 5)	0,105	0,105	0
(1 3 5)	0,092	0,092	0
(1 1 7)	0,077	0,076	-1,3

Tableau III-12 Résultats de l'indexation CrystBox du cliché de diffraction de la Figure III-66 (b) pour une phase Fe-Ni sur la lame comb-ROG MA07, en utilisant comme référence la structure BCC du fer ($a = 2,86 \text{ \AA}$, $Im\bar{3}m$) [110]. Les paramètres présentés sont identiques à ceux décrits pour le Tableau III-5.

(a) Indexation			(b) Correspondance		
Réflexion	Distances interréticulaires (nm)	Indices de Miller	Axe de zone	0 -1 1	
A	0,14398	2 0 0	Qualité de l'estimation	Bien	
B	0,11826	2 1 1	Distance angulaire totale	3,31	
C	0,20153	0 1 1	Écart-type des dist. interréticulaires	0,001	
D	0,11607	-2 1 1	Coef. cal.	1	
(c) Calculs paramètre de maille					
a _{diff} (Å)	2,88	a _{vegard} (Å)	2,86	Ecart relatif (%)	-0,6

Tableau III-13 Résultats de l'indexation CrystBox du cliché de diffraction de la Figure III-66 (c) pour une phase Fe-Pd-Ni sur la lame comb-ROG MA07, en utilisant comme référence la structure FCC du fer ($a = 3,66 \text{ \AA}$, $Fm\bar{3}m$) [105]. Les paramètres présentés sont identiques à ceux décrits pour le Tableau III-5.

(a) Indexation			(b) Correspondance		
Réflexion	Distances interréticulaires (nm)	Indices de Miller	Axe de zone	0 0 1	
A	0,18319	0 2 0	Qualité de l'estimation	Très bien	
B	0,12914	-2 2 0	Distance angulaire totale	2,76	
C	0,18522	-2 0 0	Écart-type des dist. interréticulaires	0,0011	
D	0,13138	-2 -2 0	Coef. cal.	1	
(c) Calculs paramètre de maille					
a _{diff} (Å)	3,66	a _{vegard} (Å)	3,66	Ecart relatif (%)	0

Tableau III-14 Résultats de l'indexation CrystBox du cliché de diffraction de la Figure III-66 (c) pour une phase Fe-Pd-Ni sur la lame comb-ROG MA07, en utilisant comme référence la structure $L1_0$ de FePd ($a = b = 2,71 \text{ \AA}$, $c = 3,74 \text{ \AA}$, $P4/mmm$) [109]. Les paramètres présentés sont identiques à ceux décrits pour le Tableau III-5.

(a) Indexation			(b) Correspondance	
Réflexion	Distances interréticulaires (nm)	Indices de Miller	Axe de zone	0 0 1
A	0,18371	1 -1 0	Qualité de l'estimation	Très bien
B	0,12944	0 -2 0	Distance angulaire totale	2,29
C	0,18539	-1 -1 0	Écart-type des dist. interréticulaires	0,0010
D	0,13157	-2 0 0	Coef. cal.	1,0388

III.3.2.2.4. Analyse de lame ROG-Gaine

La Figure III-67 (a) montre plus spécifiquement les distributions superposées du palladium, du molybdène et du chrome, les positions des compositions reportées dans le Tableau III-15, et la position du profil (Figure III-67 (b)). En parallèle, la Figure III-68 présente les cartographies EDS en at% des éléments identifiés et les images HAADF et MET de la lame.

Enfin, la Figure III-69 propose une synthèse des différentes associations d'éléments identifiées lors des analyses EDS au MET, sur laquelle s'appuie l'analyse présentée dans la suite du texte.

On observe tout d'abord, sur la Figure III-67 et la Figure III-68, trois associations majoritaires, à savoir Fe-Pd-Ni, Fe-Mo-Ni et Cr-O. Les phases Fe-Mo-Ni sont disposées systématiquement entre les phases Fe-Pd-Ni et Cr-O. Par ailleurs la cartographie du nickel (Figure III-68) met en évidence les différences de teneurs entre les phases Fe-Pd-Ni et Fe-Mo-Ni.

En ce qui concerne l'association Fe-Pd-Ni, le profil de concentration du palladium (Figure III-67 (b)) montre une augmentation continue passant de 7,5 at% à 25 at%, accompagnée d'une diminution de la teneur en fer, qui chute de 70 at% à près de 55 at%. Le nickel semble, en revanche, être moins corrélé au palladium dans ce cas précis.

Dans cette lame, le chrome n'est pas présent dans les phases Fe-Mo-Ni, contrairement à ce qui avait été reporté sur la lame ROG MA04. Les compositions 3 et 4 (Tableau III-15) donnent des rapports respectifs pour Cr:O de 1:2,5 et 1:2, soit des teneurs en oxygène plus élevées que celle d'une phase Cr_2O_3 .

Les éléments Cs, Ba et Te (Figure III-68) semblent répartis dans les joints de grains des phases Cr-O. On observe toujours un contraste marqué entre le césium et le baryum.

Le manganèse, élément constitutif de la gaine, est détecté dans cette lame (Figure III-68) contrairement à la lame comb-ROG MA07 (Figure III-64). Cette différence montre que la présence du manganèse se limite aux zones proches de la gaine, contrairement au fer, au nickel et au chrome qui présentent une migration plus étendue. Le manganèse est en association Pd-Mn-Fe (composition 5, Tableau III-15), comme il a été reporté sur la lame ROG MA04. En revanche l'argent n'est pas détecté ici.

Le manganèse est aussi retrouvé en association Cr-Mn-O et la composition 6 (Tableau III-15) est compatible avec la stœchiométrie d'une phase MnCr_2O_4 . Ces phases sont localisées majoritairement dans les zones riches en phases Cr-O (Figure III-68).

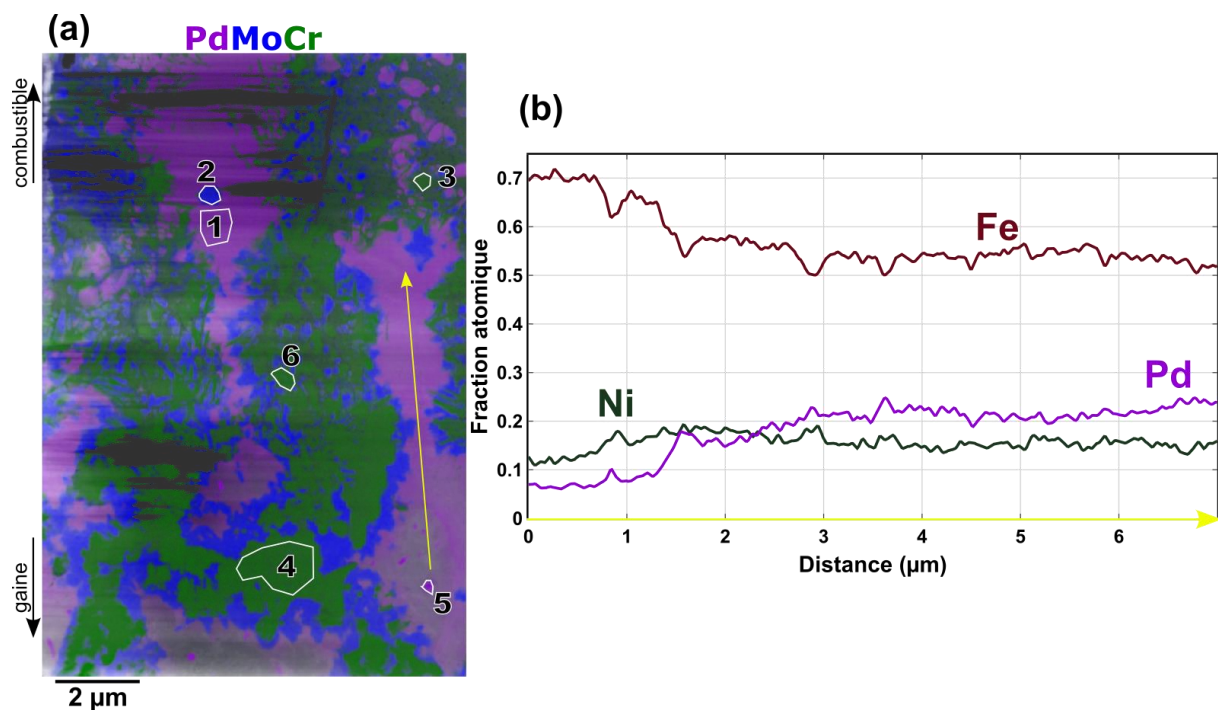


Figure III-67 (a) Image HAADF (113-200 mrad) et cartographies du Pd, Mo et Cr en at%. (b) Profils des fractions atomiques de Fe, Pd et Ni acquis au MET sur la lame ROG-gaine MA07. Repères indiquant le côté de la lame orienté vers la gaine et celui orienté vers le combustible.

Tableau III-15 Compositions (at%) des zones numérotées sur la Figure III-67 de la lame ROG-gaine MA07.

	Fe (K)	Ni (K)	Pd (L)	Mo (L)	O (K)	Cr (K)	Mn (K)
1	56	15	25		2		
2	64	6	1	25	5		
3					71	28	
4					67	33	
5	16	4	49		3	2	27
6	2			1	58	26	13

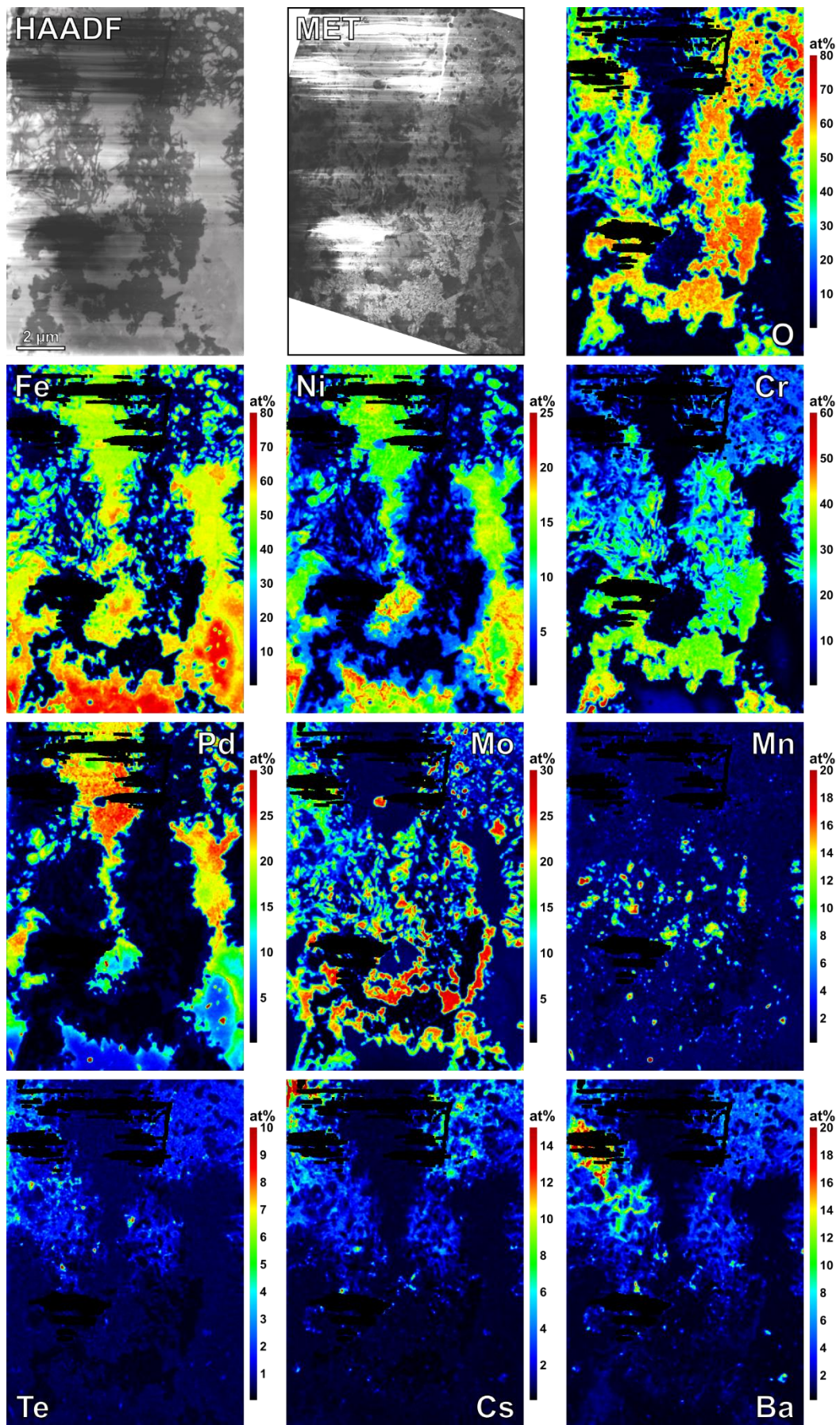


Figure III-68 Images HAADF (113-200 mrad), en champ clair et cartographies EDS en at% de la lame ROG-gaine MA07 obtenues en MET.

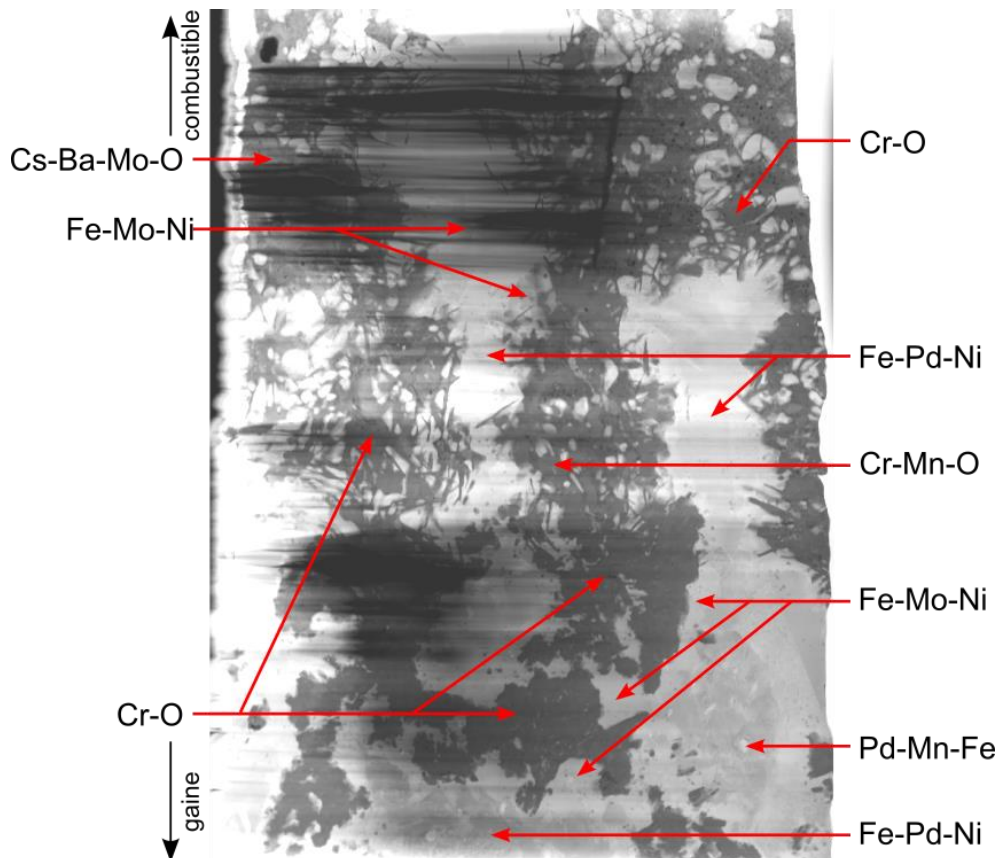


Figure III-69 Image HAADF (113-200 mrad) de la lame ROG-gaine MA07 montrant les différentes associations d'éléments identifiées à partir des analyses EDS au MET.

La Figure III-70 présente les clichés de diffraction acquis pour différentes compositions chimiques, le cliché (a) correspondant à la zone 1 du Tableau III-15, à savoir Fe-Pd-Ni, l'axe de zone est compatible avec celui de $[0\ 1\ 0]$ de la structure FCC du fer (Tableau III-16 (a) et (b)). Pour cette structure, l'écart entre la valeur du paramètre de maille a_{diff} et celle de a_{Vegard} est nul (Tableau III-16 (c)).

Comme pour les autres lames étudiées, ce grain Fe-Pd-Ni est également compatible avec un axe de zone $[1\ -1\ 0]$ d'une structure $L1_0$ (Tableau III-17), rendant l'identification de la structure délicate. Dans ce cas, les paramètres de maille a_{diff} et c_{diff} ont pu être déterminés à partir des réflexions A et C.

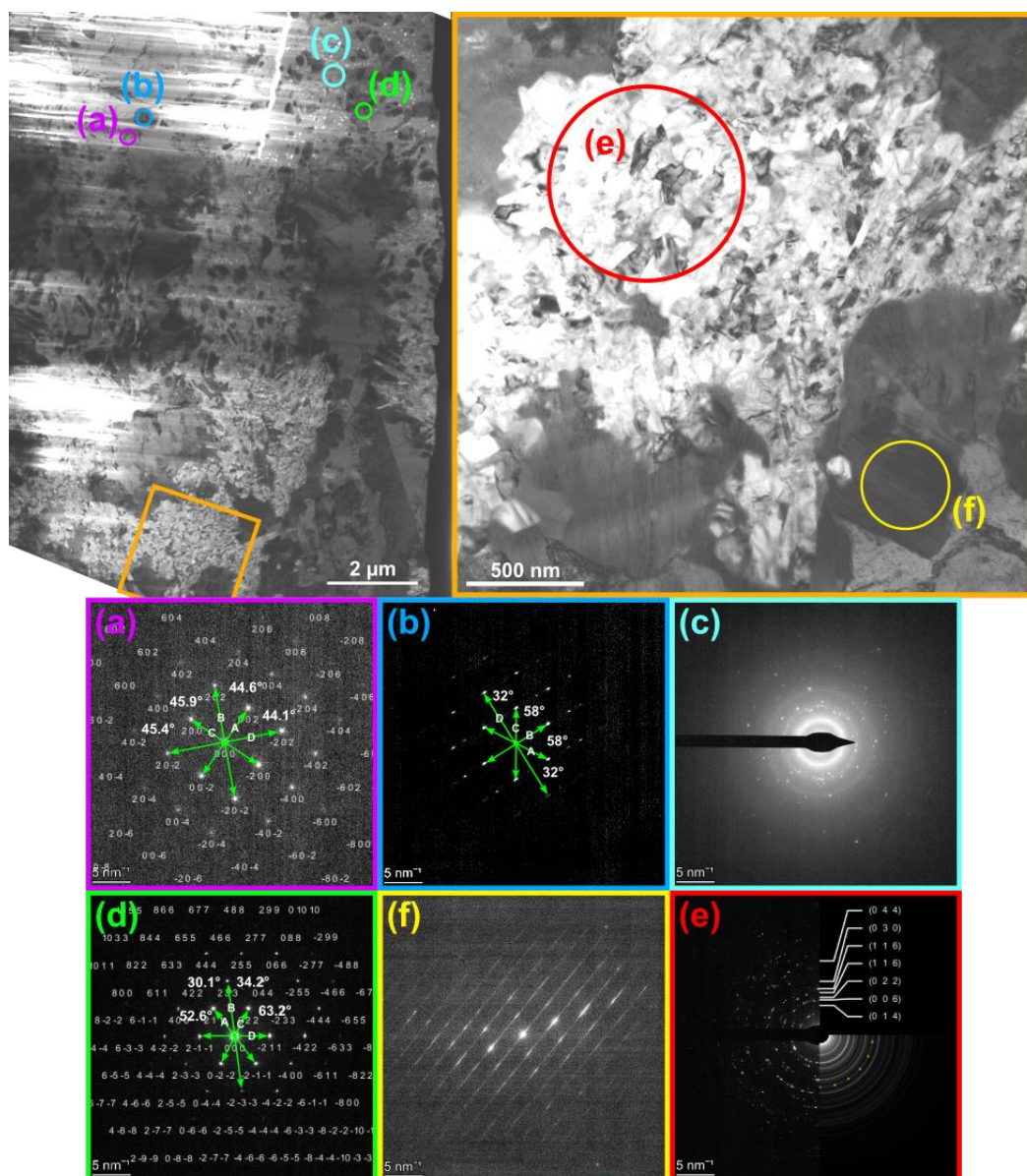


Figure III-70 Image MET et clichés de diffraction de la lame ROG-gaine MA07.

Pour Fe-Mo-Ni, un axe de zone a été retrouvé. Néanmoins, les recherches d'association avec les structures unaires stables (FCC, BCC, HCP) ou les phases connues du binaire Fe-Mo (C14, μ , σ) sont restées infructueuses. Le cliché (b) suggère toutefois une structure cubique ou proche : les distances interréticulaires du cliché sont reportées dans le Tableau III-15. Enfin, plusieurs grains Fe-Mo-Ni, révèlent des macles de déformation visibles sur l'image MET (encadré orange) et sur le cliché (f) de la Figure III-70. La présence de macles de déformation dans certains grains Fe-Mo-Ni suggère un état de contrainte mécanique local, possiblement lié à la configuration confinée de cette phase entre les phases Fe-Pd-Ni et Cr-O.

À proximité des grains Fe-Mo-Ni maclés, des grains Cr-O sont observés sous forme de polycristaux, présentant une morphologie allongée le long de l'axe radial de l'aiguille et une largeur d'environ 30 nm. Cette microstructure est visible sur la Figure III-70 (encadré orange) ainsi que par la présence d'anneaux sur le cliché de diffraction (e). Parmi les structures du système binaire Cr-O testées, la phase Cr_2O_3 (Tableau III-20) correspond aux observations du

cliché (e). Toutefois, certains anneaux attendus, tels que (2 2 0) et (1 1 0) ne sont pas observés, tandis que d'autres anneaux restent non indexés et pourraient provenir d'une ou plusieurs phases cristallines supplémentaires.

Un grain Cr-O a également pu être isolé (cliché (d) de la Figure III-70), correspondant à la composition 3 du Tableau III-15. L'axe de zone [0 -1 1] de la structure CrO₃, instable dans le binaire Cr-O, est compatible avec le cliché (Tableau III-19).

Les structures cristallines des associations reportées Pd-Mn-Fe et Cr-Mn-O n'ont pas pu être analysées.

Tableau III-16 Résultats de l'indexation CrystBox du cliché de diffraction de la Figure III-70 (a) pour une phase Fe-Pd-Ni sur la lame ROG-gaine MA07, en utilisant comme référence la structure FCC du fer ($a = 3,66 \text{ \AA}$, $Fm\bar{3}m$) [105]. Les paramètres présentés sont identiques à ceux décrits pour le Tableau III-5.

(a) Indexation			(b) Correspondance	
Réflexion	Distances interréticulaires (nm)	Indices de Miller	Axe de zone	0 1 0
A	0,18511	0 0 -2	Qualité de l'estimation	Bien
B	0,13298	-2 0 -2	Distance angulaire totale	4,02
C	0,18943	-2 0 0	Écart-type des dist. interréticulaires	0,0017
D	0,13181	-2 0 2	Coef. cal.	0,976
(c) Calculs paramètre de maille				
$a_{\text{diff}} (\text{\AA})$	3,70	$a_{\text{vegard}} (\text{\AA})$	3,70	Ecart relatif (%)
				0

Tableau III-17 Résultats de l'indexation CrystBox du cliché de diffraction de la Figure III-70 (a) pour une phase Fe-Pd-Ni sur la lame ROG-gaine MA07, en utilisant comme référence la structure L1₀ de FePd ($a = b = 2,71 \text{ \AA}$, $c = 3,74 \text{ \AA}$, $P4/mmm$) [109]. Les paramètres présentés sont identiques à ceux décrits pour le Tableau III-5.

(a) Indexation			(b) Correspondance	
Réflexion	Distances interréticulaires (nm)	Indices de Miller	Axe de zone	1 -1 0
A	0,1855	0 0 2	Qualité de l'estimation	Très bien
B	0,13149	-1 -1 2	Distance angulaire totale	1,42
C	0,18884	-1 -1 0	Écart-type des dist. interréticulaires	0,0008
D	0,13319	-1 -1 -2	Coef. cal.	1,0108
(c) Calculs paramètre de maille				
$a_{\text{diff}} (\text{\AA})$	2,67	$c_{\text{diff}} (\text{\AA})$	3,71	

Tableau III-18 Distances interréticulaires déterminées sur CrystBox ; cliché de diffraction Figure III-70 (b) d'un grain correspondant à une phase Fe-Mo-Ni sur la lame ROG-gaine MA07.

Réflexion	Distances interréticulaires (nm)
A	0,21668
B	0,20449
C	0,2168
D	0,12779

Tableau III-19 Résultats de l'indexation CrystBox du cliché de diffraction de la Figure III-70 (d) pour une phase Cr-O sur la lame ROG-gaine MA07, en utilisant comme référence la structure orthorhombique de CrO_3 ($a = 4,72 \text{ \AA}$, $b = 8,55 \text{ \AA}$, $c = 5,71 \text{ \AA}$, Ama2) [115]. Les paramètres présentés sont identiques à ceux décrits pour le Tableau III-5.

(a) Indexation			(b) Correspondance	
Réflexion	Distances interréticulaires (nm)	Indices de Miller	Axe de zone	0 -1 1
A	0,22037	2 1 1	Qualité de l'estimation	Excellent
B	0,13759	2 3 3	Distance angulaire totale	0,98
C	0,24756	0 2 2	Écart-type des dist. interréticulaires	0,001
D	0,21824	-2 1 1	Coef. cal.	0,956

Tableau III-20 Identification des plans possibles par rapport à la structure de référence, déterminés avec CrystBox sur les cercles de diffraction de la Figure III-66 (e) correspondant à une phase Cr-O sur la lame ROG-gaine MA07, indexée selon une structure de type corindon de Cr_2O_3 ($a = b = 5 \text{ \AA}$, $c = 13,51 \text{ \AA}$, $R\bar{3}c$) [116].

Plans	Dist. interréticulaires (nm)		
	théorique	mesuré	écart relatif (%)
(0 1 4)	0,266	0,265	-0,4
(0 0 6)	0,225	0,222	-1,3
(0 2 2)	0,206	0,207	+0,5
(1 1 6)	0,167	0,168	+0,6
(0 3 0)	0,144	0,145	+0,7
(0 4 4)	0,103	0,104	+1,0

III.4. Interprétation synthétique des résultats d'analyse acquis à l'interface pastille-gaine

Après une présentation essentiellement descriptive des observations expérimentales et des résultats d'analyse acquis à l'interface pastille-gaine des deux échantillons étudiés, cette dernière section vise à proposer une interprétation synthétique des résultats qui ont été obtenus par les différentes techniques mises en œuvre. Cette interprétation porte à la fois sur les informations relatives à l'origine d'éléments majeurs présents à l'interface, telles qu'on peut les déduire des analyses isotopiques (SIMS) et sur les informations concernant leur spéciation, telles qu'on peut les déduire des analyses élémentaires et cristallographiques (EPMA, MET). Les domaines de composition mis en évidence sont ensuite confrontés aux données thermodynamiques disponibles dans la littérature pour les systèmes considérés afin d'apporter des éléments de compréhension sur la nature, la stabilité et les conditions de formation des phases observées au niveau de la ROG et du JOG.

III.4.1. Analyses isotopiques

III.4.1.1. Baryum

Le baryum est un premier élément pour lequel des informations intéressantes ont été obtenues dans ce travail à partir des analyses isotopiques réalisées en SIMS.

À l'interface avec la gaine, sa présence est généralement expliquée par la décroissance du césium [43], [44], [117], lequel peut également résulter de la désintégration d'autres éléments volatils ou gazeux, notamment le xénon et l'iode. Dans la pastille combustible, sous conditions de fonctionnement en réacteur, cet élément est généralement présent sous forme de composés peu volatils, tels que des zirconates ou molybdates (Figure I-8). Cependant, Parrish et al. [44] évoquent une origine secondaire possible liée au comportement volatil transitoire de certains oxydes de baryum dissous dans la matrice du combustible. Par ailleurs, des expériences sous gradient thermique ont montré que le baryum peut se redistribuer radialement par thermodiffusion depuis les régions à grains colonnaires vers les régions équiaxes, sans impliquer un transport direct jusqu'au jeu pastille-gaine [118].

Les mesures réalisées en SIMS sur les isotopes du baryum apportent des informations qui permettent de conforter une origine majoritairement issue de la décroissance radioactive d'autres éléments. Les images ioniques reportées sur la Figure III-71 montrent que les distributions des isotopes du Ba dans le jeu sont différentes en fonction des isotopes considérés, avec une concordance pour les isotopes ^{134}Ba et ^{137}Ba d'une part et pour les isotopes ^{136}Ba et ^{138}Ba d'autre part. Dans le combustible, il est intéressant de remarquer que l'on retrouve de même dans les joints de grains les isotopes ^{136}Ba et ^{138}Ba alors que les isotopes ^{134}Ba et ^{137}Ba ne ressortent quasiment pas. Ainsi, on constate dans les deux cas qu'il y a une corrélation assez évidente entre les distributions des isotopes du Ba et les périodes de décroissance radioactive des isotopes du Cs, les isotopes ^{136}Ba et ^{138}Ba correspondant aux nucléides dont les noyaux pères : ^{136}Cs et ^{138}Cs ont des périodes très courtes comparées à celles des deux autres isotopes du Cs : ^{134}Cs et ^{137}Cs (Figure III-71).

Lors de l'irradiation, les nucléides ^{136}Cs et ^{138}Cs se sont stabilisés rapidement sous forme de baryum, au sein même des joints et à l'interface, tandis que les nucléides ^{134}Cs et ^{137}Cs ont décréu avec une cinétique beaucoup plus lente qui n'a pas permis de produire de Ba en quantité significative dans les joints notamment. A partir de ces résultats, on peut imaginer, dans un scénario au cours duquel le Cs a migré depuis le combustible vers l'interface, que les nucléides de courte période se sont déposés rapidement sous forme de Ba dans les joints de grains alors que les nucléides de plus longues périodes sont restés essentiellement sous forme de Cs mobile jusqu'à leur accumulation au niveau de l'interface. Cette hypothèse est confortée par les cartographies en Cs et Ba (Figure III-71) qui ont été acquises en microsonde et qui montrent la présence de Ba et l'absence de surconcentrations en Cs dans les joints de grains.

Si l'on considère un comportement semblable pour les éléments alcalins, cette hypothèse est cohérente également avec les images ioniques acquises en ^{87}Rb et sur lesquelles on observe une déplétion bien marquée en Rb au niveau des joints en périphérie du combustible (Figure III-40). Il convient de signaler que le raisonnement proposé ici pour expliquer les distributions isotopiques du Ba, en ne prenant en compte que les isotopes du Cs comme précurseurs, devrait intégrer également les chaînes de filiation complètes qui aboutissent à la formation du Ba.

La Figure III-72 présente de façon plus exhaustive les voies de formation des différents isotopes du Ba en prenant en compte les rendements de fission à partir du ^{239}Pu de chaque nucléide impliqué dans les chaînes de décroissance. On constate ainsi que les isotopes ^{134}Ba et ^{136}Ba proviennent presque exclusivement de la stabilisation des noyaux de ^{134}Cs et ^{136}Cs , une partie du ^{134}Cs provenant en outre des réactions de capture sur le ^{133}Cs . Pour les isotopes ^{137}Ba et ^{138}Ba , il ressort qu'une part importante est effectivement issue de noyaux instables du Xe et de l'I qui se stabilisent rapidement en isotopes du Cs puis in fine du Ba.

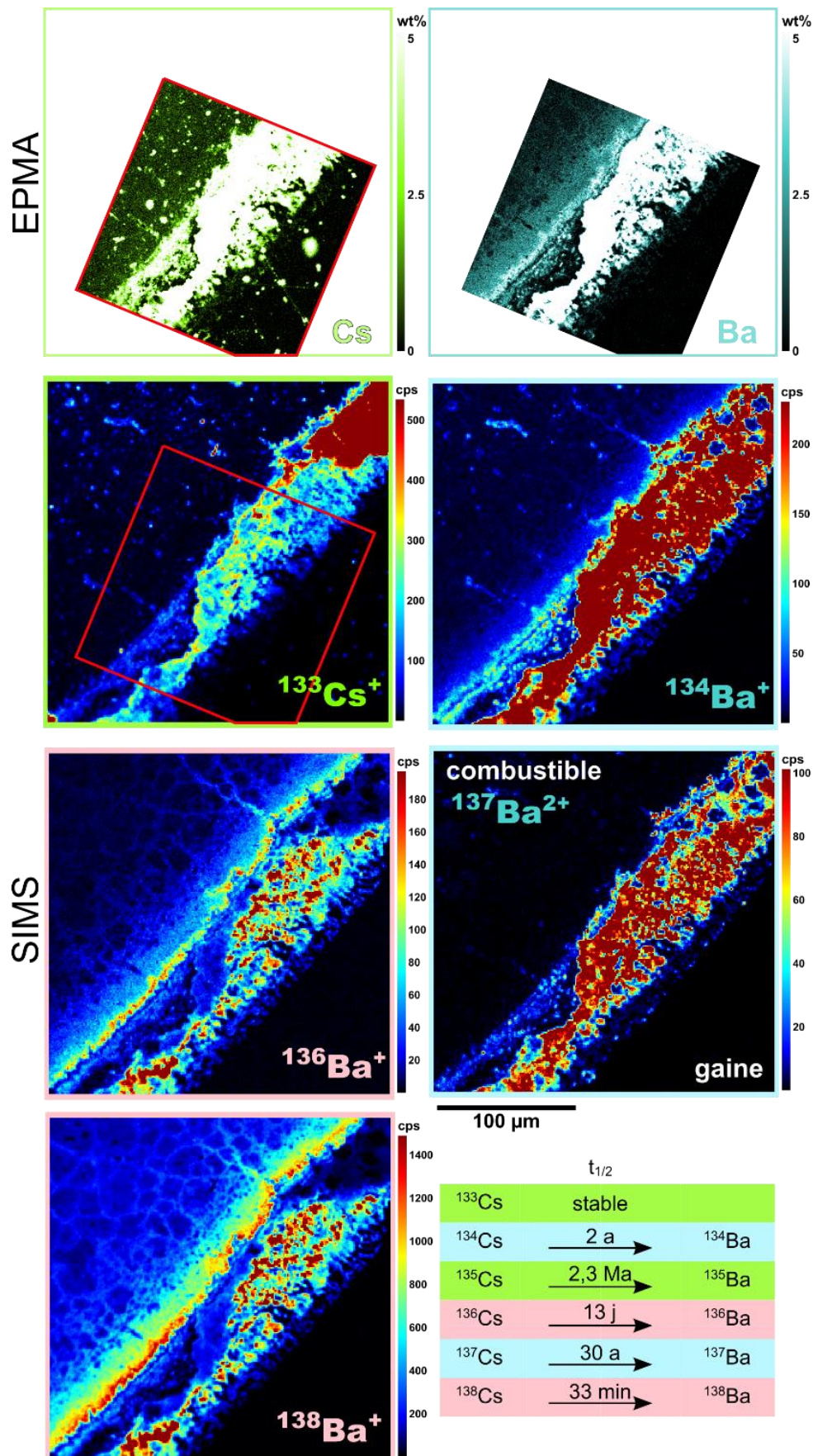


Figure III-71 Cartographies microsonde du césium et du baryum et images ioniques (m/z 133, 134, 136, 68.5 et 138) obtenues par SIMS à l'interface pastille-gaine azimuth 117° de MA07. Tableau des décroissances radioactives des isotopes du césium.

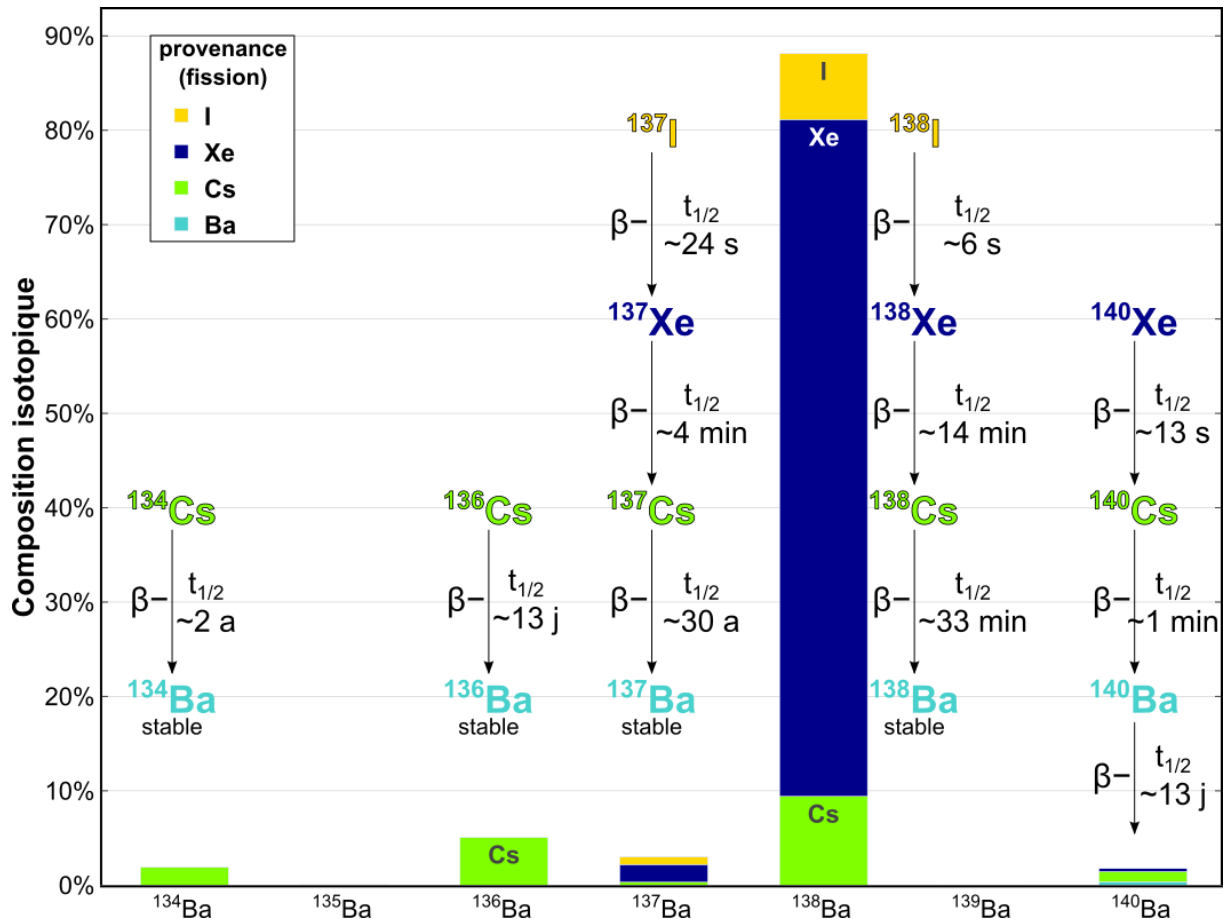


Figure III-72 Composition isotopique du baryum dans le combustible en fin d'irradiation NESTOR 3, calculé par GERMINAL. Les barres empilées représentent les contributions relatives de la production par fission directe (Ba) et de la production indirecte via la décroissance des précurseurs Cs, Xe et I)⁴⁶. Les rendements de fission indépendants sont donnés pour le ²³⁹Pu dans la base JEFF 3.1 [17].

III.4.1.2. Molybdène

Le molybdène est un second élément pour lequel les résultats d'analyses isotopiques acquis en SIMS apportent des informations intéressantes sur son origine au niveau de l'interface.

La Figure III-73 présente l'évolution du rapport des intensités mesurées pour les valeurs m/z 97 et 98 correspondants spécifiquement à deux isotopes majeurs du Mo : ⁹⁷Mo et ⁹⁸Mo, depuis la gaine jusqu'au combustible à l'azimut 20° de l'échantillon MA04. Cette représentation met clairement en évidence que les valeurs de ce rapport au niveau de l'interface sont comparables pour l'essentiel aux valeurs mesurées dans le combustible et qu'elles sont très supérieures en revanche à celles mesurées dans la gaine. On observe de plus que les valeurs mesurées dans le combustible sont en bon accord avec le rapport ⁹⁷Mo/⁹⁸Mo estimé par GERMINAL pour l'échantillon MA04 (0,82) et que les valeurs dans la gaine sont également très cohérentes avec le rapport isotopique ⁹⁷Mo/⁹⁸Mo (0,40) du Mo naturel présent dans la gaine (Tableau II-1). Il ressort ainsi sans ambiguïté que le Mo présent dans les phases qui se sont développées à l'interface pastille-gaine provient essentiellement

⁴⁶ Pour le ¹³⁴Ba, la contribution issue de la décroissance des précurseurs ne tient pas compte de la production de ¹³⁴Cs par capture neutronique du ¹³³Cs sous flux neutronique.

du combustible où cet élément s'est formé par fission et que la part de Mo susceptible de provenir de l'altération de la gaine y est très faible.

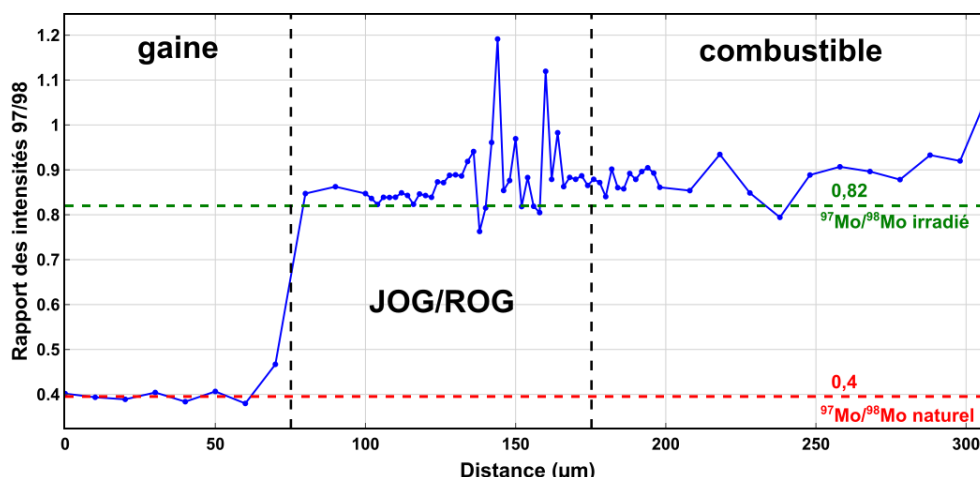


Figure III-73 Evolution du rapport des intensités mesurées en SIMS pour les valeurs m/z 97 et 98 dans la gaine, l'interface et le combustible de l'échantillon MA04 à l'azimut 20° . Comparaison avec les valeurs des rapports isotopiques $^{97}\text{Mo}/^{98}\text{Mo}$ naturel (rouge) et estimé par GERMINAL dans le combustible irradié dans les conditions NESTOR 3 (vert).

III.4.2. Analyse des phases issues de la Réaction Oxyde-Gaine

III.4.2.1. Fe-Pd-Ni

L'association Fe-Pd-Ni a été mise en évidence à plusieurs reprises au cours de ce travail. Les analyses en microscopie électronique en transmission réalisées sur des lames minces issues des échantillons MA04 et MA07 montrent des clichés de diffraction compatibles à la fois avec une structure FCC ($\text{Fm}\bar{3}\text{m}$) et avec une structure ordonnée de type L1_0 ($\text{P4}/\text{mmm}$), rendant l'identification structurale non univoque.

Parmi les études disponibles dans la littérature, Cappia et al. [43] ont également observé une association Fe-Pd et proposent, dans leur cas, une structure tétragonale de type $\text{P4}/\text{mmm}$ dont la composition mesurée en EDS correspond à une stœchiométrie FePd. Néanmoins, aucune teneur significative en nickel n'est rapportée dans cette étude, la gaine considérée étant un acier HT-9 dont la teneur massique en nickel est limitée à 0,7 wt% [119], ce qui limite la comparabilité directe avec les associations observées dans le présent travail.

À faible taux de fission (3,7 %FIMA), Johnson et Crouthamel [45] ont montré que le nickel demeure majoritairement confiné aux joints de grains de la gaine en acier 304, limitant sa migration vers le combustible et conduisant à l'observation de phases Fe-Pd sans enrichissement détectable en Ni. Dans le présent travail, la lame ROG de l'échantillon MA04 (13,6 %FIMA) met également en évidence un enrichissement local du nickel dans les joints de grains de la gaine (cf. Figure III-55126), bien qu'une migration prononcée du nickel vers l'interface gaine-combustible soit observée. D'autres travaux rapportent néanmoins la formation d'associations Fe-Pd-Ni dans des gaines austénitiques à des taux de fission de l'ordre de 6 %FIMA [23],[54].

La Figure III-74 présente, sous forme de diagramme ternaire zoomé sur les plages de fractions atomiques en fer comprises entre 0,4 et 1, et en palladium et nickel comprises entre 0 et 0,6, les compositions atomiques issues des cartographies EDS MET réalisées sur la lame ROG-gaine de l'échantillon MA07 (Figure III-68). Les mesures locales ont été filtrées afin de ne conserver que celles pour lesquelles la somme des concentrations atomiques en fer, nickel, palladium et oxygène est supérieure ou égale à 90 at%. Ces données sont projetées sur le ternaire Fe-Ni-Pd selon les compositions relatives de ces trois éléments, puis colorisées en fonction de la fraction atomique en oxygène, comprise entre 0 et 0,1, obtenue par normalisation à la somme des concentrations en Fe, Ni, Pd et O.

En résumé, cette représentation correspond à la projection en deux dimensions d'un prisme à base triangulaire, dont la hauteur représente la teneur en oxygène. Ce type de projection permet d'évaluer la concentration en oxygène au sein de ces associations sans recourir à une visualisation 3D d'un tétraèdre, généralement plus difficile à interpréter. Ces traitements ont été rendus possibles par la manipulation numérique des cartographies EDS quantifiées à l'aide de modules Python, tels que NumPy [96] pour le filtrage des données et Plotly [97] pour la représentation sur diagramme ternaire.

Concernant la teneur en oxygène dans l'association Fe-Pd-Ni, celle-ci se situe majoritairement entre 1 et 2 at%, soit une teneur négligeable dans le contexte présent.

Dans le ternaire de la Figure III-74 ont été ajoutés les domaines de compositions très restreints disponibles dans la littérature [120], [121], correspondant à l'encadrée pointillé rouge sur le ternaire et pour une coupe isotherme à 823 K. Le manque de données ternaires a été partiellement comblé par l'ajout des diagrammes binaires Pd-Fe (pour des fractions en fer de 0,4 à 1) et Fe-Ni (pour des fractions en nickel de 0 à 0,6), couvrant des températures comprises entre 823 et 1800 K, construits à partir de la TAF-ID [6].

À 823 K, un domaine étendu de coexistence FCC + L1₀ (P4/mmm) est rapporté dans cette région du diagramme ternaire. Par extrapolation, les compositions mesurées dans le cadre de ce travail pourraient ainsi se projeter dans cette zone biphasée.

Des coupes isothermes à plus haute température, également décrites dans la littérature [120], [121], indiquent en revanche des domaines d'existence de la phase L1₀ ainsi que de coexistence FCC + L1₀ nettement plus restreints. En particulier, pour une coupe à 923 K, la limite supérieure en nickel du domaine d'existence de la phase L1₀ est rapportée inférieure à 5 at%, contre environ 7,5 at% à 823 K. De même, le domaine de coexistence FCC + L1₀ apparaît limité à des teneurs en nickel inférieures à 14 at%, alors qu'à 823 K ce domaine semble s'étendre au-delà de 15 at%.

De ce fait, le manque de connaissance précise de la température à l'interface, caractérisée par un gradient thermique dans le jeu, ainsi que des évolutions de température au cours de l'irradiation et l'absence d'information sur la vitesse de refroidissement constituent des sources d'incertitude majeures.

À cela s'ajoutent le manque de données thermodynamiques disponibles pour le système ternaire Fe-Pd-Ni, la proximité structurale entre les phases FCC et L1₀ et le fait que les clichés de diffraction n'ont pas permis de mettre en évidence des réflexions de superstructure caractéristiques du groupe d'espace P4/mmm, telles que rapportées par

Cappia et al [43]. Ainsi, il n'est actuellement pas possible d'exclure l'une ou l'autre de ces deux structures pour les phases Fe-Pd-Ni.

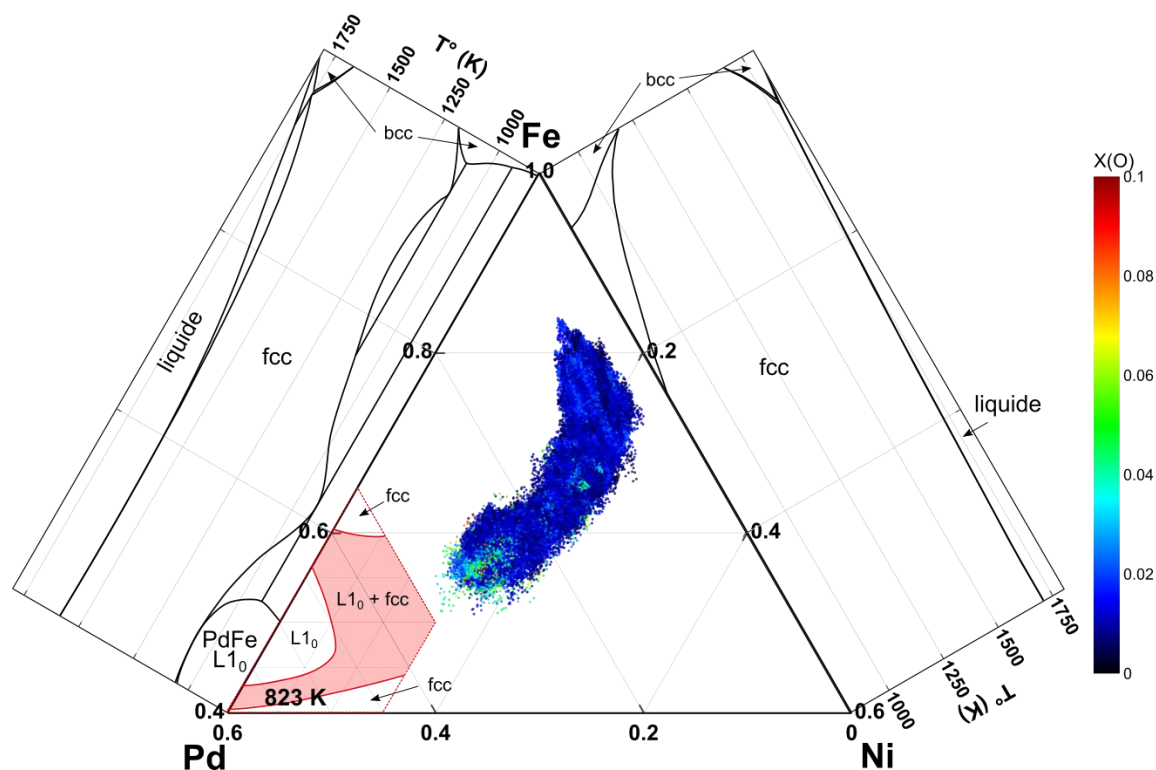


Figure III-74 Projection sur le ternaire Fe-Pd-Ni, zoomé sur les plages de composition $x_{Fe} = 0,4-1$, $x_{Ni} = 0-0,6$ et $x_{Pd} = 0-0,6$, des compositions atomiques issues des cartographies EDS MET de la lame ROG-gaine de MA07, filtrées selon le critère $x_{Fe} + x_{Ni} + x_{Pd} + x_O \geq 90$ at%. Colorisation selon x_O , normalisée à $x_{Fe} + x_{Ni} + x_{Pd} + x_O$.

Domaines de composition des phases du système ternaire Fe-Ni-Pd issus de la littérature, indiqués en rouge : coupe isotherme à 823 K [120], [121].

Diagrammes binaires Fe-Pd et Fe-Ni entre 823 et 1800 K issus de la TAF-ID [6].

La Figure III-75 compare les compositions EDS des différentes lames, projetées sur le ternaire Fe-Pd-Ni, selon le même principe de filtrage que précédemment.

La lame ROG de l'échantillon MA04 (Figure III-75 (b)) et la lame ROG-gaine de MA07 (Figure III-75 (d)), toutes deux prélevées par FIB à proximité de la gaine, présentent des domaines de compositions proches, celui de MA04 étant toutefois légèrement plus étendu vers de faibles teneurs en nickel. Ces compositions plus appauvries en nickel apparaissent compatibles avec le domaine d'homogénéité de la phase ordonnée $L1_0$.

Les phases Fe-Pd-Ni identifiées dans la lame JOG de MA04 (Figure III-75 (a)) présentent des domaines de compositions plus proches du binaire Fe-Pd, également compatibles avec le domaine d'homogénéité de la structure $L1_0$.

En revanche, pour la lame comb-ROG (Figure III-75 (c)), les compositions se projettent davantage vers le binaire Fe-Ni. La présence, dans cette lame, de phases riches en palladium associées à l'étain et à l'argent pourrait expliquer l'appauvrissement local en palladium des phases Fe-Pd-Ni. Par ailleurs, une phase riche en Fe (composition 6, Tableau III-10), compatible avec une structure cubique centrée (BCC), a été identifiée ; cette phase est également prise en compte dans les compositions projetées sur le ternaire.

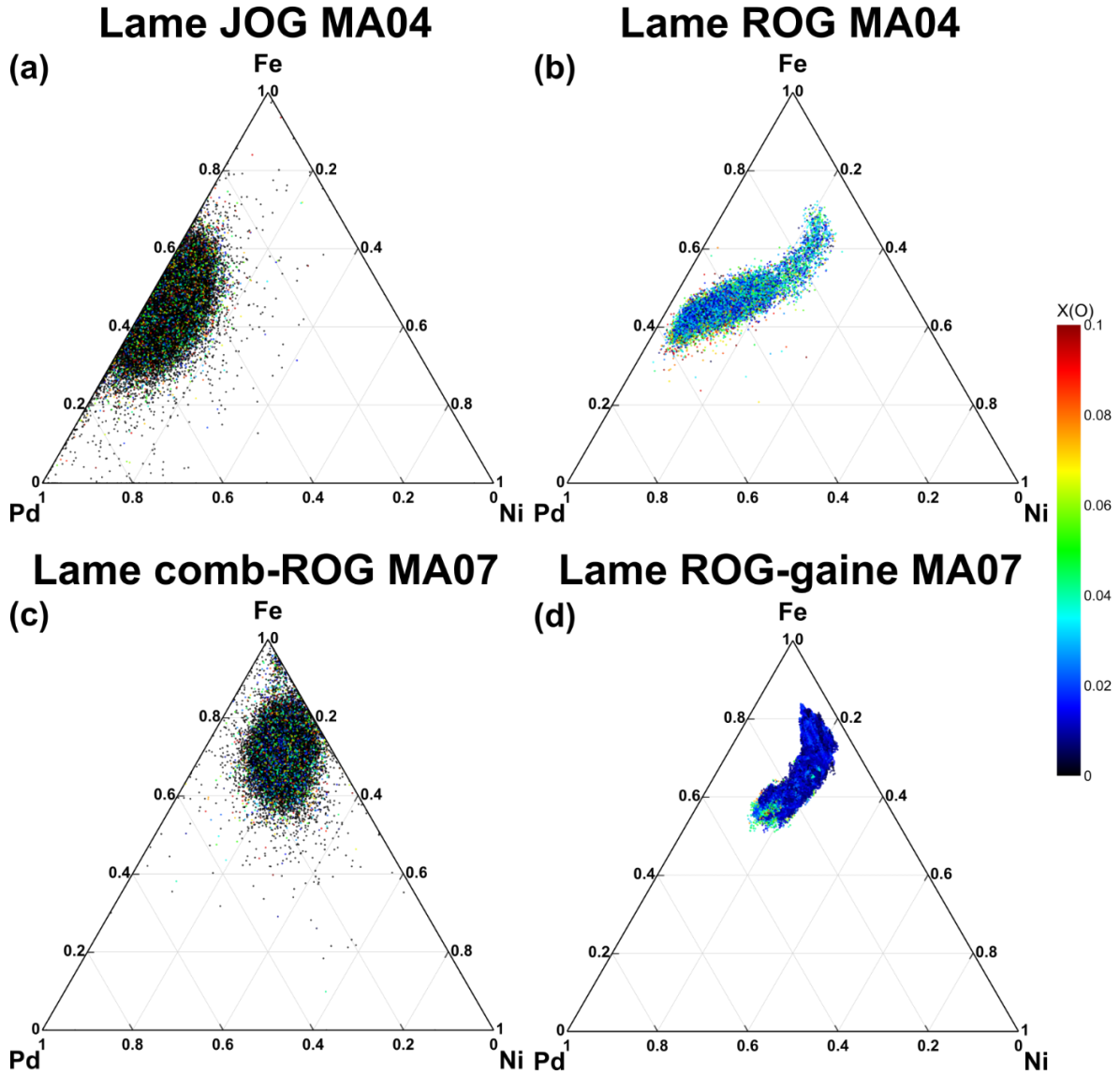


Figure III-75 Projection sur le ternaire Fe-Pd-Ni des compositions atomiques issues des cartographies EDS MET des lames JOG (a) et ROG (b) de MA04, ainsi que des lames comb-ROG (c) et ROG-gaine (d) de MA07, filtrées selon le critère $X_{Fe} + X_{Ni} + X_{Pd} + X_O \geq 90$ at%. Colorisation selon x_O , normalisée à $X_{Fe} + X_{Ni} + X_{Pd} + X_O$.

La projection des compositions des phases Fe-Pd-Ni a également été réalisée à partir des cartographies obtenues par microsonde, après leur quantification et la délimitation des zones d'intérêt de manière à ne considérer que les phases ROG.

Le filtrage appliqué afin de ne retenir que les phases Fe-Pd-Ni diffère légèrement de celui utilisé pour les données EDS, dans la mesure où les concentrations w sont exprimées en pourcentages massiques (wt%) et où la somme des concentrations w_{total} présente des fluctuations. Les compositions retenues doivent ainsi vérifier la condition suivante :

$$\frac{w_{Fe} + w_{Pd} + w_{Ni} + w_O}{w_{total}} \geq 0,9 \quad (13)$$

Les compositions sélectionnées sont ensuite converties en concentrations atomiques (at%), puis projetées sur le ternaire Fe-Pd-Ni

et colorées en fonction de la fraction atomique en oxygène, normalisée à la somme des concentrations en Fe, Ni, Pd et O.

La Figure III-76 présente les compositions des phases Fe-Pd-Ni issues de l'ensemble des cartographies microsonde acquises à l'interface pastille-gaine des échantillons MA04 et MA07.

Pour l'échantillon MA07 (Figure III-76 (b)), les compositions se regroupent dans un domaine proche de celui observé pour la lame ROG-gaine de MA07 (Figure III-75 (d)), mais plus étendu vers le binaire Fe-Pd.

En revanche, pour l'échantillon MA04, le diagramme ternaire révèle des distributions de compositions plus complexes, mettant en évidence trois domaines distincts. La Figure III-77 permet d'identifier les azimuts auxquels ces compositions ont été extraites. Le premier domaine se situe dans la région associée au domaine d'existence de la phase $L1_0$ et est majoritairement alimenté par les compositions mesurées aux azimuts 122° et 22° . Un second domaine se rapproche d'une composition Fe-Pd-Ni (1:1:1) et est exclusivement observé pour l'azimut 122° . Enfin, un dernier domaine présente des compositions similaires à celles observées pour MA07 et est retrouvé pour plusieurs azimuts (57° , 88° , 170° , 225° et 348°).

Dans l'ensemble, des domaines de compositions similaires sont observés entre les résultats obtenus à deux échelles d'analyse différentes, à savoir l'EPMA et l'EDS en MET, ce qui atteste d'une bonne représentativité des prélèvements FIB, pourtant très localisés, vis-à-vis des analyses microsonde.

Par ailleurs, bien que les conditions de filtrage mises en œuvre pour isoler les compositions Fe-Pd-Ni diffèrent entre les jeux de données EPMA et EDS-MET, les distributions de compositions obtenues sont en accord. Ces résultats mettent ainsi en évidence la pertinence de la quantification des cartographies pour une approche statistique des compositions, en particulier dans un contexte où la réalisation de mesures quantitatives ponctuelles offrant des conditions analytiques optimisées n'a pas été possible.

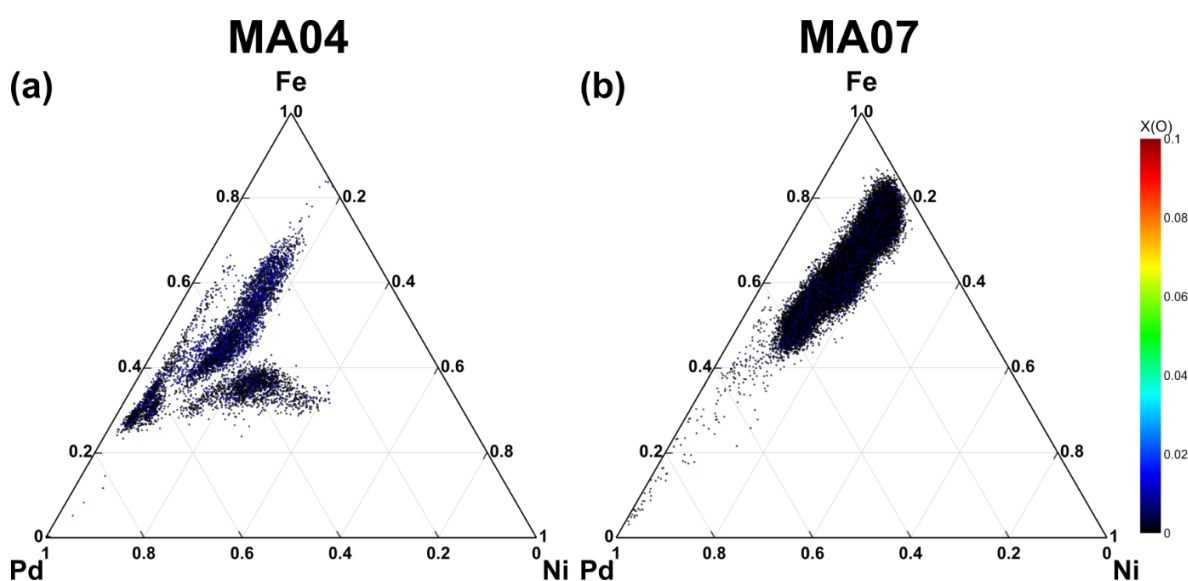


Figure III-76 Projection sur le ternaire Fe-Pd-Ni des compositions atomiques issues des cartographies microsonde de l'interface pastille-gaine des échantillons MA04 (a) et MA07 (b), filtrées selon le critère $(W_{Fe} + W_{Ni} + W_{Pd} + W_O) / W_{total} \geq 0,9$. Colorisation selon X_O , normalisée à $X_{Fe} + X_{Ni} + X_{Pd} + X_O$.

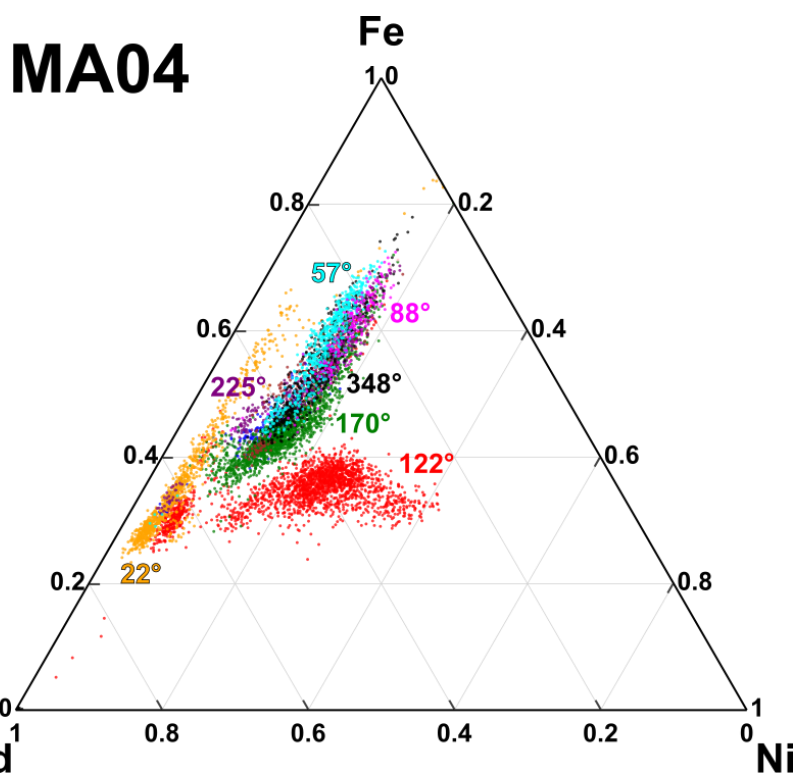


Figure III-77 Projection sur le ternaire Fe-Pd-Ni des compositions atomiques issues des cartographies microsonde à l'interface pastille-gaine de MA04, filtrées selon le critère $(W_{Fe} + W_{Ni} + W_{Pd} + W_O) / W_{total} \geq 0,9$. Colorisation en fonction de l'azimut.

Le Tableau III-21 regroupe les compositions moyennes et les écarts-types associés des teneurs en Fe, Pd, Ni et O, exprimées relativement à ces quatre éléments. Ces valeurs sont obtenues après application des critères de filtrage pour les lames (Figure III-75) et pour les échantillons massifs (Figure III-76), et permettent ainsi de comparer les résultats issus des deux approches.

Les analyses EDS MET et microsonde montrent que, pour l'échantillon MA07, les concentrations en fer sont globalement plus élevées que pour MA04, en cohérence avec les teneurs en fer des phases de ROG observées sur la Figure III-44 (p109), plus élevées pour MA07 que pour MA04. La composition moyenne Fe-Pd-Ni sur la lame ROG-gaine apparaît représentative des compositions observées sur l'ensemble des cartographies microsondes de MA07 par rapport à la lame comb-ROG. Les deux lames de MA04 présentent des compositions proches, caractérisées par une concentration en nickel plus élevée à proximité de la gaine, accompagnée d'une diminution de la teneur en palladium.

Enfin, les mesures microsondes indiquent des fractions en oxygène nulles, tandis que des fractions en oxygène pouvant atteindre jusqu'à 3 at% sont observées pour les mesures EDS réalisées en MET.

Tableau III-21 Compositions moyennes et écarts-types associés en pourcentage atomique des éléments Fe, Pd, Ni et O, filtrées selon le critère $x_{Fe} + x_{Ni} + x_{Pd} + x_O \geq 90$ at% pour les mesures EDS sur les lames MET, et selon le critère $(w_{Fe} + w_{Ni} + w_{Pd} + w_O) / w_{total} \geq 0,9$ pour les mesures microsonde réalisées à l'interface pastille-gaine des tronçons.

	Analyse	Nombre de compositions retenues	Fe	Pd	Ni	O
Lame JOG MA04	EDS-MET	92045	44 ± 7	49 ± 7	5 ± 2	2 ± 3
Lame ROG MA04		90823	44 ± 4	42 ± 8	11 ± 5	3 ± 2
Lame comb-ROG MA07		60971	70 ± 6	11 ± 4	18 ± 4	1 ± 2
Lame ROG-gaine MA07		122833	62 ± 6	19 ± 7	18 ± 2	2 ± 1
Echantillon MA04	EPMA	7176	44 ± 11	41 ± 13	15 ± 7	0
Echantillon MA07		33044	65 ± 9	20 ± 11	15 ± 3	0

Lors des examens réalisés sur tronçons, les cartographies microsondes et les images ioniques SIMS ont montré que ces phases étaient également présentes sous forme de précipités dans le combustible. Comme l'illustre la Figure III-78, qui présente les profils de concentrations massiques en fer, nickel, palladium et oxygène extraits des cartographies correspondantes, la position du profil est indiquée par la flèche verte sur la cartographie du fer.

La présence exclusive de phase Fe-Ni-Pd limite fortement l'hypothèse d'une contamination lors de la préparation des tronçons, d'autant plus que ces phases métalliques ont montré une bonne cohésion intragranulaire sur les lames MET et ne comptent pas parmi les plus difficiles à polir, les rendant peu sujettes à l'arrachement mécanique.

Par ailleurs, la présence de fer dans plusieurs EPI a été rapportée dans la littérature [45], [122], [123]. Ces observations ont conduit à proposer les mécanismes de Van Arkel-de Boer (I.5.1.1.3.2) et le mécanisme CCCT (I.5.1.1.3.1). Dans notre cas, les fortes teneurs observées en Ni, dont le composé Ni_2 est peu volatil, ainsi que l'absence de chrome permettent d'exclure un déplacement par le mécanisme de Van Arkel-de Boer et renforcent l'hypothèse d'un mécanisme CCCT.

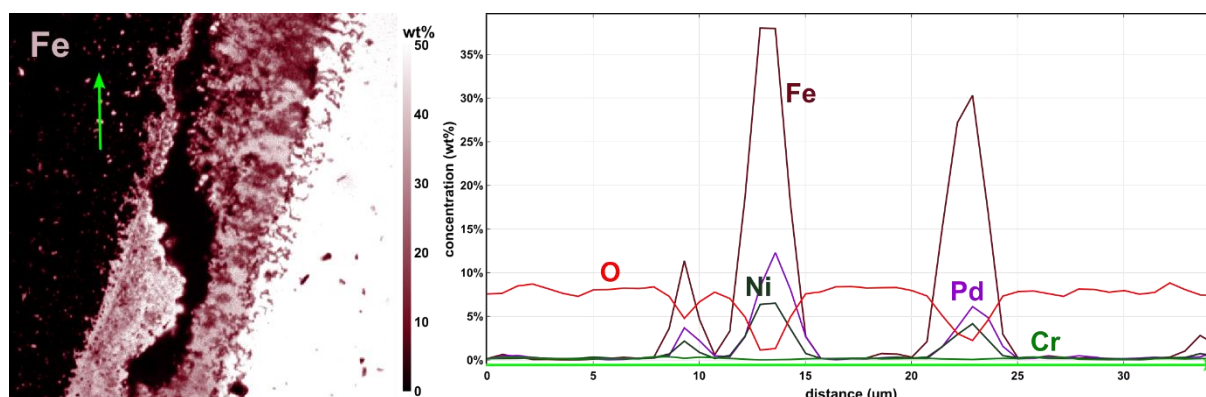


Figure III-78 Cartographie microsonde du fer à l'interface pastille-gaine azimuth 117° de MA07 et profils en concentration à la position indiquée par la flèche.

III.4.2.2. Fe-Mo-Ni-(Cr)

Des phases ROG composées de Fe-Mo-Ni ont été identifiées dans les deux échantillons. Pour la lame ROG de MA04, du chrome est également observé en association avec ces trois éléments. La Figure III-79 présente la projection sur le ternaire Fe-Mo-Ni des compositions retenues selon le critère pour lequel la somme des concentrations atomiques en fer, molybdène, nickel et chrome est supérieure ou égale à 90 at%. Les points projetés sont colorisés en fonction de la fraction atomique en chrome, normalisée à la somme des concentrations atomiques en Fe, Mo, Ni et Cr, pour les lames ROG de MA04 (a) et ROG-gaine de MA07 (b).

Sur la Figure III-79 (a), la lame ROG de MA04 présente à la fois des compositions très pauvres en chrome et d'autres présentant des fractions en chrome plus élevées, atteignant jusqu'à 20 at%. L'augmentation de la teneur en chrome s'accompagne d'un resserrement du domaine de composition sur le ternaire Fe-Mo-Ni. Sur la Figure III-79 (b), la lame ROG-gaine de MA07 montre des teneurs en chrome nettement plus faibles et un domaine de composition sensiblement plus riche en fer, compris entre 0,6 et 0,75, contre 0,45 à 0,65 pour la lame ROG de MA04.

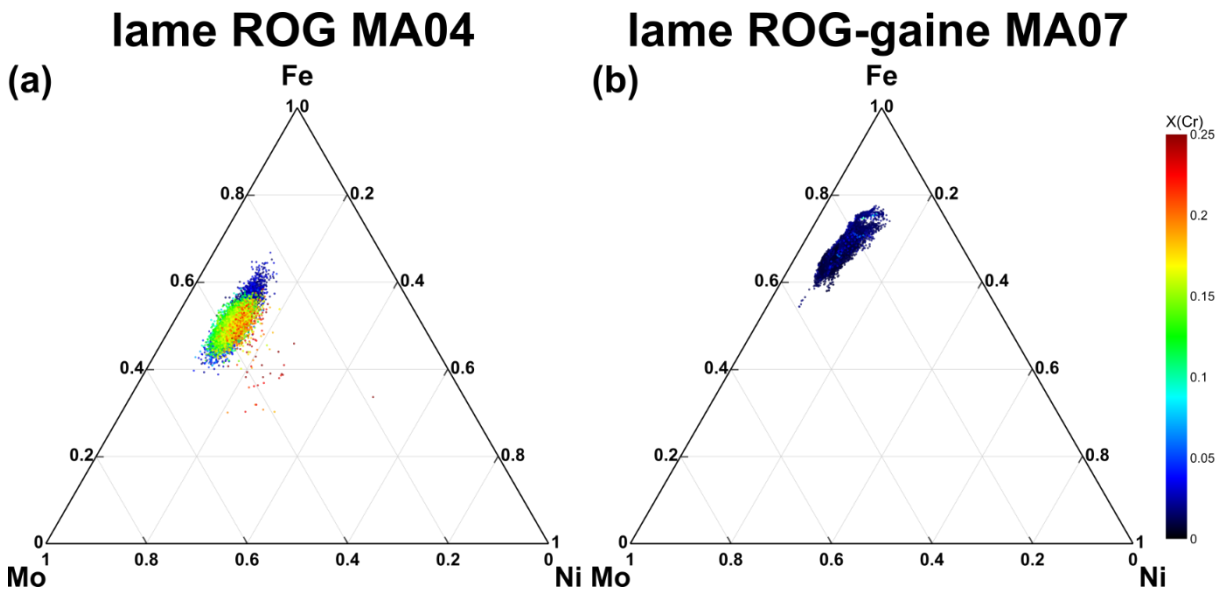


Figure III-79 Projection sur le ternaire Fe-Mo-Ni des compositions atomiques issues des cartographies EDS MET de la lame ROG de MA04 (a), et de la lame ROG-gaine de MA07 (b), filtrées selon le critère $X_{Fe} + X_{Ni} + X_{Mo} + X_{Cr} \geq 90$ at%. Colorisation selon X_{Cr} , normalisée à $X_{Fe} + X_{Ni} + X_{Mo} + X_{Cr}$.

La Figure III-80 présente la projection sur le ternaire Fe-Mo-Ni, zoomée sur des plages de fractions atomiques en fer comprises entre 0,5 et 1, et en molybdène et nickel comprises entre 0 et 0,5, des compositions retenues selon le critère pour lequel la somme des concentrations atomiques en Fe, Ni, Mo et O est supérieure ou égale à 90 at%, l'oxygène étant considéré en remplacement du chrome pris en compte dans la Figure III-79. Les points sont colorisés en fonction de la fraction atomique en oxygène, comprise entre 0 et 0,1, obtenue par normalisation à la somme des concentrations en Fe, Ni, Mo et O. Ces valeurs projetées sont comparées aux domaines d'existence des phases du système ternaire Fe-Mo-Ni rapportés dans la littérature [124], [125]. Il convient toutefois de noter que la coupe isotherme considérée correspond à une température plus élevée que la plage de températures estimée en conditions

de fonctionnement au niveau de la paroi de la gaine, telle qu'évaluée à partir des calculs GERMINAL, comprise entre 840 et 880 K (Figure II-4 (a)).

Bien qu'un axe de zone ait pu être relevé sur un grain Fe-Mo-Ni de la lame ROG-gaine, aucune des trois phases cristallines rapportées dans ce domaine de composition (μ , C14 et FCC) n'est compatible avec le cliché de diffraction observé.

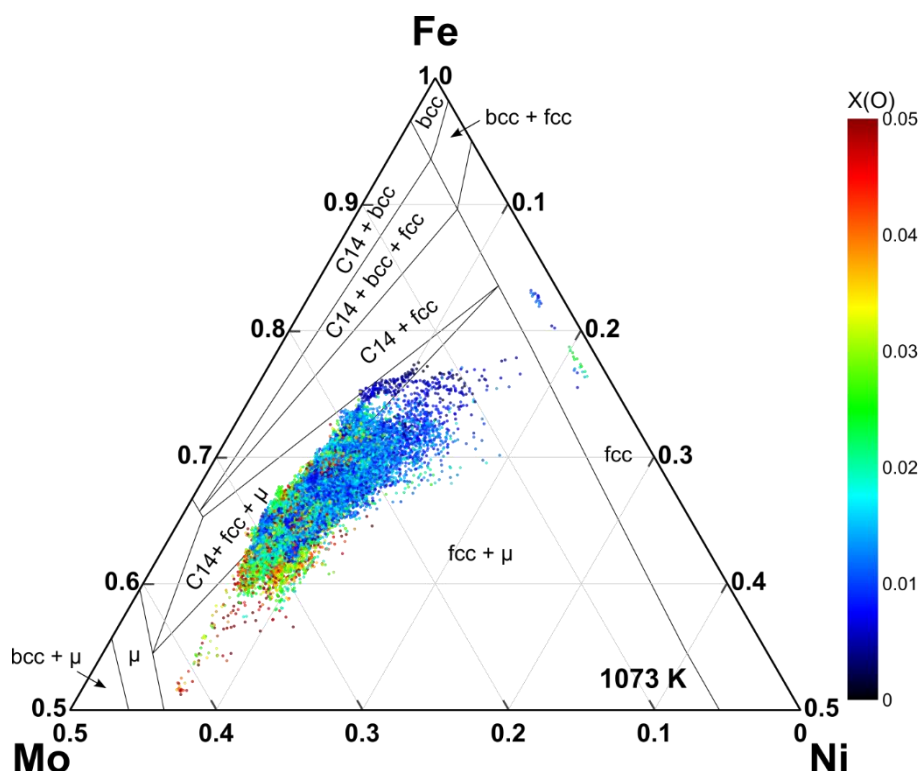


Figure III-80 Projection sur le ternaire Fe-Mo-Ni, zoomé sur les plages de composition $x_{Fe} = 0,5-1$, $x_{Ni} = 0-0,5$ et $x_{Pd} = 0-0,5$, des compositions atomiques issues des cartographies EDS MET de la lame ROG-gaine de MA07, filtrées selon le critère $x_{Fe} + x_{Ni} + x_{Mo} + x_{O} \geq 90$ at%. Colorisation selon x_{O} , normalisée à $x_{Fe} + x_{Ni} + x_{Mo} + x_{O}$.

Domaine de compositions des phases du système ternaire Fe-Mo-Ni issu de la littérature à une coupe isotherme de 1073 K [124], [125].

Les zones plus restreintes des phases Fe-Mo-Ni par rapport aux phases Fe-Pd-Ni, comme l'illustre leur disposition intercalée entre les phases Fe-Pd-Ni et Cr-O sur la lame ROG-gaine de MA07 (Figure III-67 et Figure III-68), n'a pas permis d'isoler cette association sur les cartographies microsondes. Cette phase est également observée sur MA04 à proximité du molybdène métallique et des phases Fe-Pd-Ni, ce qui suggère une formation de l'association Fe-Mo-Ni en lien avec ces deux phases voisines.

Le Tableau III-22 regroupe les compositions moyennes et les écarts-types associés pour les deux lames présentées sur la Figure III-79. Les compositions ont été filtrées selon le critère pour lequel la somme des concentrations atomiques en Fe, Mo, Ni, Cr et O est supérieure ou égale à 90 at%, les valeurs reportées étant ainsi une composition relative à ces cinq éléments. Il en ressort une fraction atomique en fer plus élevée pour la lame de MA07 par rapport à celle de MA04, accompagnée de fractions plus faibles en Mo, Ni et Cr, tandis que les fractions en oxygène restent comparables entre les deux lames.

Tableau III-22 Compositions moyennes et écarts-types associés en pourcentage atomique des éléments Fe, Mo, Ni, Cr et O, filtrées selon le critère $x_{Fe} + x_{Ni} + x_{Pd} + x_{Cr} + x_O \geq 90 \text{ at\%}$.

	Analyse	Nombre de compositions retenues	Fe	Mo	Ni	Cr	O
Lame ROG MA04	EDS-MET	95646	47 ± 6	31 ± 4	11 ± 3	8 ± 6	3 ± 2
Lame ROG-gaine MA07		67852	62 ± 4	24 ± 3	8 ± 1	3 ± 3	3 ± 3

Des associations impliquant le molybdène et le fer ont été rapportées dans la littérature. Kleykamp signale ainsi, de manière ponctuelle, des associations Fe-Mo-Pd-Ni à la périphérie du combustible [23]. Par ailleurs, Vogel rapporte la formation de phases Fe-Mo-Pd dans un contexte particulier de gaine en Hastelloy X⁴⁷ [28].

L'interprétation de l'association Fe-Mo-Ni observée dans ce travail est par ailleurs limitée par les données thermodynamiques disponibles pour le système ternaire Fe-Mo-Ni, lesquelles sont restreintes à des températures plus élevées que celles considérées à l'interface pastille-gaine.

En conséquence, il n'est pas possible à ce stade d'identifier formellement une ou plusieurs phases correspondant à cette association. Des investigations complémentaires sur le système Fe-Mo-Ni à plus basse température seraient nécessaires. Par ailleurs, l'hypothèse selon laquelle les compositions observées ne correspondraient pas à une phase stable du ternaire, mais seraient stabilisées par la présence de faibles teneurs en chrome et/ou en oxygène, ne peut être exclue.

III.4.2.3. Cr-O

L'oxyde de chrome a été identifié par plusieurs analyses, notamment en microsonde et en SIMS pour MA04 et MA07. En revanche, en MET, il n'a été observé que sur les deux lames ROG de MA07. Concernant l'identification de la structure cristalline, bien qu'une correspondance avec un axe de zone de Cr₂O₃ ait été obtenue pour un grain isolé sur la lame ROG-gaine, les correspondances attendues pour Cr₂O₃ et CrO n'ont pas été vérifiées.

En ce qui concerne les polycristallins observés sur les deux lames ROG de MA07, les grains apparaissent sous une forme allongée suivant la direction radiale du tronçon, ce qui pourrait suggérer une croissance préférentielle le long du gradient thermique radial. Les clichés de diffraction présentent des anneaux qui ne correspondent pas à 100% à la structure de Cr₂O₃, ce qui pourrait être lié à une extinction partielle des intensités due à une orientation préférentielle associée à l'allongement des grains. Par ailleurs, l'analyse EDS indique une teneur en oxygène supérieure à celle attendue pour la stœchiométrie de Cr₂O₃.

La Figure III-81 présente les distributions des fractions atomiques en chrome, relatives au chrome et à l'oxygène, pour les deux lames ROG de MA07, filtrées selon le critère pour lequel la somme des concentrations en chrome et en oxygène est supérieure ou égale à 90 at%. Une distribution des fractions atomiques en chrome plus étendue est observée pour les

⁴⁷ Alliage à base de Ni contenant environ 9 wt% de Mo

phases Cr-O situées à proximité du combustible, en comparaison avec celles localisées à proximité de la gaine.

Les compositions moyennes ainsi que les écarts-types associés pour les deux lames ROG de MA07 sont regroupés dans le Tableau III-23. Les fractions atomiques moyennes en Cr et en O sont identiques pour ces deux lames.

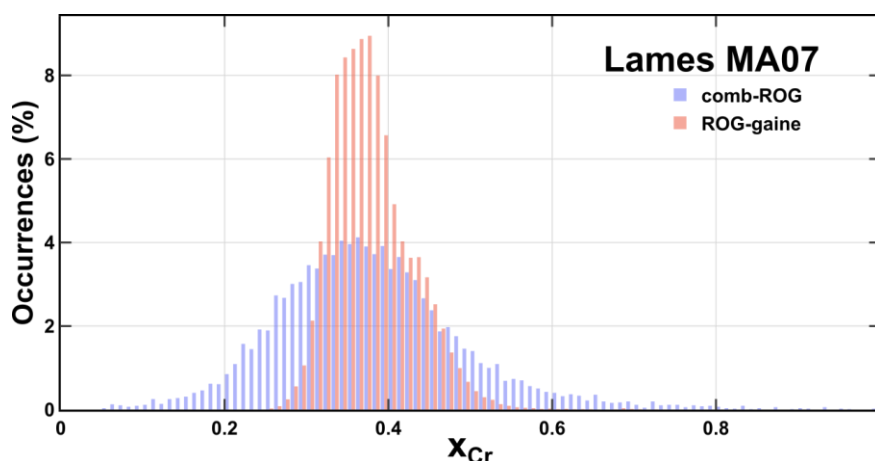


Figure III-81 Histogrammes des distributions de la teneur atomique en chrome, normalisée à $x_{Cr} + x_O$, à partir des compositions issues des cartographies EDS MET des lames comb-ROG (bleu) et ROG-gaine (rouge) de MA07, filtrées selon le critère $x_{Cr} + x_O \geq 90$ at%.

Tableau III-23 Compositions moyennes et écarts-types associés en pourcentage atomique des éléments Cr et O, filtrées selon le critère $x_{Cr} + x_O \geq 90$ at%.

	Analyse	Nombre de compositions retenues	Cr	O
Lame comb-ROG MA07	EDS-MET	8761	38 ± 13	62 ± 13
Lame ROG-gaine MA07		73797	38 ± 5	62 ± 5

Les examens post-irradiatoires ont mis en évidence la présence d'oxydes de chrome au niveau de la gaine. Toutefois, aucune identification structurale précise de ces oxydes n'a pu être réalisée à partir des analyses disponibles [39], [43], [117], [126].

Néanmoins, il n'est plus à démontrer que l'oxydation d'une gaine en acier inoxydable conduit à la formation d'une couche de corrosion constituée de Cr_2O_3 [38]. Cette oxydation est largement décrite dans la littérature comme un facteur initiateur de la corrosion de la gaine par les produits de fission corrosifs, tels que le césium, le tellure et l'iode (cf. I.5.1.1) [3], [39], [40], [55], [127].

III.4.2.4. Cr-Ba-U-O

Le chrome et l'oxygène ont également été observés en association avec le baryum et l'uranium, sous des phases de structures amorphes, sur la lame ROG de MA04 à proximité de la gaine.

La Figure III-82 présente la projection des compositions issues des lames ROG de MA04 (a) et ROG-gaine de MA07 (b) sur le ternaire Cr-Ba-O, après filtrage selon le critère pour lequel la somme des concentrations atomiques en chrome, baryum, uranium et oxygène

est supérieure ou égale à 90 at%. Les points sont colorisés en fonction de la fraction atomique en uranium, normalisée à la somme des concentrations en Cr, Ba, U et O.

La comparaison des deux diagrammes met en évidence une distinction nette entre les deux échantillons. Pour la lame ROG-gaine de MA07 (Figure III-82 (b)), le domaine de composition est adjacent au binaire Cr-O. À l'inverse, pour la lame ROG de MA04 (Figure III-82 (a)), une fraction minimale d'environ 3 at% en baryum (sur le ternaire) est systématiquement observée. Cette différence est cohérente avec l'identification exclusive de phases amorphes Cr-Ba-U-O sur la lame de MA04, pour lesquelles des fractions en uranium comprises entre 1,5 et 3 at% sont également observées, tandis que, pour MA07, seules des associations Cr-O ont été mises en évidence.

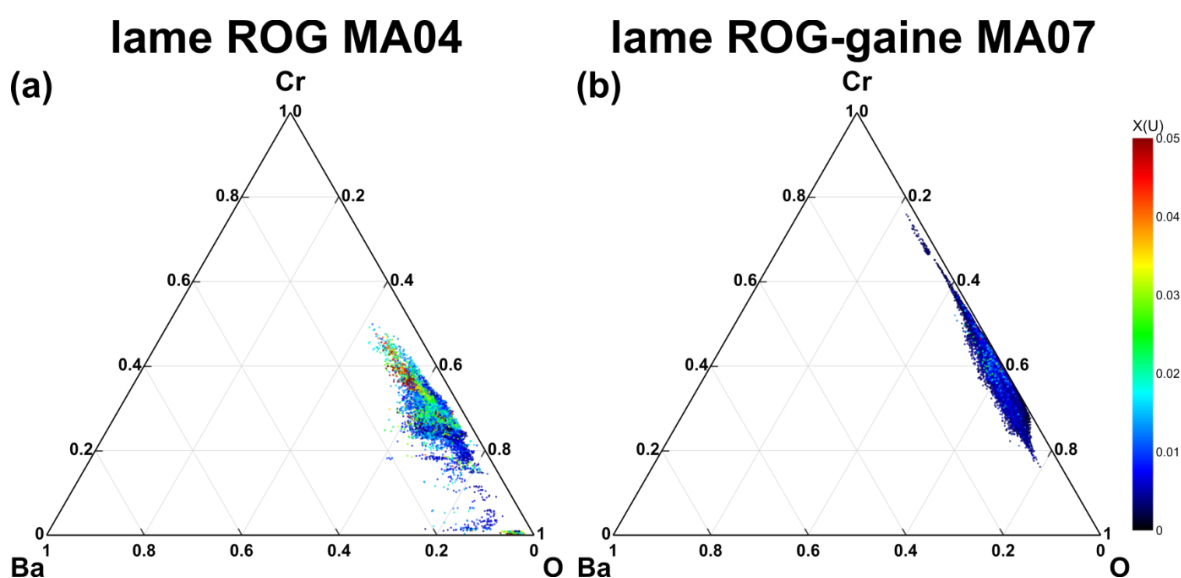


Figure III-82 Projection sur le ternaire Cr-Ba-O des compositions atomiques issues des cartographies EDS MET de la lame ROG de MA04 (a) et de lame ROG-gaine de MA07 (d), filtrées selon le critère $X_{Cr} + X_{Ba} + X_U + X_O \geq 90$ at%. Colorisation selon X_U , normalisée à $X_{Cr} + X_{Ba} + X_U + X_O$.

Cette distinction est également observée dans les projections issues des mesures microsondes présentées sur la Figure III-83. Pour MA04 (Figure III-83 (a)), deux domaines de composition sont mis en évidence : l'un projeté le long du binaire Cr-O, pouvant suggérer la présence d'oxyde de chrome à l'interface de MA04, bien que celui-ci n'ait pas été identifié sur les lames MET ; l'autre correspondant à des compositions présentant une fraction d'environ 5 at% en baryum (sur le ternaire) et une fraction en uranium comprise entre 2 et 3 at%, relative aux quatre éléments.

Pour MA07 (Figure III-83 (a)), un domaine de composition est de nouveau observé le long du binaire Cr-O, mais plus restreint que sur la lame ROG-gaine du même échantillon.

Les concentrations en oxygène apparaissent cependant plus élevées dans les mesures microsondes que dans les mesures EDS, en cohérence avec les sur-quantifications de l'oxygène déjà évoquées lorsqu'il est associé au chrome (cf. III.2.1.3.6). Cette différence se retrouve également dans les valeurs moyennes des compositions en Cr, Ba, U et O regroupées dans le Tableau III-24 avec un écart d'environ 10 at%. Par ailleurs, la teneur moyenne en baryum de 1 ± 1 at% mesurée sur la lame ROG-gaine de MA07 (Tableau III-24) permet de replacer la projection ternaire de la Figure III-82 (b) dans son contexte, en indiquant que les compositions sont majoritairement proches du binaire Cr-O.

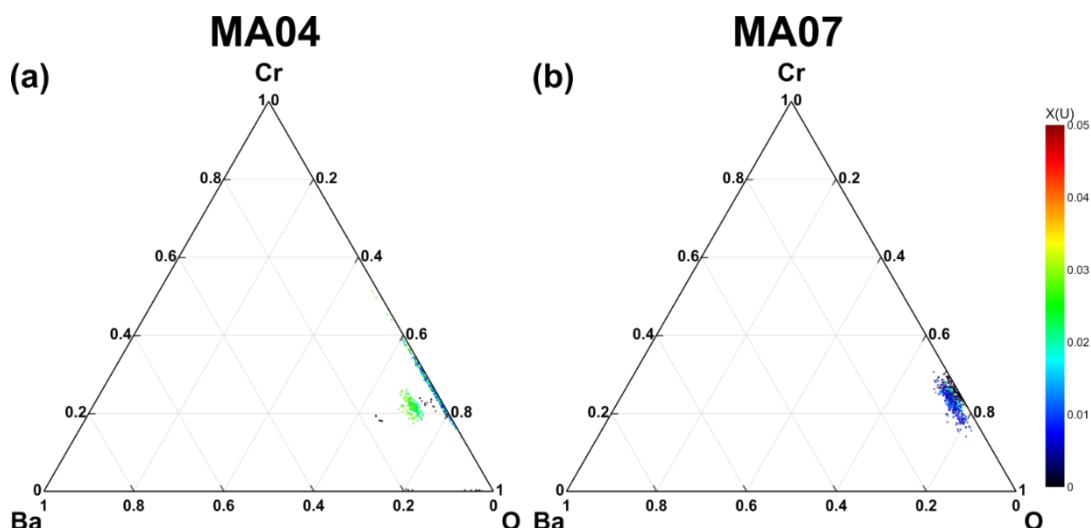


Figure III-83 Projection sur le ternaire Cr-Ba-O des compositions atomiques issues des cartographies microsonde de l'interface pastille-gaine des échantillons MA04 (a) et MA07 (b), filtrées selon le critère $(W_{Cr} + W_{Ba} + W_U + W_O) / W_{total} \geq 0,9$. Colorisation selon x_U , normalisée à $x_{Cr} + x_{Ba} + x_U + x_O$.

Tableau III-24 Compositions moyennes et écarts-types associés en pourcentage atomique des éléments Fe, Pd, Ni et O, filtrées selon le critère $x_{Cr} + x_{Ba} + x_U + x_O \geq 90$ at% pour les mesures EDS sur les lames MET, et selon le critère $(W_{Cr} + W_{Ba} + W_U + W_O) / W_{total} \geq 0,9$ pour les mesures microsonde réalisées à l'interface pastille-gaine des tronçons.

	Analyse	Nombre de compositions retenues	Cr	Ba	U	O
Lame ROG MA04	EDS-MET	15841	28 ± 6	6 ± 2	2 ± 1	64 ± 6
Lame ROG-gaine MA07		85058	37 ± 5	1 ± 1	0%	62 ± 5
Echantillon MA04	EPMA	521	24 ± 6	3 ± 4	1 ± 1	72 ± 5
Echantillon MA07		617	24 ± 3	2 ± 1	0%	74 ± 3

Il est intéressant de noter que, d'après l'analyse des images ioniques acquises à l'azimut 122° de MA04, le chrome est observé en association préférentielle avec le ^{138}Ba (Figure III-34). Le ^{138}Ba provenant de la décroissance du ^{138}Cs , dont la période radioactive est d'environ 30 minutes, cette observation permet d'exclure l'hypothèse d'une phase Cs-Cr-O stabilisée en fonctionnement qui se serait transformée en une phase Ba-Cr-O par décroissance radioactive à froid après irradiation.

Le manque de données thermodynamiques disponibles sur les systèmes ternaire Cr-Ba-O et quaternaire Cr-Ba-U-O ne permet toutefois pas de conclure quant à la possible présence d'une phase liquide aux températures atteintes à l'interface pastille-gaine. À titre de comparaison, dans le pseudo-binaire $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--UO}_2$ intégré à la base de données TAF-ID [6], la température minimale de 2105 K associée à la formation d'un liquide correspond à un eutectique, valeur nettement supérieure aux températures considérées à l'interface.

III.4.2.5. Cr-Mn-O

Cette phase a été observée exclusivement sur la lame ROG-gaine de MA07. La composition obtenue par EDS suggère une correspondance avec la phase Mn_2CrO_4 ($\text{Fd}\bar{3}\text{m}$)

[128]. Le manganèse provient ici de la gaine, dont il constitue environ 1,5 wt% dans l'acier 15-15 Ti (cf. Tableau II-1).

Dans la littérature, Parrish et al. [44] rapportent également la présence d'oxydes de chrome et de manganèse à la surface de pastilles irradiées en réacteur rapide, contenues dans une gaine en acier HT-9 (12,2 wt% Cr et 0,6 wt% Mn) [119].

III.4.2.6. Pd-Mn-Fe-(Ag)

L'association Pd-Mn-Fe a pu être observée sur les lames de ROG prélevées à proximité de la gaine aux deux cotes axiales étudiées.

Plusieurs auteurs considèrent que le manganèse de la gaine peut réagir avec le tellure pour former des tellures [47], [129]. En revanche, aucune association impliquant simultanément Pd, Fe et Ag n'est mentionnée dans la littérature.

La très faible occurrence de cette association de phases ne permet pas d'appliquer la même méthodologie que précédemment pour une visualisation des domaines de composition, celle-ci reposant sur un nombre insuffisant de points pour isoler statistiquement les compositions correspondantes.

En s'appuyant sur l'étude du système ternaire Pd-Fe-Mn [130], la composition mesurée sur la lame ROG-gaine (composition 5, Tableau III-15) projetée sur le diagramme ternaire, se situe à proximité, mais en dehors du domaine de composition de la phase $L1_0$ de type PdMn sur la coupe isotherme à 1173 K.

Toutefois, la température au niveau de la paroi de la gaine lors de l'irradiation se situant plus proche de 840-880 K, cette observation ne permet pas de conclure quant à la stabilité de la phase $L1_0$ à la température considérée. Des études du système ternaire à plus basse température seraient nécessaires pour évaluer l'étendue du domaine de stabilité de cette phase dans ces conditions.

III.4.2.7. Pd-Ag-Sn-Fe

La mise en évidence de grains associant palladium, argent, étain et fer dans une lame comb-ROG de MA04 (III.3.2.2.3) constitue une observation singulière. Les teneurs en fer y étant plus faibles que dans les autres phases de ROG observées, il est difficile de déterminer si cette association relève d'une phase de type JOG ou d'une phase de ROG.

Dans la littérature, des associations telles que Pd-Sn-Te ont été rapportées lors d'examen post-irradiatoires du combustible [18], [67], [131], en particulier à sa périphérie [132]. D'autres associations, comme Pd-Ag-Cd, sont également mentionnées [18]. En revanche, aucune association correspondant à celle observée dans ce travail n'a été rapportée à ce jour.

Le domaine de composition de cette association a été projeté sur le ternaire Pd-Ag-Sn, pour lequel une description est disponible dans la littérature [133], puis colorisé en fonction de la fraction atomique en fer, normalisée à la somme des concentrations des quatre constituants. Un critère de filtrage plus souple, fixé à 85 at%, a toutefois dû être appliqué, en raison de la localisation de ces phases dans une zone plus épaisse de la lame, rendant l'isolation des

compositions correspondantes plus délicate. Le domaine de composition ainsi projeté sur le ternaire pourrait correspondre à la phase Pd_3Sn ($\text{Pm}\bar{3}\text{m}$) [134].

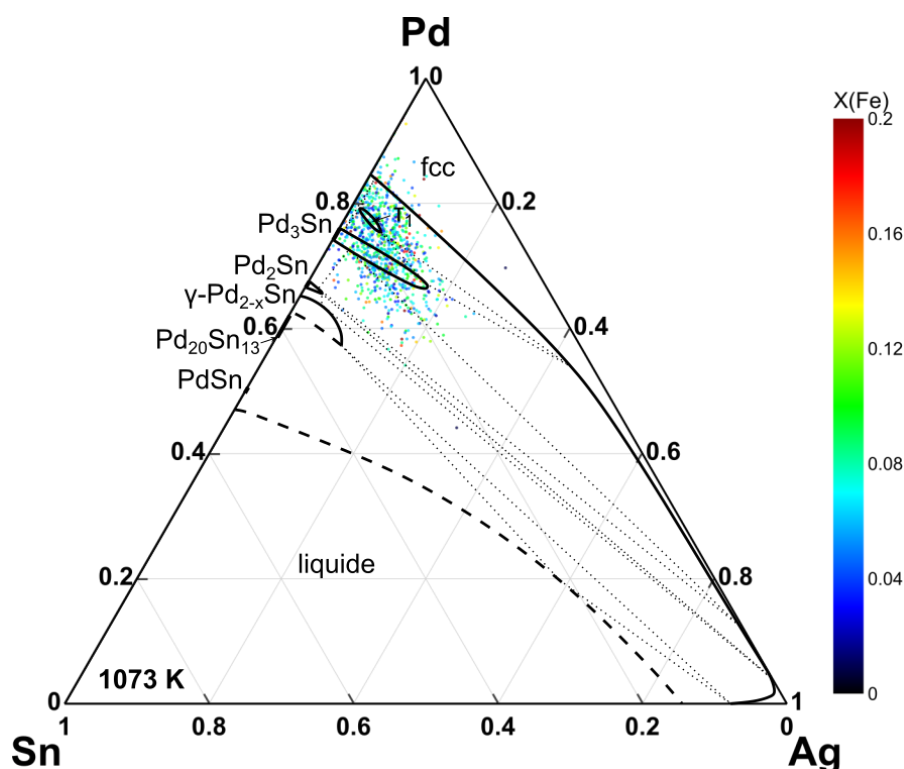


Figure III-84 Projection sur le ternaire Pd-Ag-Sn des compositions atomiques issues des cartographies EDS MET de la lame comb-ROG de MA07, filtrées selon le critère $x_{\text{Pd}} + x_{\text{Sn}} + x_{\text{Ag}} + x_{\text{Fe}} \geq 85 \text{ at\%}$. Colorisation selon x_{Fe} , normalisée à $x_{\text{Pd}} + x_{\text{Sn}} + x_{\text{Ag}} + x_{\text{Fe}}$. Domaine de compositions des phases du système ternaire Pd-Ag-Sn issu de la littérature à une coupe isotherme de 1073 K [133].

Tableau III-25 Compositions moyennes et écarts-types associés en pourcentage atomique des éléments Pd, Sn, Ag et Fe, filtrées selon le critère $x_{\text{Pd}} + x_{\text{Sn}} + x_{\text{Ag}} + x_{\text{Fe}} \geq 85 \text{ at\%}$.

	Analyse	Nombre de compositions retenues	Pd	Sn	Ag	Fe
Lame comb-ROG MA07	EDS-MET	1140	69 ± 7	17 ± 4	6 ± 5	8 ± 4

III.4.2.8. Fe-Ni

Un grain isolé, de composition riche en fer et présentant une faible teneur en nickel, a été observé sur la lame comb-ROG de MA07. Le cliché de diffraction correspondant à l'axe de zone identifié est compatible avec une structure cubique centrée (BCC). La composition mesurée par EDS se situe par ailleurs dans le domaine de stabilité de cette phase cristalline.

III.4.2.9. Phases non observées

Parmi les différentes phases de ROG rapportées dans la littérature, que ce soit à partir des examens post-irradiatoires, des essais hors pile ou des mécanismes proposés d'attaque de la gaine, certaines n'ont pas été observées dans le cadre de ce travail expérimental.

C'est notamment le cas des chromates de césium (Cs_xCrO_4), souvent mentionnés comme favorisant l'oxydation du chrome de la gaine et l'initiation de l'attaque intergranulaire (cf. I.5.1.1.2). Aucune phase de ce type n'a été identifiée expérimentalement dans cette étude.

Toutefois, la littérature thermodynamique indique que ces phases ne sont stables que dans une fenêtre très étroite de potentiel d'oxygène, par exemple entre -600 et -580 kJ/mol à 900 K selon Ball et al. [135].

Ainsi, l'absence de Cs_xCrO_4 ne remet pas en cause les mécanismes décrits dans la littérature [39], [40], ces phases pouvant être transitoires en début de vie du combustible, avant de devenir instables au profit de phases plus stables, telles que Cr_2O_3 au cours de l'irradiation.

Les tellurures et iodures métalliques (Fe, Ni et Cr) n'ont pas non plus été observés dans cette étude. Toutefois, ces composés sont généralement considérés dans la littérature comme des espèces transitoires, intervenant dans les mécanismes d'attaque de la gaine (cf. I.5.1.1.3).

III.4.3. Analyse des phases du Joint Oxyde-Gaine

III.4.3.1. Cs-Ba-Mo-O

Le césium et le baryum sont le plus souvent observés en association avec le molybdène et l'oxygène, et constituent l'association majoritaire au sein des phases de JOG. Les mesures microsonde et EDS révèlent des compositions très variables, tandis que les analyses en diffraction électronique indiquent systématiquement une structure amorphe. Cette combinaison d'observations suggère la présence d'une phase liquide aux températures de fonctionnement dans le jeu pastille-gaine, qui se serait figée lors de l'arrêt de l'irradiation. Les cartographies microsondes, SIMS et EDS montrent par ailleurs une prédominance marquée soit du césium, soit du baryum, selon les zones analysées.

De la même manière que pour les phases de ROG, les compositions ont été filtrées afin de ne conserver que celles correspondant à l'association Cs-Ba-Mo-O. Cette approche a été appliquée à la lame JOG de MA07 (Figure III-85) ainsi qu'aux cartographies microsondes réalisées à l'interface pastille-gaine des échantillons MA04 (Figure III-86 (a)) et MA07 (Figure III-86 (b)). Les compositions retenues ont ensuite été projetées sur le ternaire Cs-Mo-Ba et colorisées en fonction de la fraction atomique en oxygène, normalisée à la somme des concentrations en Cs, Mo, Ba et O.

Les domaines de composition apparaissant particulièrement étendus sur le ternaire, avec des fractions atomiques en oxygène pouvant dépasser les 0,7, et le nombre de compositions considérées étant important, la représentation est complétée par des histogrammes afin de mieux visualiser la distribution des fractions atomiques. Ceux-ci présentent les fractions en Cs, Mo et Ba normalisées au ternaire Cs-Mo-Ba, en cohérence avec la projection, ainsi que la distribution de la fraction en oxygène normalisée au quaternaire Cs-Mo-Ba-O, en lien avec la colorisation. Ces visualisations sont complétées par le

Tableau III-26, qui regroupe les valeurs moyennes et les écarts-types de l'ensemble des compositions conservées après filtration, normalisées ici à la somme des concentrations en Cs, Ba, Mo et O.

À partir de la Figure III-85 et du Tableau III-26, la lame JOG de MA07 montre que la fraction en oxygène se situe autour de 60 ± 9 at%, traduisant une distribution relativement homogène de l'oxygène par rapport à celles du Cs, du Ba et du Mo.

La projection sur le ternaire Cs-Ba-Mo met en évidence deux tendances principales. La première correspond à une composition située à l'intersection des modes des distributions des fractions atomiques en Cs, Ba et Mo, tels qu'observés sur les histogrammes. Elle est centrée autour d'environ 50 at% en Cs, 18 at% en Ba et 32 at% en Mo (valeurs relatives au ternaire). Rapportée à la composition quaternaire, en considérant une fraction en oxygène proche de 60 at%, cette composition correspond à environ 20 at% en Cs, 7 at% en Ba et 13 at% en Mo.

Une seconde tendance est observée pour des fractions atomiques en baryum supérieures à 30 at% sur le ternaire, au détriment du césium et du molybdène. Cette seconde tendance s'étend jusqu'au sommet du domaine riche en Ba et pourrait suggérer la présence d'oxydes de baryum au sein de la matrice Cs-Ba-Mo-O.

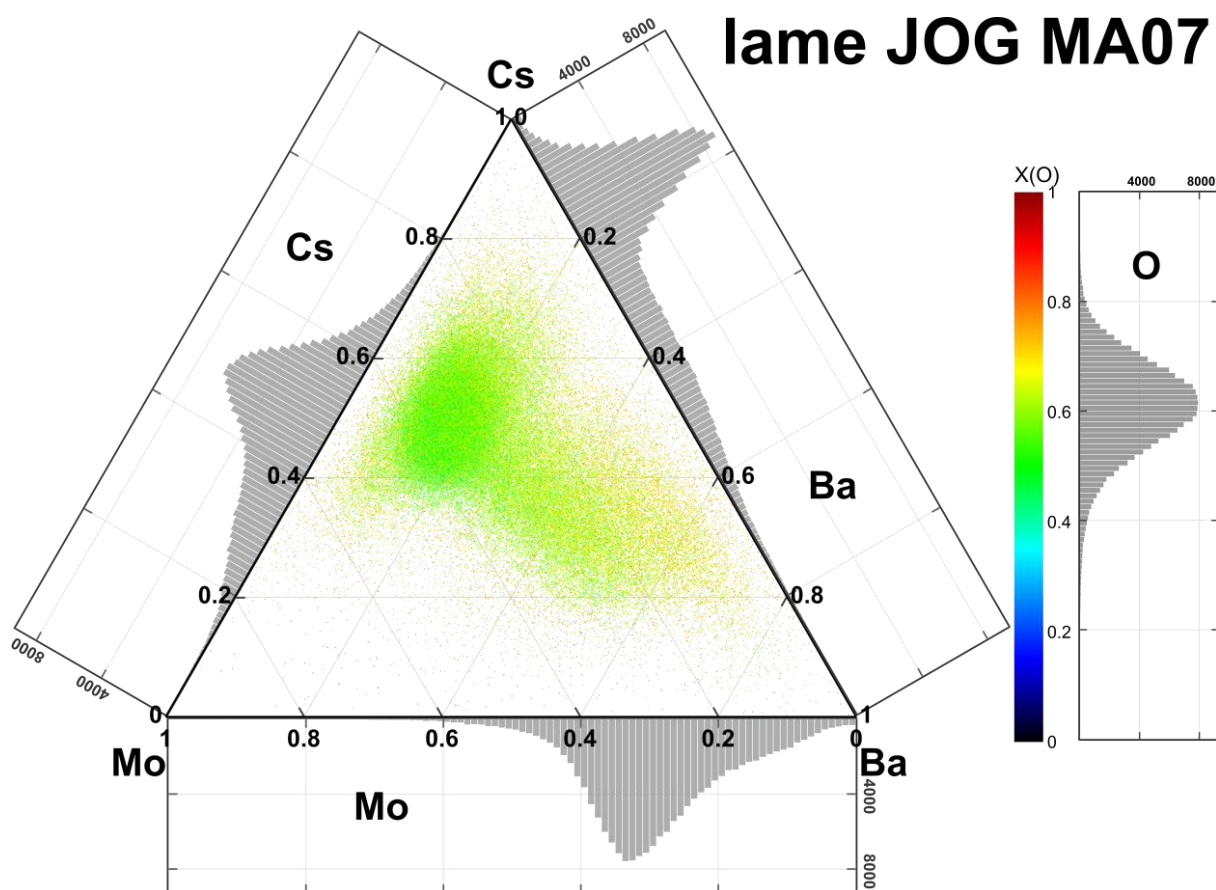


Figure III-85 Projection sur le ternaire Cs-Ba-Mo des compositions atomiques issues des cartographies EDS MET de la lame JOG de MA07, filtrées selon le critère $X_{Cs} + X_{Ba} + X_{Mo} + X_O \geq 90$ at%. Colorisation selon X_O , normalisée à $X_{Cs} + X_{Ba} + X_{Mo} + X_O$.

Histogrammes associés des distributions des fractions atomiques en Cs, Ba et Mo, normalisées à $X_{Cs} + X_{Ba} + X_{Mo}$, et de la fraction en O, normalisée à $X_{Cs} + X_{Ba} + X_{Mo} + X_O$, pour l'ensemble des données filtrées.

En revanche, sur la Figure III-86, les domaines de composition apparaissent plus complexes à interpréter. Pour MA04 (Figure III-80(a)), les fractions atomiques en oxygène sont distribuées de manière plus étalée, avec une valeur moyenne de 43 ± 14 at%. Les compositions projetées sur le ternaire se rapprochent par ailleurs de domaines riches en molybdène, ce qui résulte de la prise en compte de phases de molybdène métallique présentes à l'interface de MA04 dans les compositions filtrées.

Pour les compositions les plus riches en oxygène, deux domaines distincts sont mis en évidence : l'un adjacent au binaire Ba-Mo, avec des compositions atteignant jusqu'à un rapport Ba:Mo de l'ordre de 3:2, et un second adjacent au binaire Cs-Mo, s'étendant jusqu'à un rapport Cs:Mo proche de 2:3. Ces distributions diffèrent nettement de celles observées pour la projection de la Figure III-85.

Pour MA07 sur la Figure III-86 (b), les compositions apparaissent plus semblables à celles observées sur la lame JOG du même échantillon. Les fractions atomiques en oxygène y sont aussi plus homogènes, bien que légèrement inférieures à celles mesurées sur la lame JOG, avec une valeur moyenne de 54 ± 9 at% (Tableau III-26). Deux tendances sont également mises en évidence sur le ternaire : l'une correspondant à des compositions plus riches en césium, et une seconde s'étendant vers le sommet riche en baryum. Les fractions moyennes en baryum et en molybdène sont par ailleurs plus élevées que pour la lame JOG (Tableau III-26), ce qui peut être lié au fait que la zone d'acquisition EDS se situe dans une région localement plus riche en césium.

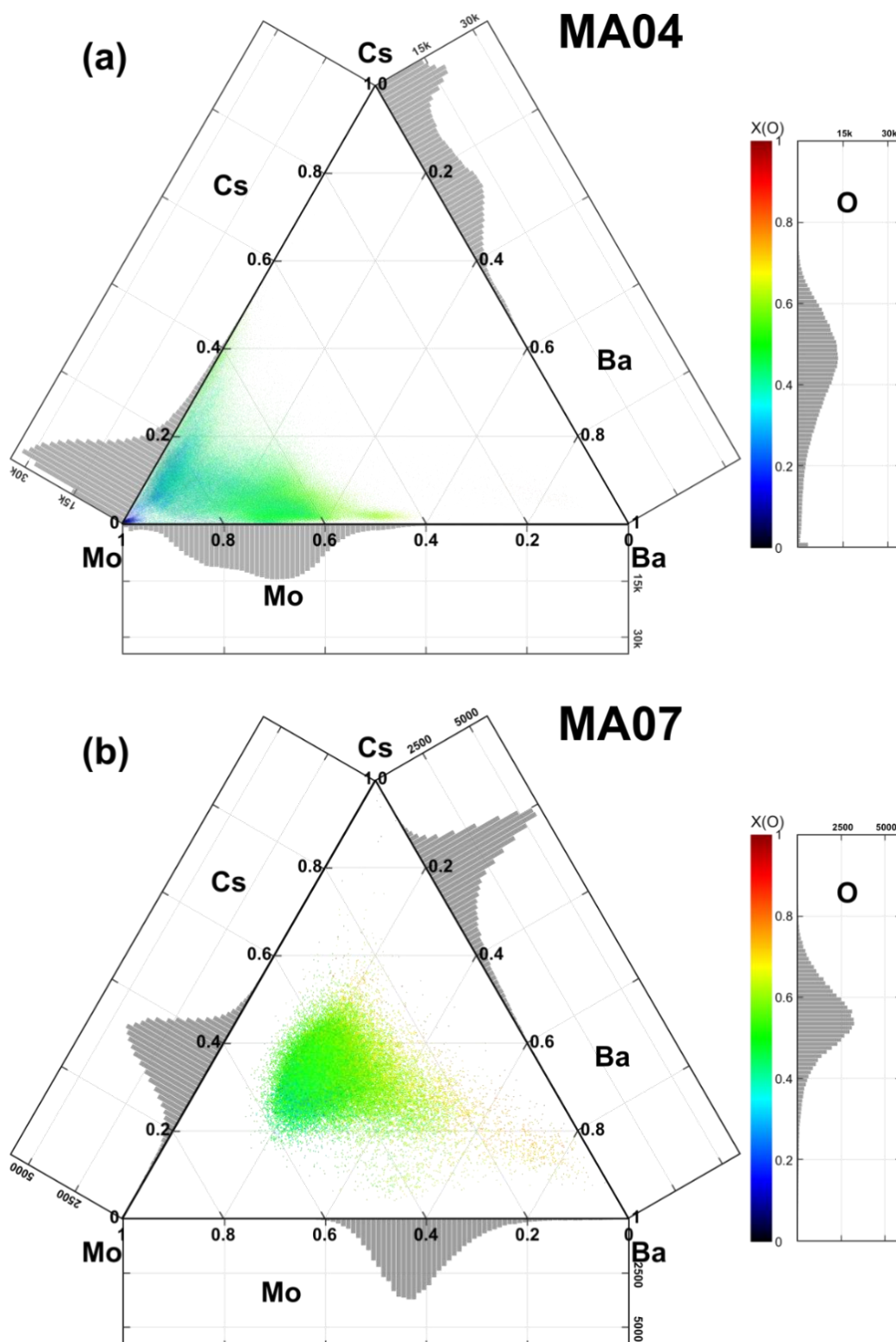


Figure III-86 Projection sur le ternaire Cs-Ba-Mo des compositions atomiques issues des cartographies microsonde de l'interface pastille-gaine des échantillons MA04 (a) et MA07 (b), filtrées selon le critère $(W_{Cs} + W_{Ba} + W_{Mo} + W_O) / W_{total} \geq 0.9$. Colorisation selon X_O , normalisée à $X_{Cs} + X_{Ba} + X_{Mo} + X_O$. Histogrammes associés des distributions des teneurs atomiques en Cs, Ba et Mo, normalisées à $X_{Cs} + X_{Ba} + X_{Mo}$, et de la teneur en O, normalisée à $X_{Cs} + X_{Ba} + X_{Mo} + X_O$, pour l'ensemble des données filtrées.

Tableau III-26 Compositions moyennes et écarts-types associés en at% des éléments Cs, Ba, Mo et O, filtrées selon le critère $x_{Cs}+x_{Ba}+x_{Mo}+x_O \geq 90$ at% pour les mesures EDS sur les lames MET, et selon le critère $(w_{Cs}+w_{Ba}+w_{Mo}+w_O)/w_{total} \geq 0,9$ pour les mesures microsonde réalisées à l'interface pastille-gaine des tronçons.

	Analyse	Nombre de compositions retenues	Cs	Ba	Mo	O
Lame JOG MA07	EDS-MET	160330	18 ± 6	10 ± 5	12 ± 5	60 ± 9
Echantillon MA04	EPMA	407848	5 ± 4	9 ± 6	43 ± 15	43 ± 14
Echantillon MA07		69209	15 ± 4	11 ± 3	20 ± 6	54 ± 9

Dans la littérature, le composé Cs_2MoO_4 (Pnma) [136] est fréquemment considéré comme la phase constitutive du JOG. Cappia et al. [43] ont d'ailleurs suggéré cette structure à partir de la caractérisation d'une lame de JOG. Toutefois, dans le cadre de ce travail, il n'a pas été possible d'identifier ce composé, ni par diffraction électronique ni à partir de rapports Cs:Mo de 2:1, rarement mesurés. En revanche, en considérant la somme des teneurs en césium et en baryum, un rapport (Cs+Ba):Mo proche de 2:1 est observé beaucoup plus fréquemment, en particulier pour l'échantillon MA07.

Dans tous les cas la présence systématique d'une structure amorphe lors des examens MET suggère fortement la présence d'un liquide à l'interface en conditions de fonctionnement, suivi d'un refroidissement trop rapide en fin de vie, n'ayant pas permis la cristallisation de phases molybdates tel que Cs_2MoO_4 .

III.4.3.2. Ba-O

Des oxydes de baryum ont été identifiés au MET sur la lame JOG de MA07. Toutefois, la qualité des clichés de diffraction n'a pas permis de d'identifier une structure cristalline. Sur la base de la composition, la stœchiométrie la plus probable serait BaO_2 . Sa présence, supposée sous forme de petits précipités inclus dans la matrice amorphe Cs-Ba-Mo-O, pourrait traduire une cristallisation partielle de BaO_2 lors du refroidissement de l'aiguille. À ce jour, aucun examen post-irradiatoire n'a rapporté la présence d'oxydes de baryum à l'interface.

III.4.3.3. Mo

Sur l'échantillon MA04, des teneurs élevées en molybdène (Mo) ont été observées au niveau de larges inclusions de quelques dizaines de micromètres à l'interface. Cependant, ce type de phase n'a pas été observé sur l'échantillon MA07.

D'un point de vue thermodynamique, cette phase métallique pourrait correspondre à une structure BCC. Toutefois, l'absence d'indexation cristallographique au MET ne permet pas de confirmer cette structure.

Étant donné que le molybdène métallique est très peu volatile, sa présence pourrait provenir de la réduction à l'interface de molybdate ou d'autres formes oxydes du molybdène ayant migré depuis le combustible. Cependant, il reste difficile d'interpréter cette présence, qui n'a jamais été rapportée dans la littérature au niveau de l'interface, à notre connaissance.

III.4.3.4. Cs-Te

L'association Cs-Te apparaît de manière très dispersée sur les acquisitions microsonde et n'est pas clairement mise en évidence dans les analyses réalisées en MET. Néanmoins, la Figure III-87 met en évidence cette association le long du profil, bien que la présence simultanée d'autres formes de césium ne puisse être exclue, comme le suggère le profil de concentration du molybdène. En effet, le césium étant fréquemment présent sous forme de molybdates, le suivi du molybdène permet d'identifier les zones où le césium est susceptible d'être associé au molybdène plutôt qu'au tellure. Dans ce contexte, les fortes teneurs en molybdène observées le long du profil rendent difficile l'extraction d'un rapport atomique Cs:Te fiable.

Le composé Cs_2Te est mentionné dans la littérature, en particulier dans les études thermodynamiques [27], [137] ainsi que lors d'essais hors pile [39], [49], [138], mais il n'a pas été mis en évidence dans des examens post-irradiatoires disponibles dans la littérature à notre connaissance.

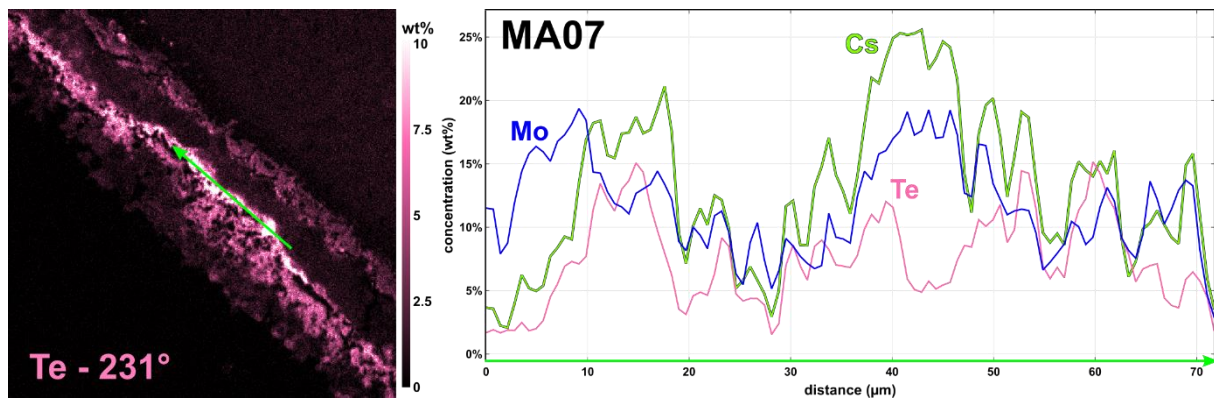


Figure III-87 Cartographie microsonde du tellure à l'interface pastille-gaine azimuth 231° de MA07 et profils en concentration à la position indiquée par la flèche.

III.4.3.5. Pd-Te

L'association Pd-Te a été mise en évidence lors des analyses MET de la lame JOG de MA04 (III.3.2.1.2), où le tellure entoure un précipité Fe-Pd-Ni. Le rapport atomique Pd:Te mesuré, compris entre 1,75:1 et 2:1, place cette composition dans le binaire Pd-Te, entre les composés définis Pd_9Te_4 et Pd_3Te_2 .

Cette observation renforce le lien entre la présence de tellure et la formation de phases de type ROG. La Figure III-88 illustre à nouveau cette association, visible cette fois à l'interface 170° de MA04, où les profils de concentration du tellure et du palladium montrent une forte corrélation. Le profil du fer est également reporté afin de distinguer les contributions en palladium associées à la phase Fe-Pd-Ni de celles liées à l'association Pd-Te.

Sur ce profil, le rapport atomique Te:Pd est de l'ordre de 1,3:1 soit compris dans le binaire entre les compositions PdTe et PdTe_2 . L'association Pd-Te est mentionnée dans l'étude thermodynamique de Kleykamp [131] et de McKinney et al. [139], et elle a été observée lors d'examens post-irradiatoires dans le combustible par Parrish et al. [67], à la fois dans des précipités Pd-FCC à faible teneur en Te, mais aussi à des concentrations plus élevées, correspondant aux stœchiométries $\text{Pd}_{17}\text{Te}_4$ et $\text{Pd}_{20}\text{Te}_7$, des rapports bien inférieurs à ceux

relevés dans la présente étude. Enfin, Oulfarsi et al. [140] ont mis en évidence la formation de phases Pd-Te en synthétisant une composition de JOG, avec une stœchiométrie proche de 1:1.

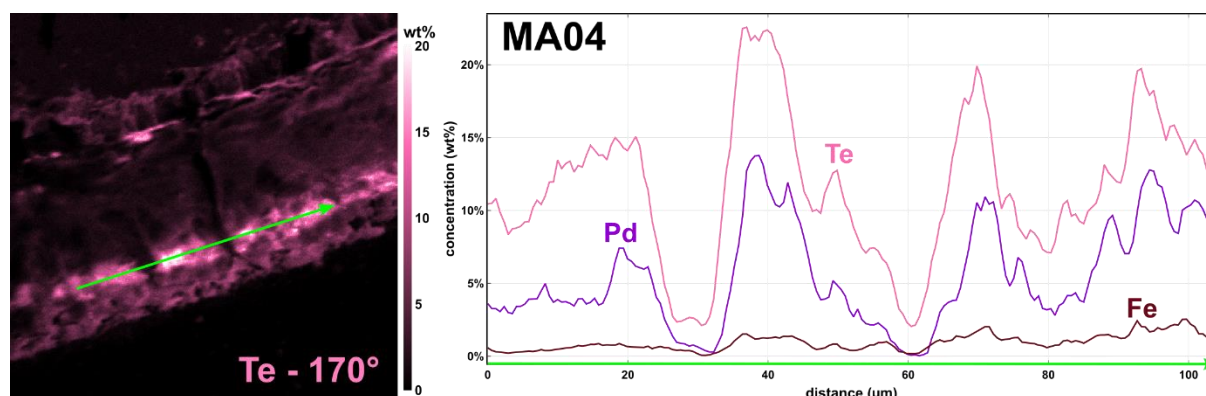


Figure III-88 Cartographie microsonde du tellure à l'interface pastille-gaine azimuth 170° de MA04 et profils en concentration à la position indiquée par la flèche.

III.4.3.6. Cs-I

L'association Cs-I est observée de manière très ponctuelle, en particulier sur les cartographies microsonde de l'échantillon MA07 (non mesuré sur MA04). La Figure III-89 présente un profil mettant en évidence une corrélation nette entre les pics de concentration en iode et en césium. En complément, le profil du molybdène est reporté afin de distinguer les variations de césium associées aux molybdates de celles spécifiquement liées à l'association Cs-I.

D'après les données de la littérature, à l'exception des informations données dans la publication de Kleykamp [18], les examens post-irradiatoires du combustible ou de l'interface pastille-gaine ne mettent pas en évidence de composition Cs-I. La formation de CsI est toutefois mentionnée lors d'essais hors pile [48], [49] ou à partir de calculs thermodynamiques [55], [141].

Aux environs de 34 μm , où les teneurs en molybdène deviennent négligeables, permettant d'écarter la présence de césium sous forme de molybdates, le rapport atomique Cs:I atteint une valeur d'environ 1,5:1, supérieure à celle attendue pour le composé stœchiométrique CsI. Dans tous les cas, il ne s'agit pas d'une association pure, puisque la somme des teneurs en Cs et en I n'excède pas 30 wt% d'après les résultats obtenus.

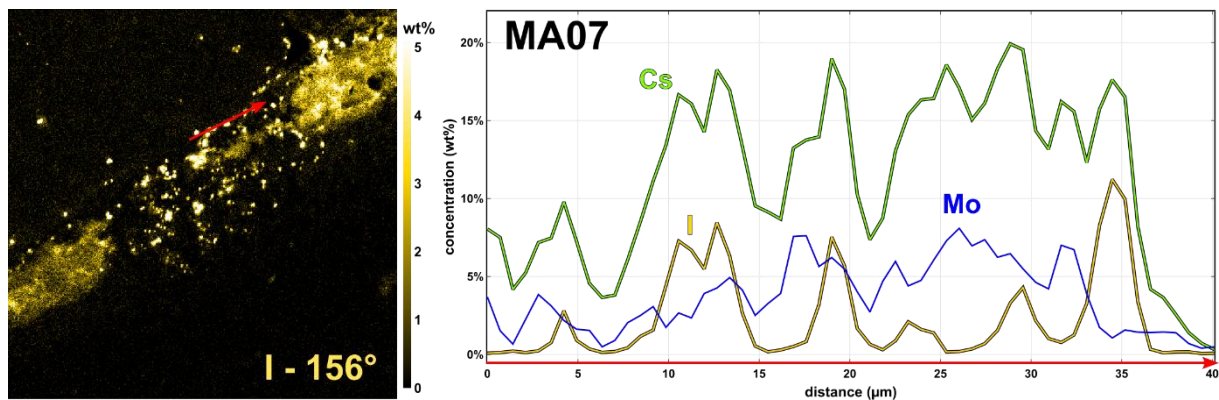


Figure III-89 Cartographie microsonde de l'iode à l'interface pastille-gaine azimuth 156° de MA07 et profils en concentration à la position indiquée par la flèche.

III.4.3.7. Ag-I-(Cs)

L'association Ag-I visible sur la lame JOG MA04 (Figure III-50 et Tableau III-4), malgré un rapport atomique Ag:I de 6:1 calculé, il est possible, pour les mêmes raisons que celles évoquées précédemment, que ce rapport ne reflète pas fidèlement la réalité.

Parmi les EPI de la littérature, AgI est mentionné seulement dans les travaux de Kleykamp [18]. En ce qui concerne les études thermodynamiques, Cordfunke et al. [137] soulignent sa grande volatilité, responsable de la libération d'iode à partir du combustible lors de l'irradiation.

La Figure III-90 met en évidence une corrélation nette entre les concentrations d'iode, d'argent et de césium à l'interface, à l'azimut 274° de MA07. Aucune mention n'existe dans la littérature concernant une éventuelle association Ag-Cs-I. Au niveau de la phase la plus riche en ces 3 éléments, située à environ 90 μm sur le profil, on obtient un rapport atomique Ag:Cs:I d'environ 1,8:1:1,6.

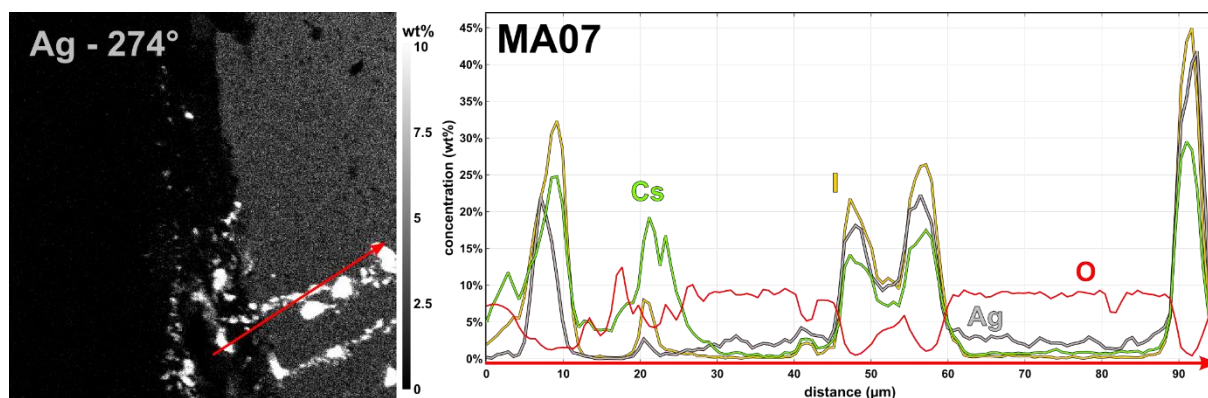


Figure III-90 Cartographie microsonde de l'argent à l'interface pastille-gaine azimuth 274° de MA07 et profils en concentration à la position indiquée par la flèche.

III.4.3.8. Ag

Des nanoprécipités d'argent ont été observés dans les zones riches en Ag-I sur la lame JOG de MA04. Leur très petite taille n'a pas permis l'identification d'une structure cristalline par diffraction. Toutefois, d'un point de vue thermodynamique, la structure FCC est la seule structure stable attendue pour l'argent métallique.

III.4.3.9. Cs-(Ba)-U-O

Des uranates de césium ont également été observés à certains azimuts des deux tronçons, à partir des analyses microsonde. Sur le profil présenté à la Figure III-91, le rapport atomique Cs:U:O est de 3,3:1:5,3, ce qui ne correspond cependant à aucune stœchiométrie connue. La composition la plus proche serait Cs_2UO_4 (I4/mmm) [142], ce qui supposerait que le Cs et l'O aient été sur-évalués ou que l'U ait été sous-évalué.

La formation de la phase Cs_2UO_4 a été proposée par Gotzmann [141] à la périphérie du combustible, et elle est également prédite par des études thermodynamiques [73]. Par ailleurs, des uranates sont fréquemment observés dans les examens post-irradiatoires à la périphérie du combustible et à l'interface [33], [117].

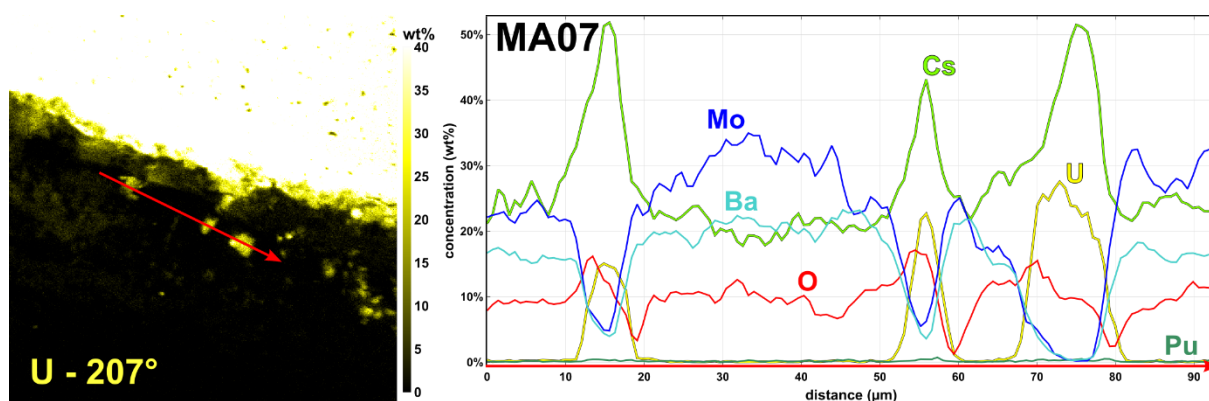


Figure III-91 Cartographie microsonde de l'uranium à l'interface pastille-gaine azimut 207° de MA07 et profils en concentration à la position indiquée par la flèche.

III.4.3.10. Phases non observées

Comme discuté précédemment pour la matrice Cs-Ba-Mo-O (III.4.3.1), aucune phase cristalline de type molybdate de césium (Cs_2MoO_4), ni plus généralement d'espèces appartenant au système pseudo-binaire $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--MoO}_3$ [143], n'a pu être identifiée au cours de ce travail. De même, aucune structure cristalline de molybdate de baryum n'a été mise en évidence.

Cette absence systématique de phases cristallines, associée à l'observation d'une matrice amorphe présentant une forte variabilité locale des compositions, constitue une information importante sur les conditions thermodynamiques régnant à l'interface pastille-gaine. Elle suggère que les conditions de fonctionnement et de refroidissement n'ont pas permis la stabilisation ou la cristallisation de ces composés, point qui devra être pris en compte dans l'interprétation des résultats issus des calculs thermochimiques présentés au Chapitre 4.

III.5. Conclusion du chapitre

Les travaux de caractérisation présentés dans ce 3^e chapitre apportent tout un ensemble de données expérimentales nouvelles sur la composition des phases de JOG et de ROG qui se sont développées à l'interface pastille-gaine de deux tronçons de combustible prélevés à deux cotes différentes sur une aiguille RNR-Na irradiée lors de l'expérience NESTOR 3.

Pour mener à bien cette partie expérimentale de la thèse, des développements méthodologiques ont été entrepris à la fois pour la préparation des échantillons et pour les examens réalisés par les différentes techniques de microanalyse mises en œuvre au LECA. Ainsi, l'utilisation d'un solvant organique, l'isopropanol, lors des étapes d'abrasion et de polissage a permis de préserver l'essentiel du JOG et d'accéder ainsi à un grand nombre de zones d'analyse sur tout le pourtour de chaque pastille. Les résultats obtenus après cette préparation spécifique ont mis en évidence une grande hétérogénéité microstructurale et chimique de l'interface pastille-gaine, au niveau des différentes zones azimutales d'un même échantillon et entre les deux échantillons examinés. Le travail mené pour la quantification des cartographies en microsonde, associée à une méthode originale de filtrage à partir d'éléments majeurs de la gaine et du combustible, a permis par ailleurs de déterminer des compositions globales du JOG et de la ROG représentatives pour chaque échantillon. Un dernier exemple intéressant concerne le développement d'une méthode originale de mesure par SIMS des isotopes du Ba sous forme d'ions secondaires Ba^{2+} pour s'affranchir des interférences liées à des isotopes du Cs, les deux éléments étant intimement liés par plusieurs décroissances radioactives.

En complément de ces développements destinés à optimiser les conditions d'observation et de mesure, un travail important a été accompli également pour le traitement et l'exploitation des nombreuses données acquises par les différentes techniques. Ce travail a conduit à l'élaboration d'outils informatiques dédiés, notamment en langage Python, afin de synthétiser les résultats obtenus et d'en extraire des informations sur la composition chimique, la spéciation des éléments des phases de ROG et de JOG.

Les compositions élémentaires globales moyennes de l'interface pastille-gaine (JOG et ROG) pour les échantillons MA04 et MA07, déterminées à partir des cartographies EPMA quantifiées, sont présentées dans le Tableau III-27. Les principales conclusions issues de ces travaux de caractérisation, qui constituent des éléments essentiels pour l'approche thermochimique qui sera développée dans le chapitre suivant, sont résumées dans Tableau III-28. Ce tableau propose une synthèse des associations chimiques identifiées dans le JOG et la ROG, des phases envisageables, des compatibilités structurales évaluées à l'aide de CrysTBox, en précisant les échantillons et les lames minces dans lesquels elles ont été identifiées. Le tableau permet également de comparer ces informations avec les données disponibles dans la littérature.

Pour la ROG, l'association Fe-Pd-Ni est majoritairement observée. Les domaines de compositions étendus mis en évidence, ainsi que les compatibilités cristallographiques identifiées, suggèrent la coexistence de phases de type $L1_0$ et FCC pour ces associations ternaires, en accord avec les données bibliographiques.

L'association Cr-O, également identifiée, correspond selon toute probabilité à la phase Cr_2O_3 et sa présence est cohérente avec les mécanismes d'oxydation du chrome de la gaine largement décrits dans la littérature.

Le développement de la corrosion apparaît plus marqué dans le tronçon MA07, situé en haut de la colonne fissile, que dans le tronçon MA04 prélevé au plan de flux maximal. Cette différence axiale se traduit également dans les compositions globales de l'interface pastille-gaine, par des teneurs plus élevées en éléments constitutifs de la gaine, notamment Fe, Ni, Cr, dans MA07 par rapport à MA04.

Enfin, une association Fe-Mo-Ni est mise en évidence, systématiquement distincte de l'association Fe-Pd-Ni ; une distinction qui, à notre connaissance, n'a pas été rapportée lors d'examen antérieurs. Des différences notables sont observées entre les deux cotes axiales, notamment avec l'incorporation de chrome dans certaines zones proches de la gaine pour MA04. Aucune structure cristallographique n'a cependant pu être identifiée pour cette association, soulignant le besoin d'une meilleure connaissance des équilibres de phases aux températures inférieures à 800°C dans ce système ternaire. Cette association Fe-Mo-Ni est observée uniquement dans la partie du jeu qui est adjacente à la gaine, au contact de zones de composition Fe-Pd-Ni. Ainsi, une description thermodynamique complète du système quaternaire Fe-Mo-Ni-Pd serait très utile pour mieux comprendre la formation de ces phases.

La présence de molybdène métallique constitue un résultat particulièrement notable, puisque cette observation n'a, à notre connaissance, jamais été mentionnée dans la littérature pour des combustibles RNR irradiés. Ce molybdène métallique n'est observé qu'à l'interface de MA04, où des concentrations en Mo nettement plus élevées sont mesurées par rapport à MA07. Bien que le molybdène soit présent dans la pastille dès le début de l'irradiation au sein de précipités métalliques de structure HCP, associé aux métaux nobles (Rh, Ru, Pd et Tc), l'observation de molybdène métallique à l'interface suggère une structure de type BCC, sa forme cristalline stable du point de vue thermodynamique. La présence de molybdène métallique à l'interface pourrait résulter de la réduction de molybdates de Cs, la quantité de Cs libérée en excès étant susceptible d'avoir migré axialement sous la forme d'espèces gazeuses de type Cs_2Te ou CsI . Cette hypothèse est confortée par les compositions globales de l'interface, qui indiquent des concentrations en césium légèrement plus élevées dans le tronçon MA07 que dans MA04, malgré des surfaces de JOG nettement plus étendues dans MA04. Par ailleurs, l'observation de ce molybdène métallique au contact direct de phases riches en Fe-Mo-Ni suggère toutefois que sa formation puisse également être liée à des équilibres métalliques locaux impliquant ces compositions, renforçant ainsi l'intérêt d'une description thermochimique intégrée du système Fe-Mo-Ni-Pd.

La présence de tellure détecté en périphérie des phases issues de la ROG suggère que le tellure joue un rôle sur la mobilité de certains éléments impliqués dans la corrosion de la gaine, favorisant leur déplacement dans le combustible et à travers le jeu pastille-gaine. L'observation exclusive de l'association Fe-Pd-Ni sous forme de précipités dans le combustible et à sa périphérie corrobore cette hypothèse d'un rôle prépondérant du tellure, via le mécanisme CCCT, en raison de la présence de nickel, élément dont le transport ne peut être expliqué par le mécanisme de Van Arkel-de Boer, et de l'absence de chrome, un élément dont le transport serait au contraire favorisé par ce dernier mécanisme.

En ce qui concerne les phases du JOG, une prédominance de l'association Cs-Ba-Mo-O est observée. Les analyses par diffraction électronique ont révélé la structure amorphe de cette phase, résultant très probablement du refroidissement rapide d'une phase liquide formée pendant l'irradiation. En revanche, aucune phase molybdate cristalline n'a pu être identifiée. Cette absence, notamment du composé Cs_2MoO_4 considéré dans la littérature comme phase majoritaire du JOG, constitue un résultat important qui confirme le fait que la description actuellement adoptée dans GERMINAL résulte bien d'une approximation qu'il sera nécessaire d'améliorer à moyen terme, notamment pour disposer d'une estimation plus précise du transfert de chaleur à l'interface pastille-gaine.

Le baryum constitue un cas particulier dans la mesure où les résultats obtenus montrent que sa présence dans le jeu pastille-gaine provient en grande partie de la décroissance radioactive des isotopes du césium, en accord avec les hypothèses avancées dans des publications antérieures. Il ressort ainsi que les isotopes du Ba (^{137}Ba) issus d'isotopes à vie longue du Cs (^{137}Cs) sont majoritairement présents au sein de la matrice amorphe Cs-Ba-Mo-O. Cette observation suggère que la phase présente en fonctionnement était probablement un liquide Cs-Mo-O dans lequel le baryum est apparu progressivement par décroissance du Cs.

À l'inverse, les isotopes du Ba (^{138}Ba) issus d'isotopes du Cs à vie courte (^{138}Cs) sont observés dans le tronçon MA04 au sein de l'association amorphe Cr-Ba-U-O. Dans ce cas, cette observation suggère que le baryum était déjà présent sous cette forme chimique au cours du fonctionnement du réacteur.

Ce travail a mis également en évidence des associations prédites par des études thermodynamiques ou observées hors pile, mais jusqu'alors non identifiées sur des échantillons irradiés, telles que Cs-Te et Cs-I. Il a révélé aussi des associations nouvelles, telles que Fe-Mo-Ni, Pd-Mn-Fe, Pd-Sn-Ag-Fe, Cr-Ba-U-O ou encore Ag-I-Cs. Pour une modélisation réaliste des phénomènes d'interface, il conviendra d'orienter de manière prioritaire les futurs développements de la base de données thermodynamiques vers ces systèmes chimiques, majoritairement ternaires, non encore pris en compte.

L'ensemble des résultats expérimentaux acquis dans le cadre de la thèse constitue au final un jeu de données essentiel pour une validation à terme des modèles thermochimiques du JOG et de la ROG adoptés dans GERMINAL. De plus, l'approche quantitative mise en œuvre, fondée sur la quantification des cartographies microsonde et sur la délimitation précise des différentes régions de l'interface pastille-gaine constituée, à notre connaissance, un apport original offrant une base de référence quantitative pour la validation des inventaires en produits de fission estimés par GERMINAL.

Tableau III-27 Composition élémentaire globale moyenne (en at%) de l'interface pastille-gaine (JOG et ROG) pour les échantillons MA04 et MA07, les valeurs reportées correspondant à la moyenne $\pm$ l'écart-type et ne conservant que les éléments de teneur supérieure à 1 at%.

	O	Fe	Ni	Cr	Pd	Cs	Ba	Mo	Te
MA04	36$\pm$4	13 $\pm$ 5	3 $\pm$ 2	2 $\pm$ 1	8 $\pm$ 6	4 $\pm$ 2	6$\pm$2	27$\pm$8	1 $\pm$ 1
MA07	34 $\pm$ 4	29$\pm$4	6$\pm$1	7$\pm$1	8 $\pm$ 2	5$\pm$1	3 $\pm$ 1	7 $\pm$ 1	1

Tableau III-28 Récapitulatif des spéciations identifiées à l'interface pastille-gaine au cours de ces EPI.

Association	Phase possible *correspondance CrysTBox	Echantillon MA04				Echantillon MA07				Localisation préférentielle à l'interface	Informations complémentaires	EPI littérature
		lame ROG	lame JOG	tronçon	lame comb-ROG	lame ROG-gaine	tronçon	lame comb-ROG	lame ROG-gaine			
Fe-Pd-Ni	FCC* ou L1 ₀ *	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓		Petits précipités observés dans la zone périphérique du combustible.	FePd (L1 ₀) [43] Fe-Pd [45], Fe-Pd-Ni [23], [54]
Fe-Mo-Ni-(Cr)		✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	proche gaine	Macles de déformation localisées entre les phases Fe-Pd-Ni et Cr-O, concentration en Cr décroissant en s' éloignant de la gaine (lame ROG MA04).	Fe-Mo-Pd-Ni [23]
Cr-O	Cr ₂ O ₃ */CrO ₃ *	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓		Grains allongés polycristallins.	Cr-O [39], [43], [117], [126]
Cr-Ba-U-O	liquide (amorphe)	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	proche gaine	Forte variation des teneurs en U et en Ba entre les deux lames MA04, absent de MA07.	×
Cr-Mn-O	Cr ₂ MnO ₄	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	proche gaine	Réparties localement entre les grains Cr-O.	Cr-Mn-O [44]
Pd-Mn-Fe-(Ag)		✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	proche gaine	Présence de l' Ag observée uniquement pour la lame MA04.	×
Pd-Ag-Sn-Fe	Pd ₃ Sn	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	proche combustible	Association Pd-Ag identifiée en microsonde, sous forme de petits précipités (lien possible).	Pd-Sn-Te [18], [67], [131], Pd-Sn-Cd [18]
Fe-Ni	BCC*	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	proche combustible	Un seul grain identifié.	×
Cs-Ba-Mo-O	liquide (amorphe)	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓		Anneaux diffus systématiquement observés en MET, avec des taches de diffraction dispersées pour certaines zones.	α-Cs ₂ MoO ₄ [43]
Ba-(Mo)-O	BaO ₂ /BaO/ Ba ₃ MoO ₆	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	matrice Cs-Ba-Mo-O	Diminution des concentrations en Cs et en Mo dans la matrice Cs-Ba-Mo-O, grain de composition Ba-O observé sans identification cristalline.	×
Mo	BCC	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓		Présence en grande quantité de phases métalliques de Mo uniquement pour MA04, à proximité des phases Fe-Mo-Ni.	×
Cs-Te		✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓		Tellure généralement réparti sur le pourtour des phases ROG.	×
Pd-Te		✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓			Pd-Te [67]
Cs-I	CsI	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓		iode mesuré par EPMA uniquement sur MA07.	×
Ag-I-(Cs)	AgI	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	proche combustible	Association Ag-I-Cs mesurée à un seul azimut (274°) pour MA07, à l' interface et dans la zone périphérique du combustible.	Ag-I [18]
Cs-(Ba)-U-O	Cs ₂ UO ₄	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓		Association avec le baryum identifiée uniquement dans la lame ROG MA04.	Cs-U-O [33], [117]
ROG												
JOG												

Chapitre 4 – Calculs thermochimiques pour la modélisation du JOG et de la ROG

Dans ce 4^e chapitre, nous présentons les calculs thermochimiques CALPHAD réalisés au cours de cette thèse, afin d'évaluer l'adéquation des modèles thermochimiques utilisés pour la description du JOG et de la ROG dans GERMINAL au regard des nouveaux résultats expérimentaux présentés dans le 3^e chapitre.

IV.1. Calculs GERMINAL et comparaison avec les résultats expérimentaux

En amont des calculs CALPHAD qui seront réalisés dans la deuxième partie du chapitre, cette première partie présente un état de l'art de la prédiction de l'inventaire en de produits de fission dans le jeu avec le code GERMINAL et une comparaison avec les inventaires expérimentaux issus des EPI.

Les associations chimiques et les nouvelles phases identifiées à l'issue des EPI permettent d'orienter les futurs développements de la base de données TAF-ID en indiquant, parmi les sous-systèmes chimiques non encore pris en compte, lesquels seraient les plus pertinents à intégrer. C'est le deuxième objectif de cette partie.

Enfin, une méthodologie de calcul CALPHAD est définie pour permettre une comparaison pertinente avec les données expérimentales issues des EPI.

IV.1.1. Inventaire en produit de fission à l'interface pastille-gaine

IV.1.1.1. Correction des décroissances radioactives post-irradiation

L'approche expérimentale développée dans le cadre de la thèse pour déterminer la composition chimique élémentaire à l'interface pastille-gaine (III.2.1.3.6) a permis d'obtenir pour la première fois, à notre connaissance, des données quantitatives représentatives sur le JOG et la ROG.

Cependant, avant de comparer les inventaires expérimentaux et calculés avec GERMINAL, il est nécessaire de reconstituer la composition en fin d'irradiation en prenant en compte les désintégrations radioactives en post-irradiation que peuvent présenter certains produits de fission d'intérêt. Dans notre cas, seules les désintégrations du césium en baryum posent de réelles difficultés, et plus particulièrement celles du ^{137}Cs avec sa période radioactive de 30 ans.

La Figure IV-1 met en regard l'évolution temporelle de la puissance linéique de l'expérience NESTOR 3 (cf. Figure II-2) et celle des quantités normalisées des produits de fission Cs et Ba. Ces quantités sont rapportées à la somme des quantités des éléments Cs et Ba à la fin d'irradiation. Durant le séjour en réacteur, le césium est majoritaire, avec une fraction atomique Cs/(Cs+Ba) d'environ 74 %. Après irradiation, cette fraction décroît progressivement pour atteindre 60 % durant la période de thèse, 19% du césium total ayant décru en baryum.

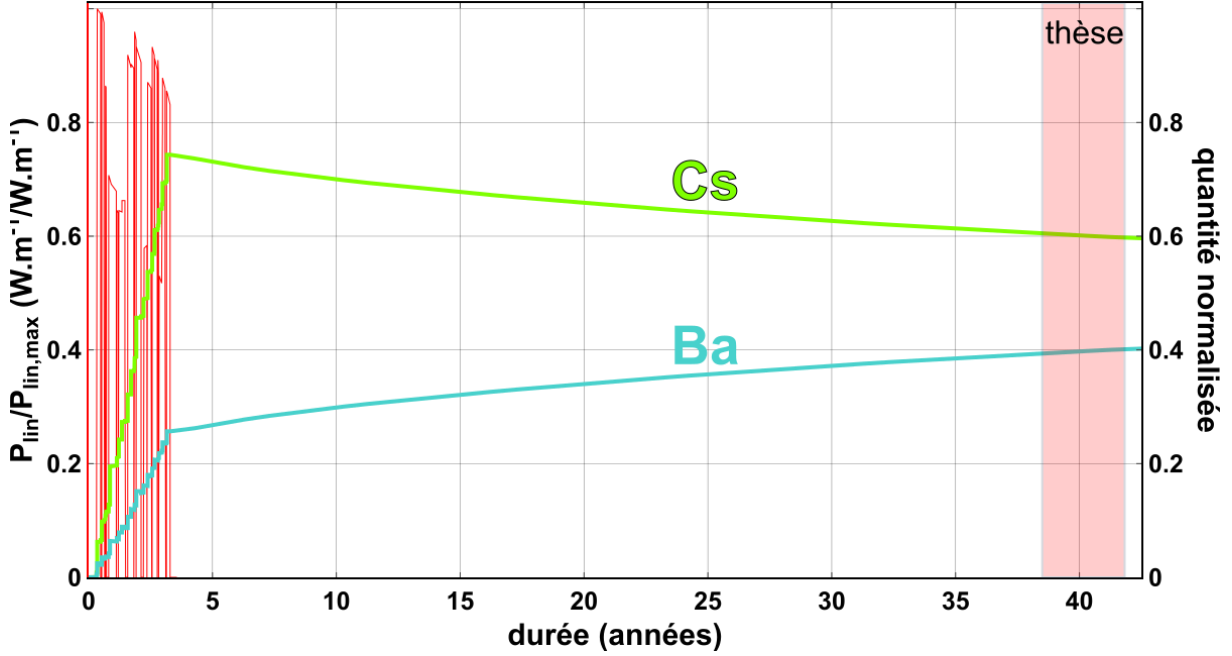


Figure IV-1 Puissance linéique normalisée (courbe rouge) et quantités normalisées de césium (courbe verte) et de baryum (courbe bleue) résultant de la production et des décroissances radioactives, calculées avec GERMINAL V2.

Ainsi, il est possible d'estimer la quantité de césium présente à la fin de l'irradiation $n(Cs)_{FI}$ à partir de la quantité mesurée par microsonde $n(Cs)_{EPI}$ et du taux de perte estimé lors de la décroissance post-irradiation, selon l'équation (14) :

$$n(Cs)_{FI} = \frac{n(Cs)_{EPI}}{1 - 0,19} \quad (14)$$

Étant donné que la perte de césium par désintégration β^- se traduit exclusivement par la formation de baryum, l'équation (15) permet de déterminer la quantité de baryum en fin d'irradiation $n(Ba)_{FI}$ à partir des quantités de baryum $n(Ba)_{EPI}$ et de césium $n(Cs)_{EPI}$ déterminées par microsonde :

$$n(Ba)_{FI} = n(Ba)_{EPI} - \frac{0,19}{1 - 0,19} n(Cs)_{EPI} \quad (15)$$

IV.1.1.2. Comparaison entre l'inventaire issu de mesures expérimentales et celui évalué à l'aide de GERMINAL

La Figure IV-2 compare les concentrations en produits de fission à l'interface pastille-gaine mesurées expérimentalement et corrigées pour refléter la composition à la fin de l'irradiation, avec les concentrations calculées par GERMINAL pour les tranches axiales correspondant aux cotes d'examen MA04 et MA07.

Ces compositions calculées représentent l'inventaire cumulé à l'interface pastille-gaine à la fin de l'irradiation. Ces calculs ont été réalisés avec le schéma avancé, en supposant une migration des phases liquides et gazeuses avec un taux de relâchement identique à celui des gaz de fission (cf. « glf » - I.6.4). Ces inventaires correspondent aux paramètres $\{n_{ij}\}_{\text{jeu}}$ de la Figure I-13.

Pour cette comparaison, nous avons utilisé les résultats obtenus avec deux versions de GERMINAL :

- La version V2 de GERMINAL [5], couplée à la base de données thermodynamiques TAF-ID V8 (janvier 2018) [144], qui inclut 41 éléments, 206 systèmes binaires et 72 systèmes ternaires.
- La version V3 de GERMINAL [70], couplée à la base de données TAF-ID V16 (août 2023), qui inclut 43 éléments, 247 systèmes binaires, 114 systèmes ternaires et 2 systèmes quaternaires.

Il est important de noter que pour GERMINAL V3, l'intégration du composant de thermochimie n'est pas complètement finalisée. Par conséquent, les valeurs obtenues sont préliminaires et nécessitent encore une validation. Cependant, il est intéressant de les inclure dans cette comparaison, car les deux versions de la base de données thermodynamiques utilisées pour les calculs sont significativement différentes. La version la plus récente de la TAF-ID intègre la description thermodynamique de nombreux systèmes supplémentaires ou améliorés par rapport à ceux décrits dans la TAF-ID V8, notamment pour les phases (poly-)molybdates de baryum et de césium.

Les corrections liées aux décroissances post-irradiations modifient les teneurs en césium de 8,0 at% à 9,9 at% pour MA04 (Figure IV-2 (a)), et de 23,9 % à 29,6 % pour MA07 (Figure IV-2 (b)). Les teneurs en baryum diminuent corrélativement de 12,8 at% à 10,9 at% pour MA04 et de 13,9 at% à 8,1 at% pour MA07.

Les résultats expérimentaux montrent de fortes variations de la fraction atomique en molybdène entre les deux cotes axiales. Cet élément est retrouvé en grande quantité sous forme de précipités métalliques à l'interface de MA04. Le palladium présente également une fraction élevée pour MA07, ce qui est lié à la proportion très importante de phases de ROG associées au fer et au nickel à cette cote.

Enfin, la fraction en césium est environ trois fois plus élevée pour MA07 que pour MA04. Cette différence peut être expliquée par la migration axiale du césium, comme l'illustre la mesure du ^{137}Cs par spectrométrie gamma. Cette mesure montre un profil différent de celui du taux de fission local le long de l'aiguille, avec en particulier un pic de césium localisé à 1400 mm/bas de l'aiguille (585 mm/bas de la colonne fissile), où MA07 a été prélevé, comme le montre la Figure II-3 (a).

Les inventaires calculés à l'interface avec le code GERMINAL font apparaître globalement les mêmes produits de fission (Cs, Ba, Mo, Pd, Te, I, ...) que les mesures, ce qui confirme le rôle joué par la phase liquide et la phase gazeuse dans la présence de ces éléments à l'interface. Cependant, les concentrations calculées diffèrent drastiquement de celles obtenues expérimentalement et varient également entre deux versions de GERMINAL, elles-mêmes couplées à des versions différentes de la TAF-ID.

Pour GERMINAL V2 couplé à la TAF-ID V8 (Figure IV-2 (c) et (d)), le césium est largement majoritaire, suivi du tellure et de l'iode, puis du molybdène et du palladium, avec une absence notable du baryum. Les deux tranches axiales présentent des concentrations calculées voisines. Ces compositions sont cependant très différentes de celles mesurées en microsonde. Il est manifeste que certains des phénomènes impliqués dans la formation du JOG et de la ROG à l'interface ne sont pas simulés de manière satisfaisante par cette version du code.

Avec GERMINAL V3 couplé à la TAF-ID V16 (Figure IV-2 (e) et (f)), les compositions calculées sont en bien meilleur accord avec les mesures pour MA04 et pour MA07 par rapport à GERMINAL V2. Cette amélioration est liée en grande partie à une meilleure intégration et représentation des systèmes d'intérêt dans la version 16 de la TAF-ID, par rapport à la version 8. Des différences notables subsistent cependant. En particulier, le code qui ne prend pas en compte la migration axiale du césium ne peut reproduire la différence de teneur en césium mesurée entre les deux cotes. Pour MA07, la teneur en baryum surestime d'un facteur 4 la teneur mesurée. En revanche, la teneur en palladium est considérablement sous-évaluée par rapport à la mesure.

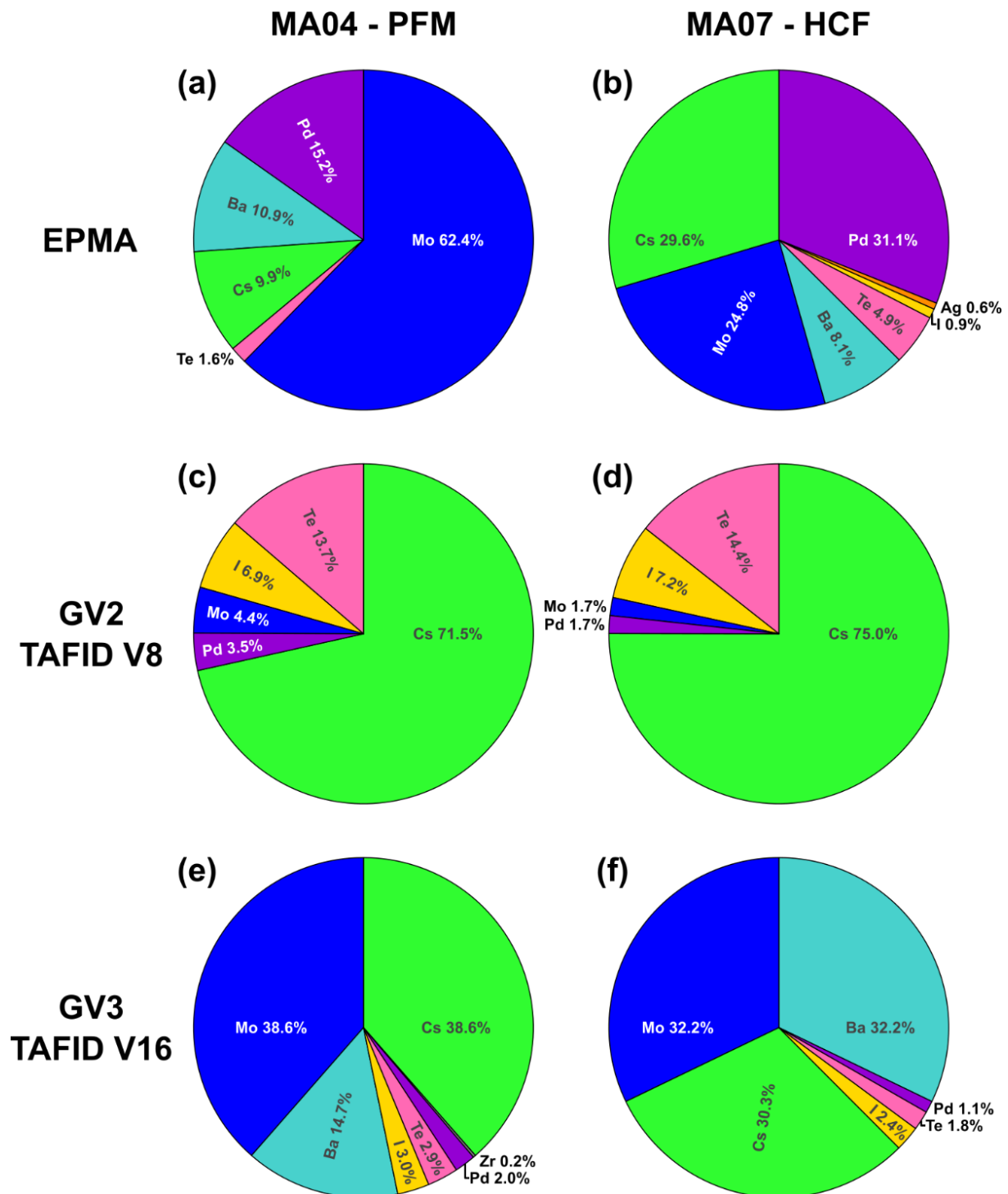


Figure IV-2 Fractions atomiques en produits de fission à l'interface pastille-gaine correspondant aux : inventaires expérimentaux de MA04 (a) et MA07 (b) obtenus par microsonde (méthodes III.2.1.3.6 et III.2.1.3.7) avec correction Cs et Ba (équations 12 et 13, IV.1.1.1) pour correspondre aux inventaires en fin d'irradiation ; inventaires GERMINAL au plan de flux maximal (PFM) (c) et (e) et au pic en césium en haut de colonne fissile (HCF) (d) et (f) avec GV2 + TAF-ID V8 (c) et (d) et GV3 + TAF-ID V16 (e) et (f) dans le cadre d'une hypothèse de taux de relâchement des produits de fission volatils constitutifs des phases liquides et gazeuses identique à celui des gaz de fission, puis retrouvé dans le jeu pastille-gaine (glf - I.6.4).

IV.1.1.3. Interprétation des différences entre les comportements réel et simulé du baryum

Le baryum est présent à des concentrations non négligeables à l'interface pastille-gaine. Les fortes variations dans les distributions spatiales des isotopes du baryum à l'interface (cf. Figure III-71) corroborent l'hypothèse d'une origine majoritairement due à la décroissance du césium et de ses précurseurs après leur migration radiale (cf. III.4.1.1).

Cependant, dans les descriptions actuelles de GERMINAL, l'inventaire des produits de fission dans le jeu pastille-gaine ($\{n_i\}_{\text{jeu}}$) est calculé sous forme élémentaire uniquement et non isotopique. Cette description simplifiée ne permet plus, à ce stade, de suivre les désintégrations des radionucléides une fois qu'ils ont été relâchés de la pastille. Par conséquent, les fractions en baryum calculées avec GV3 ne peuvent pas résulter de la décroissance radioactive du césium dans le jeu, celle-ci n'étant pas prise en compte.

La Figure IV-3 présente les quantités cumulées de produits de fission constitutifs des phases liquide et gazeuse le long du rayon du combustible, cumulées sur l'ensemble de la durée d'irradiation. Chaque barre de l'histogramme correspond à une plage radiale de 200 μm du combustible, et les quantités sont normalisées par rapport à la somme de ces quantités sur la totalité du rayon du combustible de 0 à 3000 μm . Ces quantités élémentaires résultent des calculs thermochimiques avec GV3 (OpenCalphad + TAFID V16), permettant d'évaluer l'assemblage de phases en équilibre Φ_r à partir des paramètres thermodynamiques (T_r , $\Delta G_{O_2,r}$, P_r , $\{n_i\}_r$) à chaque nœud radial r dans la pastille combustible, pour la tranche axiale représentant le plan de flux maximal de l'aiguille (cf. Figure I-13). Ces calculs permettent de connaître la composition élémentaire et la quantité de chaque phase stable, d'où l'on extrait les quantités molaires des éléments constitutifs de la phase liquide $\{n_i\}_{r,\text{liquide}}$ et de la phase gazeuse $\{n_i\}_{r,\text{gaz}}$ le tout cumulé sur toute la durée d'irradiation.

La distribution obtenue met en évidence une faible contribution entre 0 et 500 μm à partir du centre de la pastille. Cette faible contribution est due à la formation, dès le début de l'irradiation, du trou central entraînant un arrêt des fissions dans le volume du trou. Un maximum est observé vers 700 μm , ce qui correspond à la zone radiale de la pastille où la température est la plus élevée, hormis le trou central. La quantité cumulée de produits de fission diminue progressivement quand on s'éloigne du centre de la pastille.

En sommant les quantités molaires élémentaires de toutes les plages radiales, on retrouve la composition de l'inventaire en produit de fission dans le jeu tel qu'il est calculé avec GV3 + TAFID V16 pour le PFM (Figure IV-2 (e)). En effet, les hypothèses de migration actuelles supposent une fraction identique de relâchement pour la phase liquide et pour la phase gazeuse, indépendamment de la position radiale dans la pastille.

Alors que le baryum présente des fractions élevées (principalement dans la phase liquide) entre 0 et 1500 μm , puis tend vers des teneurs quasi nulles vers la périphérie.

L'hypothèse d'un taux de relâchement identique et indépendant de la position radiale, bien que pertinente pour la phase gazeuse, semble moins adaptée à la phase liquide. En effet, pour les espèces chimiques sous forme condensée, notamment liquide, le mode de migration retenu par plusieurs auteurs est l'évaporation-condensation [18], [22], [23], [24], [25], [26], [27], [28], [29] (cf. I.3.3). Par conséquent, le déplacement du liquide vers les zones plus froides entraîne son appauvrissement graduel en baryum en raison de la précipitation de composés

solides, tels que des molybdates et zirconates de baryum, stables à plus basse température. Ces espèces chimiques formées sont par ailleurs très peu volatiles (cf. Figure I-8).

Ce processus explique la diminution de la teneur en baryum observée sur la Figure IV-3 pour des rayons > 700 μm .

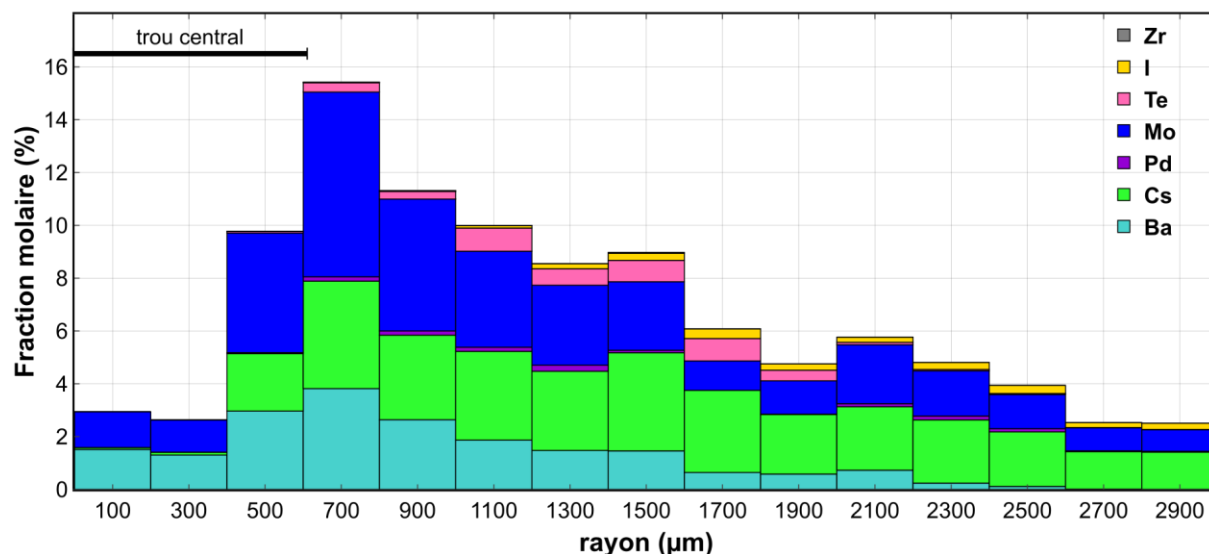


Figure IV-3 Distribution radiale dans la pastille combustible des quantités molaires des produits de fission constitutifs des phases liquide et gazeuse, normalisées par rapport à la quantité totale sur tout le rayon (0-3000 μm) et intégrées sur toute la durée de l'irradiation. Quantités déterminées à partir de GV3 (OpenCalphad et TAFID V16) pour une tranche axiale correspondant au plan de flux maximal. Rayon du trou central apparent en fin d'irradiation calculé par GERMINAL.

IV.1.2. Autres variables du calcul thermodynamique à l'interface pastille-gaine

En complément de l'inventaire chimique des constituants présents à l'interface, plusieurs variables thermodynamiques doivent être fixées pour pouvoir réaliser des calculs d'équilibre thermochimiques avancés représentatifs.

Les 3 variables à fixer sont le potentiel d'oxygène ou la quantité d'oxygène, la température, et, dans une moindre mesure, la pression.

IV.1.2.1. Potentiel d'oxygène

Le potentiel chimique de l'oxygène à l'interface pastille-gaine dépend de sa concentration locale, qui elle-même dépend de plusieurs sources :

- les espèces chimiques oxydes volatiles formées dans la pastille combustible et qui migrent vers la périphérie de pastille et de l'interface,
- l'apport d'oxygène à partir de la périphérie du combustible et contribuant, en début de vie, à l'oxydation du chrome de la gaine (I.5.1.1.1).

L'oxygène, a un effet majeur sur la stabilité thermodynamique des phases. Cependant, même si les mesures microsondes ont permis d'estimer expérimentalement les teneurs atomiques en oxygène des phases à l'interface, ces valeurs restent incertaines, en particulier en raison de possibles surestimations de la teneur réelle (cf. III.2.1.3.6).

Ainsi, le potentiel d'oxygène apparaît comme une variable clé mal connue qui contrôle l'équilibre thermodynamique des phases à l'interface pastille-gaine. L'analyse de son effet sera abordée dans le cadre d'une étude paramétrique.

IV.1.2.2. Température

Les calculs réalisés avec le code GERMINAL permettent de simuler l'évolution des températures en périphérie et à la paroi interne de la gaine au cours du cycle d'irradiation en réacteur (cf. Figure II-4 (a)). L'apparition du jeu gazeux et la formation progressive du JOG, modélisé dans GERMINAL comme un matériau homogène de type Cs_2MoO_4 [5], constituent des résistances thermiques qui modifient les gradients de température et réduisent l'efficacité de l'extraction de chaleur.

De plus, la description chimique très simplifiée du JOG dans GERMINAL ne tient pas compte de l'hétérogénéité réelle des matériaux du JOG, et ne prend également pas en considération l'influence des phases de ROG sur le transfert thermique. Par conséquent, il est pertinent d'étudier l'influence de la température sur les équilibres de phases.

Enfin, l'effet du refroidissement post-irradiation doit être pris en compte lors de la comparaison des résultats de calculs thermochimiques avec les observations expérimentales réalisées à température ambiante.

Les résultats des EPI ayant mis en évidence la présence de phases amorphes suggèrent que le refroidissement de l'aiguille post-irradiation est suffisamment rapide pour avoir un effet de trempe, figeant ainsi certaines phases présentes aux températures de fonctionnement, notamment liquides, dans des états métastables ou hors équilibre.

IV.1.2.3. Pression

La pression interne dans l'aiguille varie également au cours de l'irradiation. Sous l'effet de la production de gaz de fission, elle augmente d'une valeur d'environ 1 bar avant irradiation à près de 70 bar en fin de vie.

Toutefois, cette variation de pression, bien que significative d'un point de vue mécanique, n'a qu'un impact limité sur les équilibres thermodynamiques entre phases condensées. Ainsi, comparativement au potentiel d'oxygène et à la température, la pression joue un rôle secondaire dans l'analyse du comportement thermochimique de l'interface pastille-gaine.

IV.1.3. Systèmes chimiques pris en compte dans la base de données thermodynamiques TAF-ID

IV.1.3.1. Eléments chimiques

À partir des EPI réalisés dans le cadre de cette thèse, une liste d'éléments chimiques potentiellement présents à l'interface pastille-gaine a été établie. On y retrouve les éléments constitutifs de la gaine (fer, nickel, chrome et manganèse), l'uranium et l'oxygène du

combustible, ainsi que les produits de fission (césium, baryum, molybdène, palladium, tellure, iode, argent et étain), soit un total de 14 éléments chimiques.

La formule de l'équation (16) permet de calculer le nombre C_n^k de sous-systèmes chimiques formés de k éléments parmi une liste comportant n éléments :

$$C_n^k = \frac{n!}{k!(n-k)!} \quad (16)$$

On génère à partir de 14 éléments, $C_{14}^2 = 91$ systèmes binaires potentiels, $C_{14}^3 = 364$ systèmes ternaires et $C_{14}^4 = 1001$ systèmes quaternaires.

IV.1.3.2. Systèmes binaires

La Figure IV-4 permet de visualiser de manière synoptique les systèmes binaires décrits dans la base de données thermodynamiques TAF-ID V20 parmi l'ensemble des systèmes binaires générés à partir de la liste d'éléments identifiés à l'interface. On remarque que Mn et Sn ne figurent pas dans la base. Pour l'argent, seuls les systèmes avec O, U et I sont modélisés. La majorité des systèmes binaires absents de la base ne pénalisent pas les calculs d'équilibre à l'interface pastille-gaine, car ils ne correspondent pas à des associations observées expérimentalement. Cependant, les systèmes binaires Ag-Cs, Ag-Pd, Pd-Sn, Pd-O, Ag-Sn, Pd-Mn, Ag-Mn, Cr-Mn et Mn-O seraient pertinents à intégrer dans les futures versions de la base pour améliorer la représentativité des calculs CALPHAD.

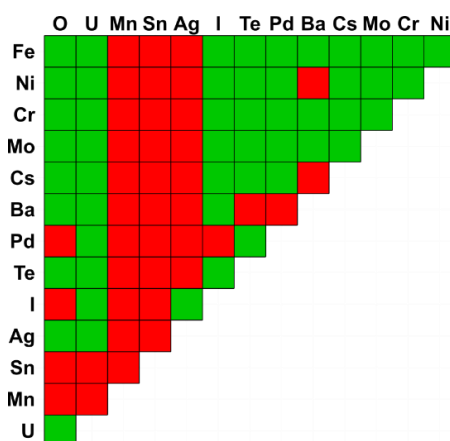


Figure IV-4 Systèmes binaires décrits (vert) et absents (rouge) dans la TAF-ID V20 parmi l'ensemble des systèmes générés en combinant deux à deux les 14 éléments identifiés lors des examens de l'interface de l'aiguille 110 de NESTOR 3. L'ordre des éléments est inversé entre les colonnes et les lignes afin de placer la matrice triangulaire au contact des noms des éléments. Le fer a été volontairement omis des colonnes et l'oxygène des lignes, leurs systèmes binaires étant déjà intégralement représentés sur l'autre axe.

IV.1.3.3. Systèmes ternaires

La Figure IV-5 montre les systèmes ternaires décrits parmi ceux qui peuvent être générés à partir des binaires déjà pris en compte dans la base et de la liste des éléments identifiés. Tous ces systèmes sont des ternaires avec l'oxygène à l'exception de Fe-Ni-Te. De nombreux systèmes ternaires seraient intéressants à intégrer dans la base de données TAF-ID pour affiner la description des matériaux d'interface pastille-gaine : Fe-Ni-Mo, Fe-Ni-Pd, Fe-

Ni-Cr, Fe-Cr-Mo, Fe-Mo-O, Fe-Pd-Sn, Fe-Pd-Ag, Fe-Pd-O, Fe-Pd-Te, Fe-Pd-Mn, Ni-Cr-Mo, Ni-Pd-Te, Cr-Ba-O, Cr-Ba-U, Cr-Mn-O, Cs-Pd-Te, Cs-I-Ag, Cs-Ba-O, Pd-Te-Ag, Pd-Ag-Sn et Pd-Ag-Mn.

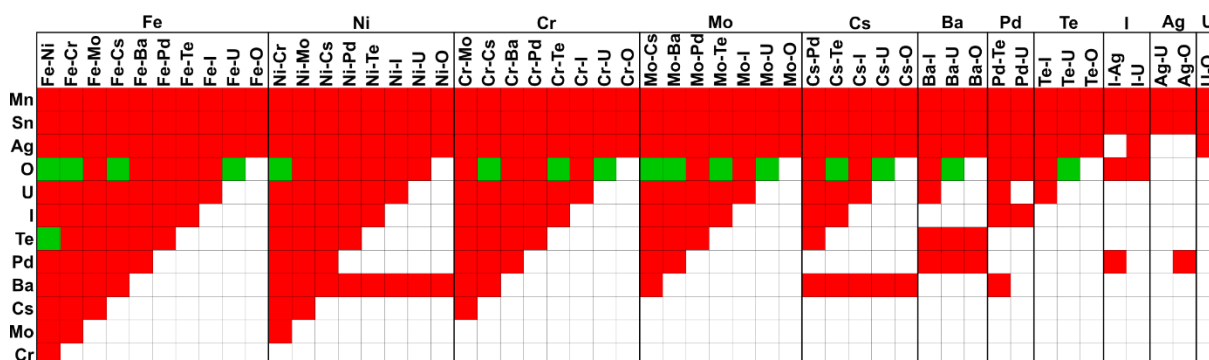


Figure IV-5 Systèmes ternaires décrits (en vert) et absents (rouge) dans la TAF-ID V20, basée sur les systèmes binaires identifiés comme présents dans la Figure IV-4 et les constituants observés à l'interface de l'aiguille 110 de NESTOR 3.

IV.1.3.4. Systèmes quaternaires

Parmi les systèmes quaternaires d'intérêt relevés pour la thèse, seul le système Cs-Ba-Mo-O est décrit dans la base. Les systèmes suivants pourraient être considérés comme pertinents : Fe-Ni-Mo-Pd, Fe-Ni-Mo-O, Fe-Ni-Mo-Cr, Fe-Ni-Pd-O, Fe-Pd-Sn-Ag, Fe-Pd-Ag-Mn et Cr-Ba-U-O.

IV.1.4. Calcul ThermoCalc avancé à l'interface

IV.1.4.1. Méthodologie

La section précédente a mis en évidence les limites du modèle thermochimique actuel de GERMINAL. L'historique de température et la quantité d'oxygène restant très difficiles à connaître précisément. Des écarts significatifs ont également été observés entre les inventaires expérimentaux des produits de fission et ceux issus des hypothèses de migration.

Dans l'état actuel, une comparaison directe des résultats du modèle thermochimique du JOG intégré dans l'OCS GERMINAL, avec les observations expérimentales n'est donc pas judicieuse.

Dans le cadre de cette thèse, des calculs thermochimiques avancés, réalisés à l'aide du logiciel ThermoCalc [145] et de la base de données TAF-ID dans sa version 20, sont comparés aux résultats des caractérisations expérimentales. Compte tenu des incertitudes sur la quantité d'oxygène et l'évolution de température, il apparaît pertinent de procéder à une étude paramétrique en faisant varier la teneur en oxygène et la température

IV.1.4.2. Conditions des calculs thermodynamiques

IV.1.4.2.1. Teneur en oxygène

Compte tenu de l'influence majeure de l'oxygène sur les équilibres thermodynamiques, l'évolution des phases a été étudiée en fonction de la teneur globale en oxygène du système, à température et pression fixées. Une approche alternative consisterait à réaliser les calculs en fonction du potentiel chimique de l'oxygène.

IV.1.4.2.2. Température et pression

Trois valeurs de température ont été sélectionnées pour simuler les conditions de fonctionnement à l'interface pastille-gaine. Ces températures sont basées sur les résultats des calculs GERMINAL pour la périphérie du combustible et la paroi interne de la gaine, présentés à la Figure II-4 (a) (p49) :

- 1200 K, valeur proche de la température maximale calculée à la périphérie du combustible ;
- 1000 K, valeur correspondant à une température moyenne à la périphérie du combustible ;
- 800 K, valeur légèrement inférieure à la température calculée pour la paroi interne de la gaine.

Pour ces trois cas, la pression du système est fixée à 70 bar, valeur maximale atteinte en fin de cycle d'irradiation en raison de la production de gaz de fission.

Enfin, nous avons considéré les conditions standards de température et de pression, à savoir une température de 298,15 K (25°C) et une pression atmosphérique de 1 bar, comme représentatives des conditions thermodynamiques prévalant lors des examens post-irradiatoires.

IV.1.4.2.3. Inventaire chimique simplifié utilisé pour les calculs

La composition chimique utilisée pour le calcul est choisie sur la base de l'inventaire expérimental, qui reflète plus fidèlement la réalité que les inventaires actuellement calculés avec GERMINAL V2 et V3.

L'expérience acquise lors de la caractérisation du premier échantillon MA04 (correspondant au plan de flux maximal) a permis d'optimiser le protocole d'analyse en microsonde. Ainsi, les données d'inventaire chimique obtenues en microsonde sur le deuxième échantillon MA07 sont jugées plus fiables. De plus, les caractérisations fines réalisées au MET ont été plus poussées sur MA07, ce qui rend les comparaisons avec les résultats expérimentaux plus pertinentes. Pour ces raisons, seuls les calculs sur MA07 seront présentés.

Pour cette étude paramétrique, les calculs thermochimiques sont réalisés à partir d'une composition globale de l'interface, incluant à la fois les éléments (chimiques) des phases constitutives du JOG et ceux constitutifs des phases de ROG. Les éléments constitutifs de la gaine (Fe, Ni, Cr) sont donc conservés dans l'inventaire.

La composition chimique a été simplifiée pour réduire la complexité du système et ainsi limiter les problèmes de convergence de l'algorithme de minimisation de l'enthalpie libre. Les espèces présentes en faible teneur (< 1 at%) ont été exclues des calculs. Ainsi, pour MA07, l'uranium, l'argent et l'iode ne sont pas pris en compte. Les pourcentages atomiques retenus pour chaque élément, à l'exception de l'oxygène qui est un paramètre variable, sont présentés dans le Tableau IV-1.

Le Tableau IV-2 présente les conditions thermodynamiques qui seront étudiées dans la section suivante.

Tableau IV-1 Composition de l'inventaire simplifié utilisée pour les calculs thermochimiques correspondant à l'interface de l'échantillon MA07 en fin d'irradiation.

MA07	Fe	Cr	Ni	Mo	Pd	Te	Cs	Ba
X_i	42.4%	10.5%	8.9%	11.5%	11.6%	1.7%	10.5%	2.9%

Tableau IV-2 Conditions des calculs thermodynamiques pour l'étude paramétrique.

Condition	Inventaire	X(O)	Température	Pression	Outils de calcul
1	MA07 simplifié	0-0,5	1000 K	70 bar	Thermo-Calc + TAF-ID V20
2			1200 K		
3			800 K		
4			298 K	1 bar	

IV.2. Résultats de l'étude paramétrique pour l'inventaire MA07

IV.2.1. Potentiels d'oxygène à l'interface pastille-gaine en fonction de la fraction en oxygène

La Figure IV-6 présente l'évolution du potentiel chimique de l'oxygène μ_{O_2} pour les conditions définies dans le Tableau IV-2, en fonction de la fraction atomique en oxygène du système. Les paliers sur les profils calculés correspondent à des plages de teneur en oxygène au sein desquelles un équilibre multiphasé est maintenu entre les mêmes assemblages de phases, fixant ainsi l'activité en oxygène.

Pour une teneur en oxygène donnée, on observe une augmentation du potentiel chimique de l'oxygène avec la température du système. À titre de comparaison, d'après la Figure I-10, à 1200 K le potentiel chimique de l'oxygène en périphérie d'un combustible irradié à hauteur de 11,2 %FIMA, est d'environ -425 kJ/mol.

Des problèmes de convergence des calculs ont été rencontrés pour la condition 3 ($T = 800$ K, $P = 70$ bar) pour des fractions atomiques en oxygène supérieures à 0,44 ainsi que

pour la condition 4 ($T = 298 \text{ K}$, $P = 1 \text{ bar}$) pour des fractions en oxygène inférieures à 0,095 expliquant l'absence de valeurs calculées pour ces conditions thermodynamiques.

Les valeurs du potentiel d'oxygène calculées de la fraction atomique $X(\text{O})$ seront représentées sur le deuxième axe des abscisses sur les figures suivantes pour chaque condition.

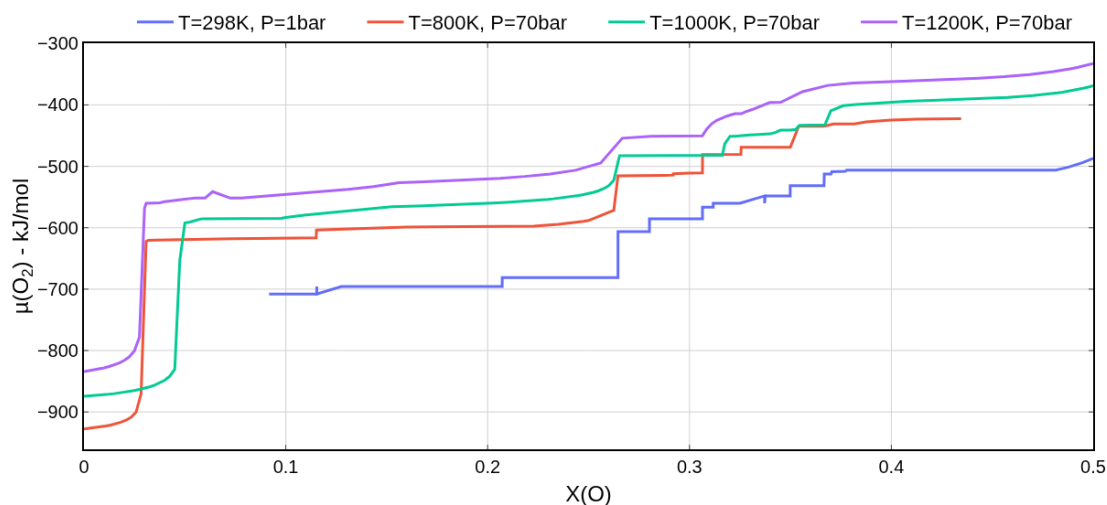


Figure IV-6 Evolution du potentiel d'oxygène à l'interface de MA07 en fonction de la fraction atomique en oxygène calculée avec Thermo-Calc et la TAFID V20 pour différentes valeurs de température : 298 K, 800 K, 1000 K et 1200 K.

IV.2.2. Condition 1 : MA07 - $T = 1200 \text{ K}$ et $P = 70 \text{ bar}$

La Figure IV-7 présente les fractions molaires de phases à l'équilibre pour l'inventaire MA07 en fonction de la fraction atomique en oxygène pour la condition 1 ($T = 1200 \text{ K}$, $P = 70 \text{ bar}$).

Les phases de ROG, représentées par les courbes en tirets, comprennent principalement une phase FCC ($\text{Fm}\bar{3}\text{m}$), une phase A15 ($\text{Pm}\bar{3}\text{n}$), l'oxyde de chrome Cr_2O_3 ($\text{R}\bar{3}\text{c}$), un spinelle FeCr_2O_4 ($\text{Fm}\bar{3}\text{m}$), ainsi qu'une phase τ ($\text{R}\bar{3}\text{m:h}$) [146], [147].

Les phases constitutives du JOG incluent une phase liquide, ainsi que différentes phases cristallines, notamment les oxydes BaO ($\text{Fm}\bar{3}\text{m}$) [148], [149], [150] et MoO_2 ($\text{P}2_1/\text{c}$), et des molybdates de baryum, à savoir Ba_3MoO_6 ($\text{Fm}\bar{3}\text{m}$) [151], [152], la phase de type pérovskite BaMoO_3 ($\text{Pm}\bar{3}\text{m}$) [152], [153] et BaMoO_4 ($\text{I}4_1/\text{a}$) [152], [154]. Les évolutions de la composition élémentaire des phases FCC, liquide, spinelle et τ en fonction de la fraction atomique en oxygène sont présentées respectivement dans la Figure IV-8, la Figure IV-9, la Figure IV-10 et la Figure IV-11.

La ligne verticale pointillée rouge, placée à $X(\text{O}) = 0,34$ sur chaque figure, indique la fraction atomique en oxygène mesurée expérimentalement pour l'échantillon MA07 à l'interface pastille-gaine (JOG + ROG).

L'analyse de la Figure IV-7 permet de distinguer trois domaines principaux en fonction de la fraction atomique en oxygène. Un premier domaine, pour des valeurs de $X(\text{O})$ inférieures à environ 0,16, est dominé par des phases métalliques, avec une prédominance marquée de

la phase FCC. Un deuxième domaine intermédiaire, compris entre des valeurs de $X(O)$ d'environ 0,16 et 0,30, se caractérise par l'apparition de l'oxyde Cr_2O_3 . Enfin, un troisième domaine, au-delà d'une fraction $X(O)$ d'environ 0,30, se distingue par la formation de la phase spinelle $FeCr_2O_4$ qui devient majoritaire dès un $X(O)$ de 0,40.

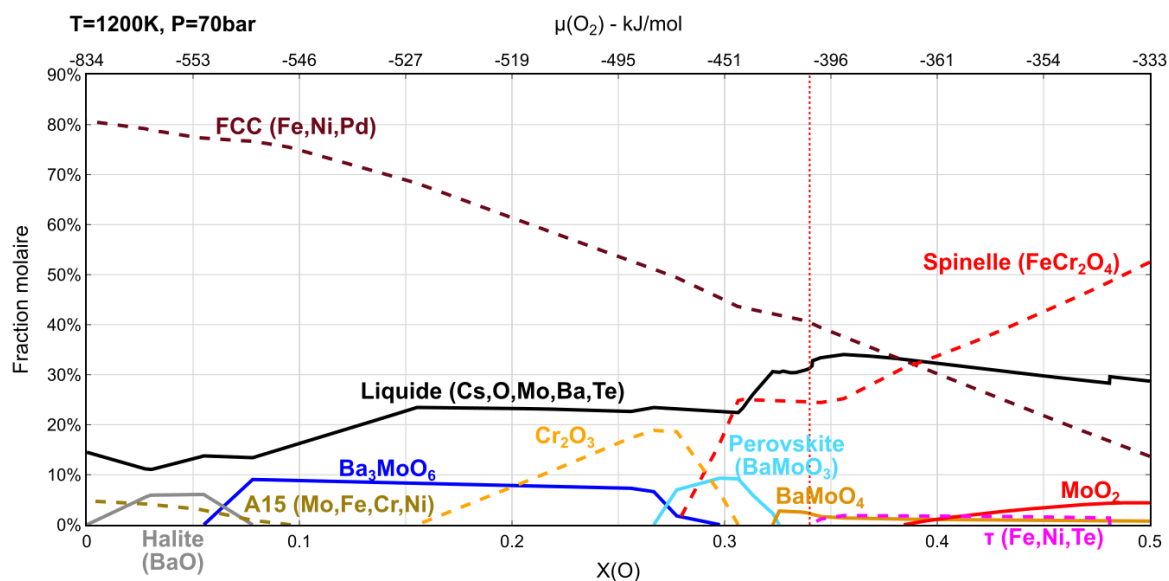


Figure IV-7 Fractions molaires des phases à l'équilibre en fonction de la fraction atomique en oxygène à une température de 1200 K et une pression de 70 bar, pour l'inventaire MA07. Résultats issus de calculs ThermoCalc avec la base de données TAF-ID V20.

Dans le premier domaine, la phase FCC est constituée majoritairement de fer (≈ 50 at%), avec des fractions comparables en palladium, nickel, chrome et molybdène, comprises entre 10 et 15 at%, ainsi qu'une très faible solubilisation du césium (≈ 1 at%) (Figure IV-8).

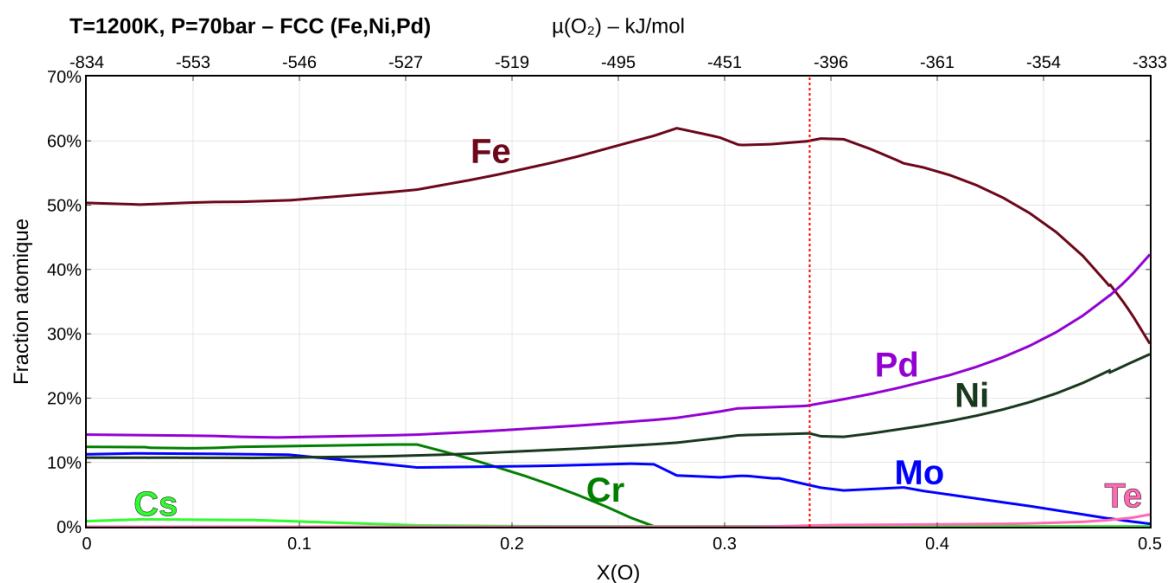


Figure IV-8 Fractions atomiques des éléments constitutifs de la phase FCC (Fe,Ni,Pd) en fonction de la fraction atomique en oxygène à une température de 1200 K et une pression de 70 bar, pour l'inventaire MA07. Résultats issus de calculs ThermoCalc avec la base de données TAF-ID V20.

La phase A15 prédite dans ce premier domaine est composée d'environ 50 at% de molybdène, 35 at% de fer, 10 at% de chrome et 5 at% de nickel. Sa fraction molaire reste inférieure à 5% pour des valeurs de $X(O) \leq 0,1$, elle disparaît à des fractions en oxygènes plus élevées (Figure IV-7).

Toutefois, il faut noter que cette phase est décrite dans la base TAF-ID à l'aide d'un modèle de sous-réseaux de type $(Al, Cr, Fe, Mo, Nb, Si)_3(Al, Cr, Mo, Si)$, optimisé principalement à partir des systèmes binaires Al-Mo, Cr-Si, Mo-Si et du système ternaire Cr-Fe-Si, qui sont éloignés des systèmes considérés dans cette étude.

Lorsque la teneur en oxygène augmente progressivement, le baryum présent dans la phase liquide, en association avec le césium et le tellure, s'oxyde en premier (Figure IV-9), conduisant à la formation de BaO, puis à celle du molybdate Ba_3MoO_6 . Cette évolution s'accompagne d'une incorporation progressive de l'oxygène et du molybdène dans la phase liquide, en lien avec la disparition du baryum de celle-ci (Figure IV-9) et de la diminution de la fraction molaire de la phase A15 riche en Mo. Enfin, à partir d'une fraction $X(O)$ d'environ 0,1, le molybdène initialement présent dans la phase FCC (Figure IV-8) diminue légèrement et est progressivement incorporé dans la phase liquide (Figure IV-9).

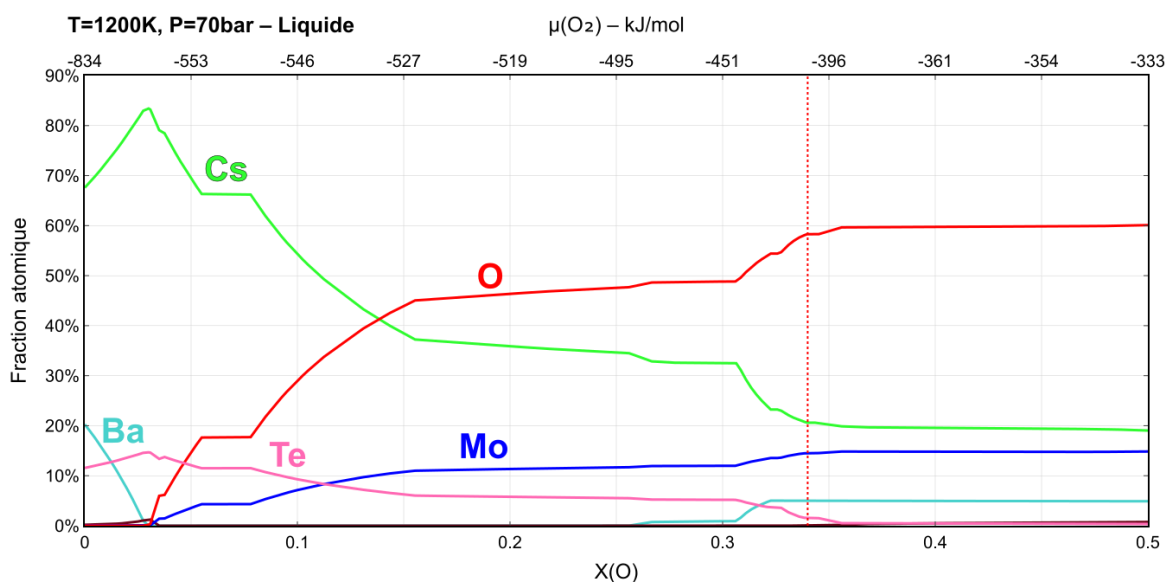


Figure IV-9 Fractions atomiques des éléments constitutifs de la phase Liquide (Cs, O, Mo, Ba, Te) en fonction de la fraction atomique en oxygène à une température de 1200 K et une pression de 70 bar, pour l'inventaire MA07. Résultats issus de calculs ThermoCalc avec la base de données TAF-ID V20.

Le passage au domaine intermédiaire se caractérise par l'oxydation du chrome présent dans la phase FCC aux faibles teneurs en oxygène, conduisant à l'apparition de l'oxyde Cr_2O_3 . Cette phase atteint une fraction molaire maximale d'environ 20% pour une fraction $X(O)$ proche de 0,28, correspondant à l'épuisement du chrome dans la phase FCC (Figure IV-8).

Dans ce domaine, la composition de la phase liquide se stabilise, avec en moyenne environ 34 at% de Cs, 48 at% de O, 12 at% de Mo, 6 at% de Te et moins de 1 at% de Ba (Figure IV-9). Par ailleurs, une transformation du molybdate Ba_3MoO_6 en une phase de type pérovskite $BaMoO_3$ est observée et s'accompagne d'une légère diminution de la teneur en molybdène de la phase FCC (Figure IV-8).

Dans le troisième domaine, l'augmentation de la fraction atomique en oxygène conduit à la formation croissante de phase spinelle, en parallèle de la disparition de l'oxyde Cr_2O_3 . La phase spinelle stable aux plus basses teneurs en oxygène présente une stœchiométrie FeCr_2O_4 (Figure IV-10). La disparition de la phase Cr_2O_3 coïncide avec le piégeage de la totalité du chrome dans la phase spinelle. L'augmentation de la quantité de la phase spinelle avec l'augmentation de $X(\text{O})$ résulte alors exclusivement de la captation progressive du fer depuis la phase FCC. L'appauvrissement en chrome de la phase spinelle observé à forte teneur en oxygène résulte ainsi d'un effet de dilution lié à l'augmentation de la fraction molaire de la phase, et non d'une redistribution du chrome (Figure IV-10).

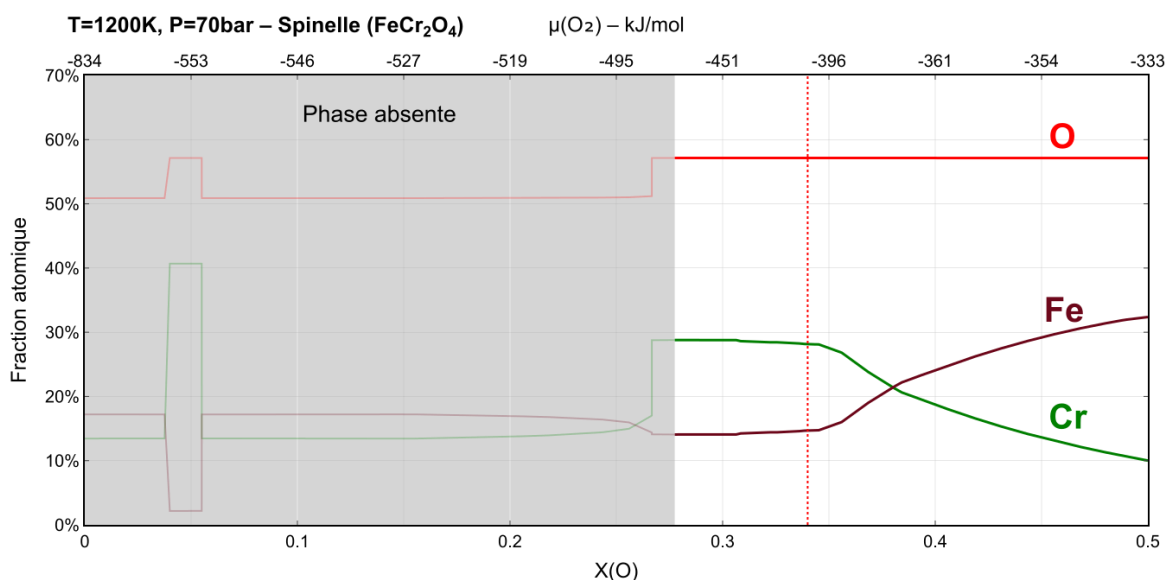


Figure IV-10 Fractions atomiques des éléments constitutifs de la phase Spinelle (FeCr_2O_4) en fonction de la fraction atomique en oxygène à une température de 1200 K et une pression de 70 bar, pour l'inventaire MA07. Résultats issus de calculs ThermoCalc avec la base de données TAF-ID V20.

Dans ce dernier domaine, la composition de la phase liquide évolue puis se stabilise aux plus fortes teneurs en oxygène avec des fractions atomiques moyennes d'environ 19 at% de Cs, 60 at% d'O, 15 at% de Mo et 5 at% de Ba (Figure IV-9). Le baryum et le molybdène sont alors incorporés dans la phase liquide à partir de la déstabilisation de la phase pérovskite BaMoO_3 , progressivement remplacée par BaMoO_4 .

La phase BaMoO_4 décroît ensuite au profit de l'apparition de MoO_2 , traduisant une redistribution du molybdène, issu principalement des phases FCC (Figure IV-8) et BaMoO_4 , vers cette phase oxydée. En parallèle, le tellure disparaît de la phase liquide et s'associe au fer et au nickel issus de la phase FCC pour former une phase ternaire de type τ . Cette phase τ s'enrichit préférentiellement en nickel (Figure IV-11), le fer étant majoritairement capté par la formation de la phase spinelle. Pour une valeur $X(\text{O})$ supérieure à 0,48, la phase τ n'est plus stable, le nickel et le tellure migrent dans la phase FCC (Figure IV-8), et le fer dans le spinelle.

La comparaison avec les résultats des examens post-irradiatoires indique que le domaine intermédiaire apparaît comme le plus représentatif des observations expérimentales. En particulier, la présence d'oxyde de chrome est cohérente avec les analyses, tandis que la phase spinelle FeCr_2O_4 , ainsi que plus généralement les associations Fe-Cr-O, n'ont pas été observées à l'interface des deux échantillons.

La phase liquide prédite par le calcul dans le domaine intermédiaire est également en accord avec la composition mesurée pour la phase amorphe à l'interface pastille-gaine (cf. Tableau III-26), en considérant que le baryum, majoritairement présent sous forme de l'isotope ^{137}Ba dans la phase amorphe (cf. Figure III-71), était initialement sous forme de césium durant l'irradiation.

Par ailleurs, la phase métallique Fe-Pd-Ni compatible avec une structure FCC observée expérimentalement ne contient ni chrome ni molybdène. Toutefois, en considérant uniquement la composition relative en fer, nickel et palladium dans le domaine intermédiaire, pour des valeurs de $X(\text{O})$ comprises entre 0,16 et 0,30, le calcul prédit respectivement environ 67%, 14% et 19%. Cette composition relative est compatible avec les mesures EDS réalisées sur les lames ROG de l'échantillon MA07 (Figure III 69 (c) et (d)).

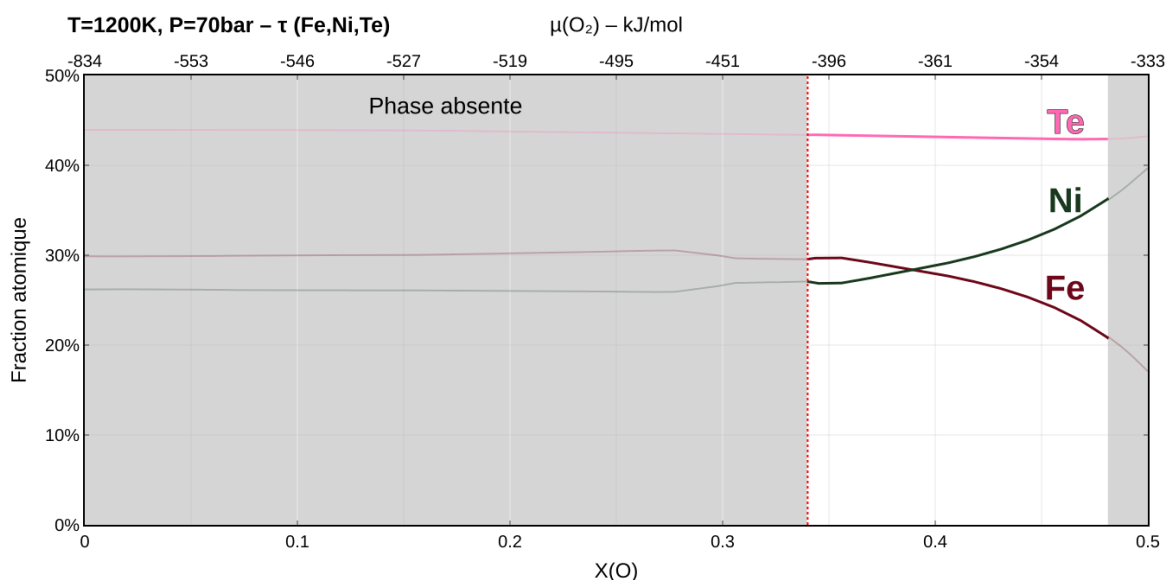


Figure IV-11 Fractions atomiques des éléments constitutifs de la phase τ (Fe, Ni, Te) en fonction de la fraction atomique en oxygène à une température de 1200 K et une pression de 70 bar, pour l'inventaire MA07. Résultats issus de calculs ThermoCalc avec la base de données TAF-ID V20.

IV.2.3. Condition 2 : MA07 - $T = 1000\text{ K}$ et $P = 70\text{ bar}$

La Figure IV-12 présente les fractions molaires des phases à l'équilibre obtenues pour la condition 2 ($T = 1000\text{ K}$, $P = 70\text{ bar}$, inventaire MA07). Trois domaines distincts, analogues à ceux observés à 1200 K, sont retrouvés. Les phases cristallines prédites sont globalement identiques, à l'exception de l'apparition de quelques nouvelles phases dans les ensembles ROG et JOG.

Du côté de la ROG, la phase Laves de type C14 ($P6_3/mmc$) remplace la phase A15, et une phase β_2 ($P4/nmm$) [147], [155] apparaît. Du côté du JOG, deux nouvelles phases sont stabilisées : le molybdate de césium $\beta\text{-Cs}_2\text{MoO}_4$ ($P6_3/mmc$) [156], [157] et le molybdate mixte $\text{Cs}_2\text{BaMo}_2\text{O}_8$ ($R\bar{3}m$) [158]. Cette dernière remplace la phase BaMoO_4 dans son domaine d'existence en fraction $X(\text{O})$.

L'évolution de la composition chimique des phases FCC, liquide et Laves, en fonction de la fraction atomique en oxygène, est examinée à partir de la Figure IV-13, de la Figure IV-15 et de la Figure IV-14.

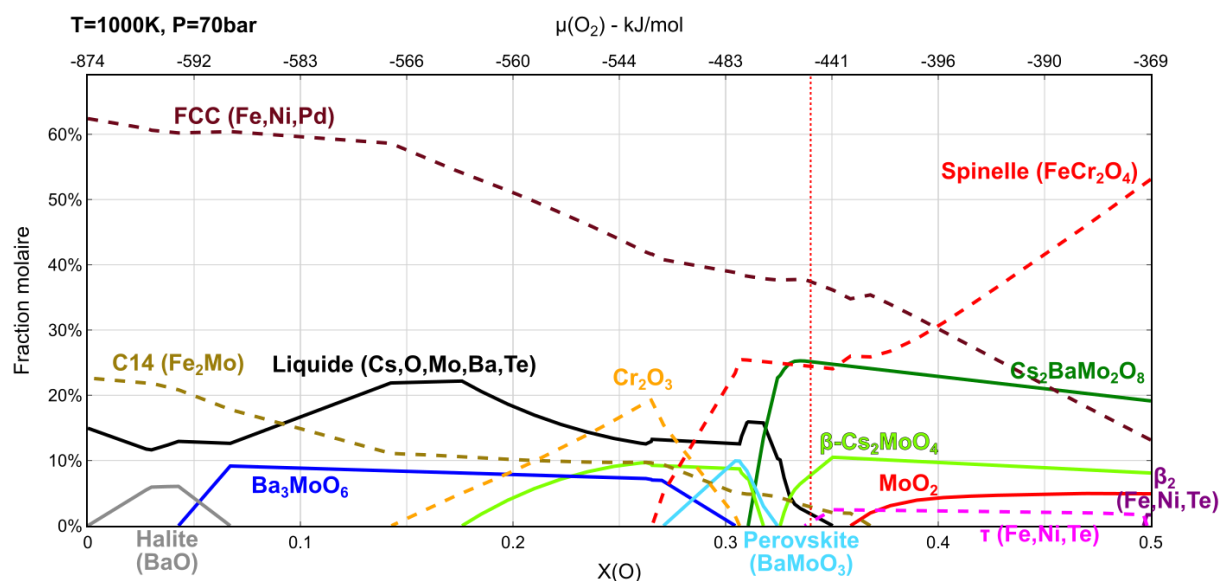


Figure IV-12 Fractions molaires des phases à l'équilibre en fonction de la fraction atomique en oxygène à une température de 1000 K et une pression de 70 bar, pour l'inventaire MA07. Résultats issus de calculs ThermoCalc avec la base de données TAF-ID V20.

Dans le domaine métallique, la phase FCC demeure prédominante, mais sa fraction molaire est inférieure d'environ 20% à celle prédite à 1200 K, cette diminution étant compensée par une fraction plus importante de la phase de Laves au détriment de la phase A15. La phase FCC est constituée des mêmes éléments qu'à 1200 K, à l'exception du césium, qui n'est plus présent. Les teneurs élémentaires diffèrent légèrement, avec une fraction atomique en fer plus faible de l'ordre de 2 à 3 at%, compensée par une augmentation de la teneur en palladium par rapport au nickel et au chrome. La fraction atomique de molybdène est également réduite d'environ un facteur deux par rapport à celle observée à 1200 K (Figure IV-13).

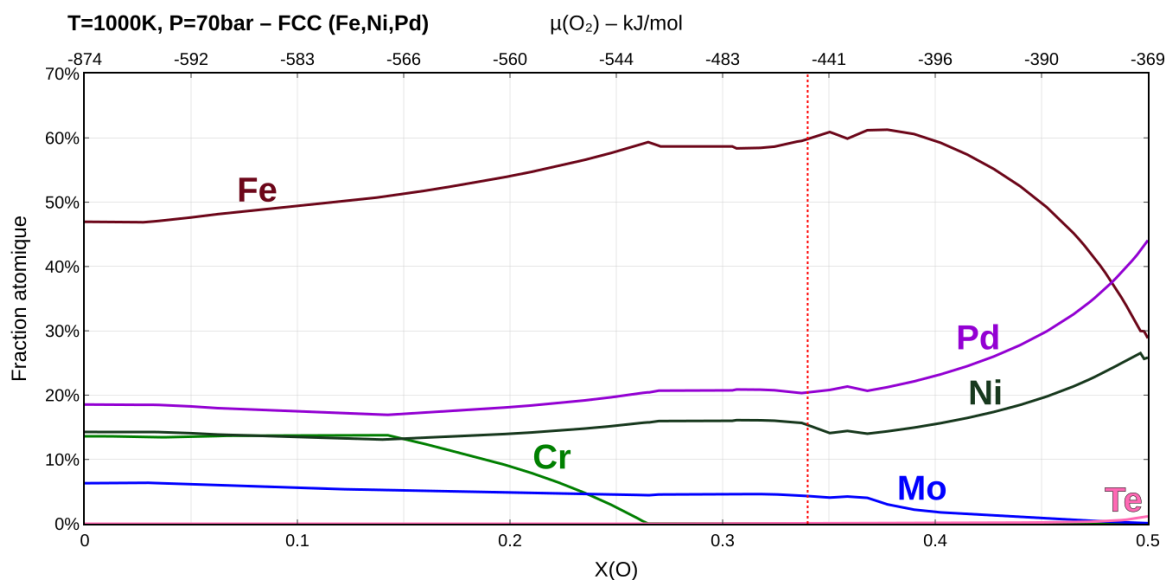


Figure IV-13 Fractions atomiques des éléments constitutifs de la phase FCC (Fe, Ni, Pd) en fonction de la fraction atomique en oxygène à une température de 1000 K et une pression de 70 bar, pour l'inventaire MA07. Résultats issus de calculs ThermoCalc avec la base de données TAF-ID V20.

Les profils en fer, molybdène et chrome (Figure IV-14) dans la phase C14 montrent que le chrome et le fer occupent les mêmes sites, avec une stœchiométrie de type $(\text{Fe,Cr})_2\text{Mo}$ dans le domaine métallique. Lors de la transition vers le domaine intermédiaire, qui apparaît à un $X(\text{O})$ d'environ 0,14 ($\mu\text{O}_2 \approx -566 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), soit plus faible que pour 1200 K ($X(\text{O}) = 0,16$ et $\mu\text{O}_2 \approx -527 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), la croissance de Cr_2O_3 consomme simultanément le chrome présent dans les phases FCC et Laves. La phase C14 devient binaire avec une stœchiométrie Fe_2Mo .

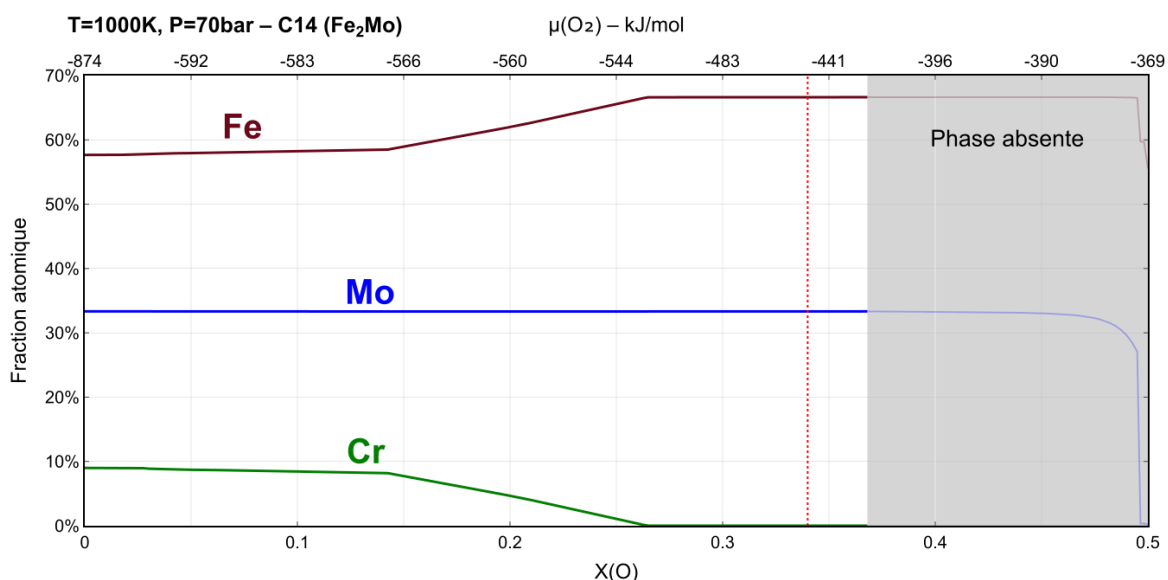


Figure IV-14 Fractions atomiques des éléments constitutifs de la phase Laves C14 (Fe_2Mo) en fonction de la teneur atomique en oxygène à une température de 1000 K et une pression de 70 bar, pour l'inventaire MA07. Résultats issus de calculs ThermoCalc avec la base de données TAF-ID V20.

Dans ce domaine intermédiaire, la phase liquide présente une concentration en oxygène légèrement plus faible qu'à 1200 K (Figure IV-15). Sa composition moyenne est alors d'environ 39 at% de Cs, 42 at% d'O, 10 at% de Mo et 8 at% de Te. La fraction molaire de la

phase liquide diminue à partir d'une fraction $X(O)$ d'environ 0,18, en lien avec la formation du molybdate de césium $\beta\text{-Cs}_2\text{MoO}_4$, phase qui n'était pas stable à 1200 K (Figure IV-12).

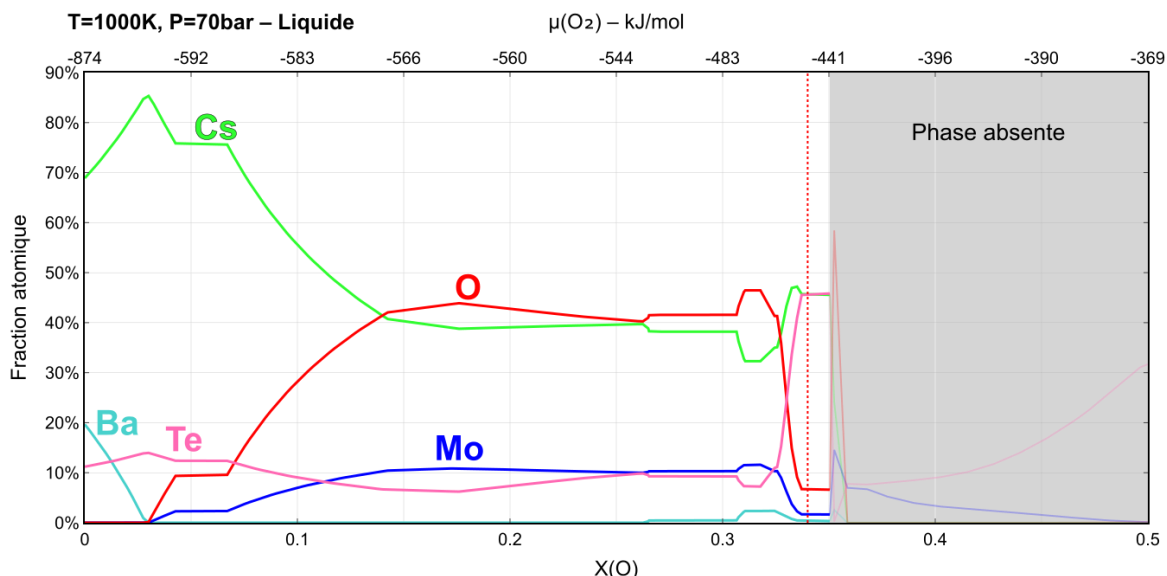


Figure IV-15 Fractions atomiques des éléments constitutifs de la phase Liquide (Cs, O, Mo, Ba, Te) en fonction de la teneur atomique en oxygène à une température de 1000 K et une pression de 70 bar, pour l'inventaire MA07. Résultats issus de calculs ThermoCalc avec la base de données TAF-ID V20.

Dans le dernier domaine, l'apparition de la phase spinelle s'accompagne de la consommation du fer provenant à la fois de la phase FCC et de la phase de Laves. Cette dernière disparaît avec de l'apparition de MoO_2 . Par ailleurs, les phases $\beta\text{-Cs}_2\text{MoO}_4$ et la pérovskite BaMoO_3 sont remplacées par le molybdate mixte $\text{Cs}_2\text{BaMo}_2\text{O}_8$ (Figure IV-12).

Lorsque la fraction molaire de la phase liquide décroît jusqu'à sa disparition, sa composition évolue fortement, avec un appauvrissement préalable en molybdène et en oxygène. Le liquide devient alors transitoirement riche en césium et en tellure, dans un rapport de 1:1 (Figure IV-15), avant de disparaître complètement au profit de la réapparition de la phase $\beta\text{-Cs}_2\text{MoO}_4$ (Figure IV-12).

Pour une valeur de $X(O)$ d'environ 0,49 sur la Figure IV-12, la phase τ est remplacée par la phase β_2 ($P2_1/m$).

Le domaine intermédiaire apparaît une nouvelle fois comme celui qui présente le plus de similarité avec les observations expérimentale. La composition de la phase liquide prédite par le calcul reste en accord avec les résultats des examens, bien que la phase $\beta\text{-Cs}_2\text{MoO}_4$ n'ait pas été identifiée expérimentalement. De même, la phase de Laves n'a pas été observée et sa description thermodynamique ne prend pas en compte l'incorporation du nickel, ce qui souligne l'intérêt de prendre en compte le système ternaire Fe-Mo-Ni.

Dans ce domaine, la composition relative en fer, nickel et palladium de la phase FCC est respectivement d'environ 61%, 22% et 17%. Ces valeurs sont proches de la composition moyenne mesurée pour la lame ROG-gaine de l'échantillon MA07 (cf. Tableau III-21).

IV.2.4. Condition 3 - MA07 - T = 800 K et P = 70 bar

La Figure IV-16 présente l'évolution des fractions molaires des phases en fonction de la fraction atomique en oxygène pour la condition 3 (T = 800 K, P = 70 bar). On observe que l'équilibre thermodynamique devient plus complexe lorsque la température diminue, avec l'apparition de nouvelles phases. Du côté de la ROG, une phase Cs_4CrO_4 ainsi qu'une phase métallique de structure BCC sont prédites. Du côté du JOG, trois nouvelles phases riches en tellure sont stabilisées : Cs_2Te ($\text{P2}_1\text{2}_1\text{2}_1$) [159], [160], Cs_5Te_3 (C2/m) [159], [160] et Mo_3Te_4 ($\text{R}\bar{3}$) [161]. Pour finir, le composé Cs_2MoO_4 existe sous sa forme allotropique α (Pnma) [157], [159] à 800 K. L'évolution de composition en fonction de la fraction en oxygène est présentée pour la phase FCC sur la Figure IV-17 et pour la phase Liquide sur la Figure IV-18.

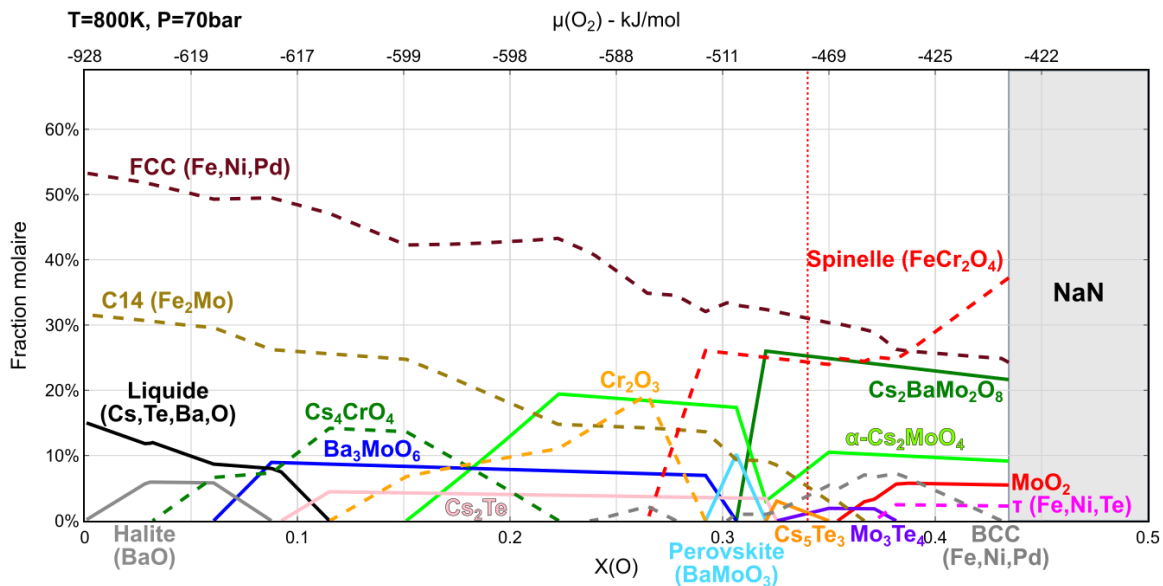


Figure IV-16 Fractions molaires des phases à l'équilibre en fonction de la teneur atomique en oxygène à une température de 800 K et une pression de 70 bar, pour l'inventaire MA07. Résultats issus de calculs ThermoCalc avec la base de données TAF-ID V20.

À 800 K, le domaine métallique est fortement restreint. L'oxydation du chrome débute aux faibles fractions atomiques en oxygène, avec l'apparition de la phase Cs_4CrO_4 pour une valeur $X(\text{O})$ d'environ 0,03. Dans ce premier domaine, et comparativement aux températures de 1000 et 1200 K, la phase FCC s'appauvrit encore en fer au profit du palladium. Le molybdène n'est présent qu'en très faible proportion dans cette phase (≈ 2 at%), ce qui s'explique par une fraction molaire plus importante de phase de Laves à 800 K qu'à 1000 K.

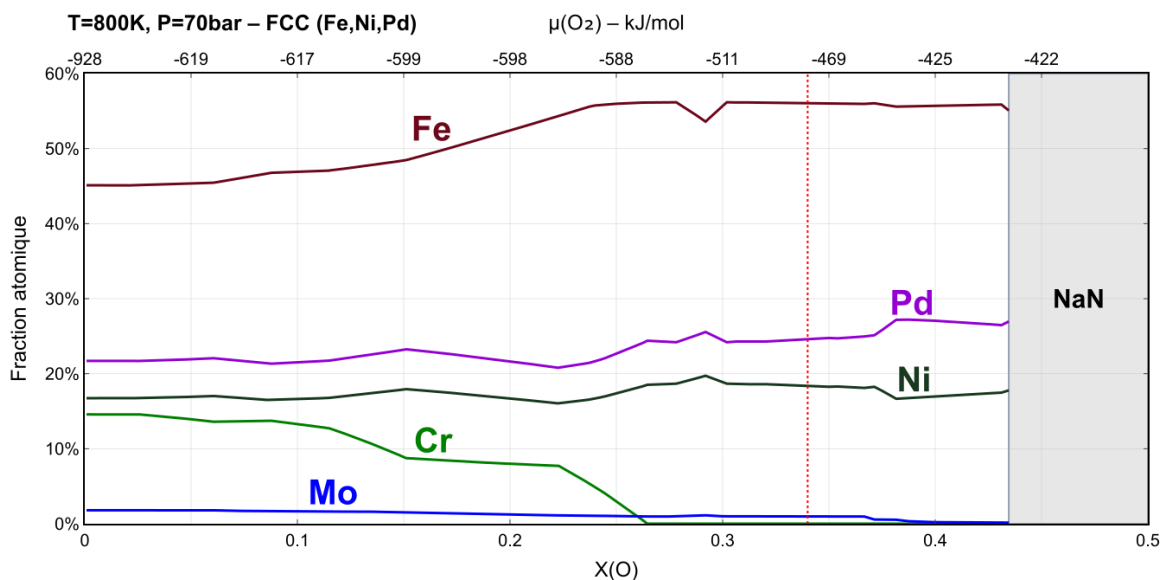


Figure IV-17 Fractions atomiques des éléments constitutifs de la phase FCC (Fe, Ni, Pd) en fonction de la teneur atomique en oxygène à une température de 800 K et une pression de 70 bar, pour l'inventaire MA07. Résultats issus de calculs ThermoCalc avec la base de données TAF-ID V20.

La phase liquide présente un domaine de stabilité plus restreint. Dans le domaine métallique, les profils de composition en césium, tellure et baryum sont similaires à ceux observés aux températures plus élevées. En revanche, lors du passage au domaine intermédiaire, le molybdène ne migre plus vers la phase liquide, tandis que la teneur en oxygène de celle-ci reste inférieure à 2 at%. La fraction molaire de la phase liquide diminue alors au profit des phases Cs_4CrO_4 et Cs_2Te , dont les quantités maximales coïncident avec la disparition du liquide. L'oxydation du chrome issu des phases FCC et de Laves se poursuit néanmoins avec l'apparition de Cr_2O_3 .

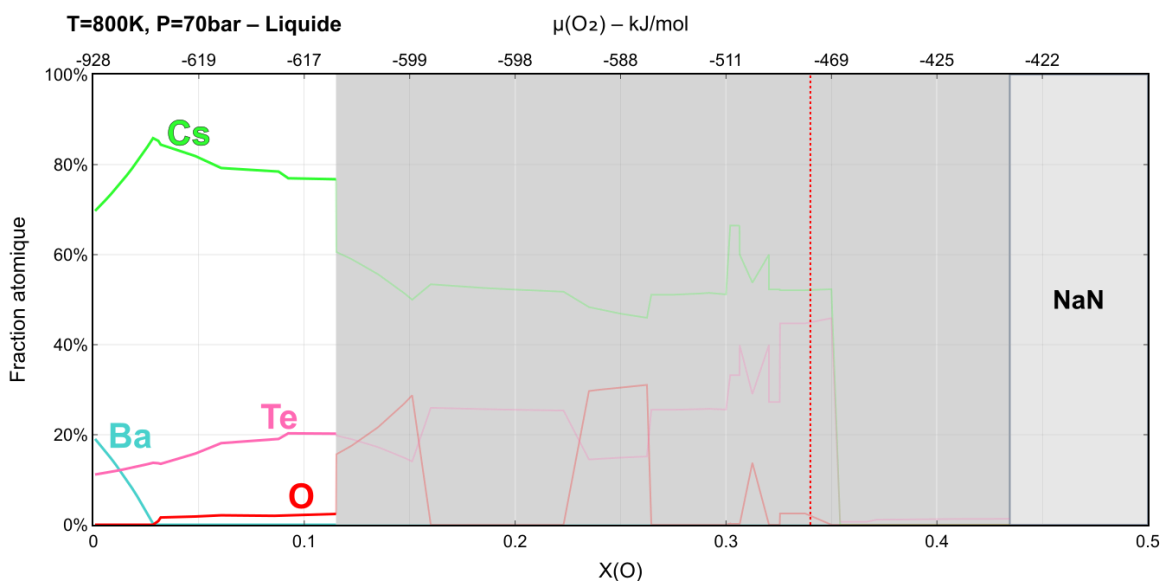


Figure IV-18 Fractions atomiques des éléments constitutifs de la phase Liquide (Cs, O, Mo, Ba, Te) en fonction de la teneur atomique en oxygène à une température de 800 K et une pression de 70 bar, pour l'inventaire MA07. Résultats issus de calculs ThermoCalc avec la base de données TAF-ID V20.

Dans le domaine intermédiaire, une phase métallique de structure BCC, de stœchiométrie approximative $\text{Fe}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}$, apparaît à partir de la phase FCC. Cette phase diminue ensuite jusqu'à disparaître lors du passage au dernier domaine, en lien avec la croissance de la phase spinelle. Toutefois, la phase BCC réapparaît pour une valeur $X(\text{O})$ d'environ 0,30, en coïncidence avec la diminution de la quantité de la phase de Laves. Le molybdène libéré est piégé par les phases molybdates ($\text{Cs}_2\text{BaMo}_2\text{O}_8$ et $\alpha\text{-Cs}_2\text{MoO}_4$) et Mo_3Te_4 aux teneurs en oxygène les plus élevées.

Par ailleurs, la phase Cs_2Te est remplacée par la phase Cs_5Te_3 , laquelle décroît ensuite au profit des phases $\alpha\text{-Cs}_2\text{MoO}_4$ et Mo_3Te_4 . Enfin, la phase Mo_3Te_4 disparaît à son tour au profit de l'apparition de la phase τ et de l'oxyde MoO_2 .

Selon les observations microsonde, une composition Cs_2Te a pu être détectée localement, ce qui pourrait correspondre à la phase prédite, bien qu'aucune confirmation cristallographique n'ait pu être obtenue. Cela suggère que des températures locales proches de 800 K pourraient être atteintes.

IV.2.5. Condition 4 - MA07 - $T = 289 \text{ K}$ et $P = 1 \text{ bar}$

La Figure IV-19 présente l'évolution des fractions molaires des phases en fonction de la fraction atomique en oxygène pour la condition 4 ($T = 298 \text{ K}$, $P = 1 \text{ bar}$), relatif aux EPI. À cette température, l'équilibre thermodynamique devient sensiblement plus complexe et la lecture de la figure s'avère moins directe que pour les températures plus élevées.

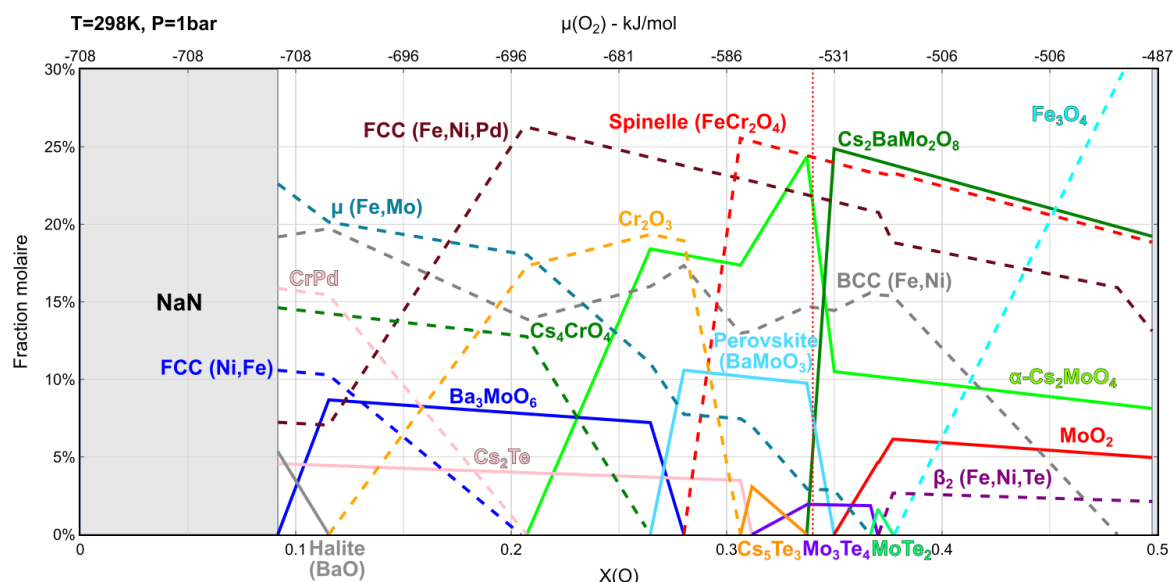


Figure IV-19 Fractions molaires des phases à l'équilibre en fonction de la teneur atomique en oxygène à une température de 298 K et une pression de 1 bar, pour l'inventaire MA07. Résultats issus de calculs ThermoCalc avec la base de données TAF-ID V20.

Aux basses teneurs en oxygène, du côté de la ROG, deux phases FCC sont prédites. La première correspond à la phase FCC observée aux températures élevées, dont l'évolution de la composition est détaillée sur la Figure IV-20, sa composition évolue toutefois beaucoup moins qu'aux hautes températures, avec des teneurs relativement plus élevées en palladium

et en nickel. La seconde phase FCC, de composition binaire $\text{Ni}_{0,56}\text{Fe}_{0,43}$, présente une fraction molaire qui diminue progressivement avec l'augmentation de la teneur en oxygène au profit de la phase FCC (Fe, Ni, Pd) majoritaire.

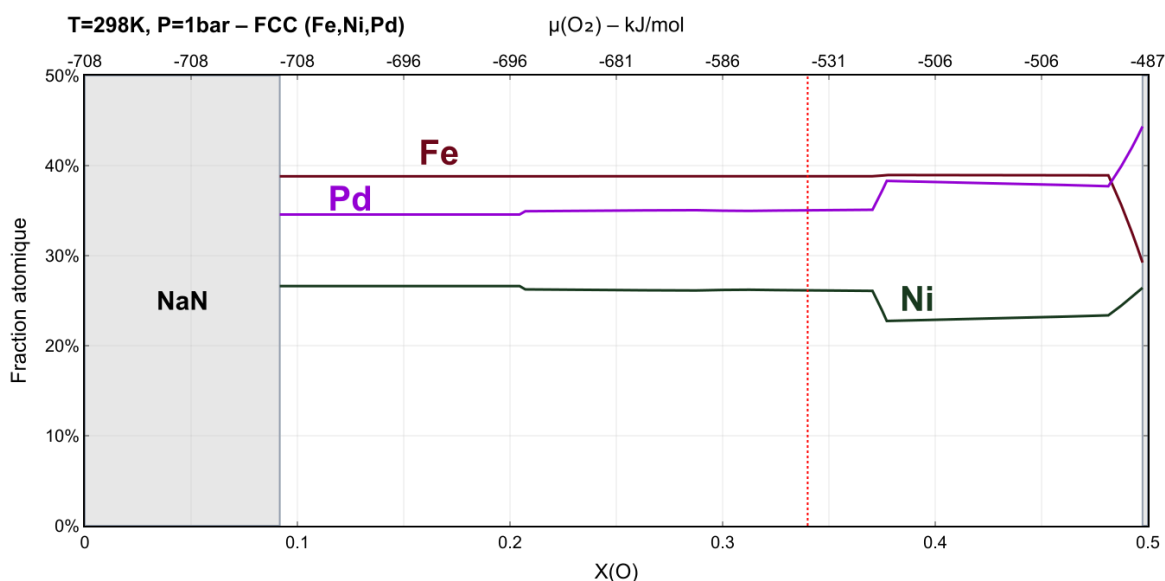


Figure IV-20 Fractions atomiques des éléments constitutifs de la phase FCC (Fe,Ni,Pd) en fonction de la teneur atomique en oxygène à une température de 298 K et une pression de 1 bar, pour l'inventaire MA07. Résultats issus de calculs ThermoCalc avec la base de données TAF-ID V20.

Une phase métallique BCC, de composition proche de $\text{Fe}_{0,99}\text{Ni}_{0,01}$, est également stabilisée sur un large domaine de fraction atomique en oxygène. L'apparition de la phase spinelle ainsi que de l'oxyde Fe_3O_4 ($\text{Fm}\bar{3}\text{m}$) résulte de l'oxydation du fer initialement contenu dans cette phase BCC.

Parmi les phases de ROG, une phase CrPd (I4/mmm) [162] apparaît dans le domaine métallique, puis décroît au profit de l'oxyde de chrome Cr_2O_3 et de la phase FCC (Fe,Ni,Pd). Une phase μ ($\text{P6}_3\text{mmc}$) [163], de composition $\text{Fe}_{0,54}\text{Mo}_{0,46}$, est également prédite, avec une fraction molaire maximale pour une valeur X(O) d'environ 0,09. Cette phase décroît ensuite au profit de la phase Ba_3MoO_6 et de la phase BCC, puis de la phase FCC.

À plus forte fraction atomique en oxygène, la phase μ s'épuise progressivement avec l'apparition successive de différentes phases molybdates, de l'oxyde de molybdène MoO_2 et de tellures de molybdène. Elle disparaît avec l'apparition de la phase MoTe_2 ($\text{P6}_3\text{mmc}$), qui constitue une phase intermédiaire transitoire entre Mo_3Te_4 et la phase β_2 . Cette dernière remplace ainsi la phase τ , stabilisée à plus haute température.

IV.3. Discussion des résultats

Pour l'inventaire expérimental MA07, la fraction atomique en oxygène mesurée par microsonde atteint $X(\text{O}) = 0,34$. Or, selon les prédictions CALPHAD, une telle teneur devrait conduire à la formation d'une phase spinelle FeCr_2O_4 stable dans ce domaine de composition. Cette phase n'est cependant pas observée expérimentalement et, plus généralement, aucune

association Fe-Cr-O n'a pu être mise en évidence lors des examens. En revanche, la présence de la phase Cr_2O_3 à l'interface, sous la forme d'une association Cr-O, est très probable, bien qu'aucune confirmation cristallographique définitive n'ait pu être obtenue. Les calculs prédisent la stabilité de cette phase pour des teneurs en oxygène plus faibles, comprises entre $X(\text{O}) \approx 0,12$ et $X(\text{O}) \approx 0,31$.

Les équilibres de phases calculés pour les conditions de température et de pression prévalant lors des EPI (condition 4 : $T = 298 \text{ K}$ et $P = 1 \text{ bar}$) s'écartent notablement des observations expérimentales. Ce décalage pourrait s'expliquer par un refroidissement rapide de l'aiguille en fin d'irradiation, ne permettant pas l'atteinte de l'équilibre thermodynamique à température ambiante.

Concernant les phases impliquant le césium, le molybdate de césium, dont la température de fusion est voisine de $1220 \pm 10 \text{ K}$ [157], est effectivement prédit par les calculs thermochimiques à 1000, 800 et 298 K, mais n'a pas été identifié lors des examens réalisés sur les tronçons MA04 et MA07. En revanche, la composition de la phase liquide calculée à 1000 K, et plus encore à 1200 K, est proche de celle de la phase amorphe Cs-Ba-Mo-O observée expérimentalement. Cette concordance suggère qu'en fonctionnement, la phase présente était principalement une phase liquide Cs-Mo-O, le baryum observé résultant de la décroissance β^- post-irradiation et à froid des isotopes à vie longue du césium (^{137}Cs et ^{134}Cs). Ce scénario est cohérent avec le fait que le baryum détecté dans cette phase amorphe soit majoritairement constitué des isotopes ^{137}Ba et ^{134}Ba (fils respectifs des noyaux ^{137}Cs et ^{134}Cs), tandis que les isotopes du baryum ^{136}Ba et ^{138}Ba , résultant de la décroissance des isotopes à vie courte du césium (^{136}Cs et ^{138}Cs), sont quasi absents dans les analyses au SIMS dans cette matrice amorphe Cs-Ba-Mo-O (cf. Figure III-71).

Les calculs prédisent également une phase de structure FCC pouvant solubiliser les éléments Fe, Pd, Ni, Cr et Mo. Les éléments Fe, Pd et Ni sont majoritaires dans cette phase à toutes les températures et quelle que soit la teneur en oxygène. Comme attendu, l'augmentation du potentiel d'oxygène se traduit par une oxydation préférentielle du chrome, qui disparaît de la phase FCC aux fortes teneurs en oxygène (par exemple pour $X(\text{O}) > 0,27$ à 1000 K). Il faut noter aussi que la teneur en Mo dans la FCC a tendance à diminuer avec la diminution de la température, ce qui pourrait expliquer en partie le fait que la présence simultanée des éléments Fe-Mo-Ni-Pd n'ait pas été observée au profit des associations ternaires Fe-Mo-Ni et Fe-Pd-Ni révélées par les examens. Les concentrations relatives calculées des éléments Fe, Pd, Ni sont en bonne corrélation avec les observations expérimentales de l'association Fe-Pd-Ni. Les mesures EDS réalisées à proximité du combustible, où la température est la plus élevée, montrent des compositions plus riches en fer, proches de celles calculées à 1200 K. À l'inverse, à proximité de la gaine, où la température est plus basse, les compositions mesurées sont plus riches en palladium, en accord avec les prédictions à 800 K. Toutefois, les examens révèlent que l'appauvrissement en fer de l'association Fe-Pd-Ni à proximité de la gaine est corrélé à la présence simultanée de phases riches en Fe-Mo-Ni dans cette région. Une tendance similaire apparaît dans les calculs, où cet appauvrissement est associé dans ce cas à la formation d'une phase de Laves $(\text{Fe,Cr})_2\text{Mo}$. Néanmoins, il faut noter que la base de données thermodynamique n'intègre pas le système ternaire Fe-Mo-Ni. Il en résulte que la solubilité calculée du Mo dans la solution FCC est incertaine et que les calculs ne prennent pas en compte les nombreuses phases

intermétalliques (δ , μ , R, P, σ) susceptibles de se former par association de ces 3 éléments [164]. De plus, les phases de type Laves, tout comme la phase A15, ne sont pas compatibles avec les motifs de diffraction électronique observés pour le grain Fe-Mo-Ni (cf. Figure III-70). L'ajout des ternaires Fe-Mo-Ni et Fe-Pd-Ni à la base de données thermodynamique apparaît donc incontournable pour calculer de manière plus représentative les équilibres et la composition des phases métalliques dans le JOG et la ROG.

IV.4. Conclusion du chapitre

Ce 4^e chapitre a permis d'illustrer l'intérêt de l'approche thermochimique, fondée sur la méthode CALPHAD et sur le couplage avec la base de données TAF-ID, pour la modélisation des matériaux présents à l'interface pastille-gaine. Cette approche fournit une description détaillée des quantités et des compositions des phases susceptibles de s'y former, ouvrant ainsi des perspectives d'amélioration d'autres modules implémentés dans GERMINAL, notamment ceux relatifs au transfert de chaleur à travers le jeu, qui devront mieux prendre en compte la nature hétérogène et multiphasée des matériaux de JOG et de ROG dans l'évaluation de la conductivité thermique.

La représentativité des calculs thermochimiques dépend à la fois de la qualité des descriptions thermodynamiques des systèmes chimiques présents dans la base, mais aussi du choix des données d'entrée utilisées lors des calculs. En particulier, il a pu être montré qu'il existe des écarts significatifs entre les inventaires en produits de fission prédits par le schéma avancé de GERMINAL et ceux issus des examens post-irradiatoires. Pour cette raison, la comparaison entre les équilibres de phases calculées et les phases observées expérimentalement a été réalisée à l'aide de calculs thermochimiques autonomes, en utilisant le logiciel Thermo-Calc couplé la base de données TAF-ID et une composition chimique d'entrée issue de l'inventaire expérimental.

Cette première analyse a également mis en évidence des écarts entre les phases prédites par le calcul et celles observées, pour des teneurs en oxygène correspondant aux valeurs déterminées expérimentalement. Ces écarts suggèrent une possible surestimation de la teneur en oxygène liée à la méthode de quantification, mais soulignent surtout la forte sensibilité de la nature des phases à la quantité d'oxygène dans le système, celle-ci conditionnant le potentiel chimique du dioxygène à une température donnée.

Dans l'ensemble, les résultats des calculs aux températures comprises entre 800 et 1200 K sont plus en adéquation avec les assemblages de phases effectivement observés expérimentalement, que ceux obtenus à 298 K, température prévalant lors des EPI. Ils suggèrent également un potentiel chimique du dioxygène, $\mu(\text{O}_2)$, du jeu compris entre -500 et -600 kJ.mol⁻¹, en particulier au regard du domaine d'homogénéité de l'oxyde de chrome et de la composition de la phase liquide prédite.

Les écarts observés entre les assemblages de phases prédits par les calculs thermochimiques et ceux identifiés expérimentalement mettent en évidence la nécessité d'enrichir la base de données thermodynamiques TAF-ID. En particulier, l'intégration de nouveaux systèmes chimiques, en priorité les systèmes ternaires Fe-Mo-Ni et Fe-Pd-Ni,

apparaît comme un levier essentiel pour améliorer la représentativité du schéma avancé du JOG et du modèle envisagé pour la ROG.

En complément des calculs réalisés en fonction de la teneur en oxygène, il serait pertinent d'étudier les équilibres de phases en fonction de la température pour des fractions d'oxygène fixées, notamment à $X(O) = 0,34$, correspondant à la valeur mesurée par microsonde, ainsi qu'à une valeur plus faible, de l'ordre de 0,25, plus représentative des phases observées au cours des EPI.

Une limite des calculs présentés dans ce chapitre réside dans l'hypothèse d'une composition chimique unique, représentative de l'inventaire moyen dans le jeu en fin d'irradiation. Une telle approche ne permet pas de décrire la variabilité azimutale de la composition ni les évolutions temporelles des compositions au cours de l'irradiation, conditionnées par les cinétiques des phénomènes associés à la migration des espèces volatiles vers le jeu pastille-gaine. De ce fait, une validation plus approfondie des descriptions thermochimiques nécessitera la poursuite de l'étude par des calculs réalisés en mode intégré dans GERMINAL. Une telle démarche requiert toutefois, en amont, une amélioration de la modélisation de la migration des produits de fission volatils vers le jeu, afin de mieux représenter les inventaires en produits de fission et la quantité d'oxygène disponible pour réagir avec ces produits de fission et avec les éléments constitutifs de l'acier de gainage.

Sur la base des écarts identifiés entre les calculs et les examens post-irradiatoires, des axes complémentaires d'évolution peuvent être envisagés pour améliorer la prédiction des inventaires en produits de fission dans le jeu. Notamment, la révision de la description de la migration des produits de fission vers le jeu, en introduisant une dépendance à la position radiale plutôt qu'un taux de relâchement uniforme sur l'ensemble de la pastille, ainsi que la modélisation des inventaires isotopiques, et non uniquement élémentaires, afin de prendre en compte les effets des décroissances radioactives. Concernant ce dernier point, le modèle actuel de relâchement des gaz de fission, MARGARET [165], ne considère que le relâchement des noyaux stables, notamment ceux du xénon. En revanche, les noyaux instables du xénon, précurseurs des chaînes de décroissance conduisant au césium et au baryum, ne sont pas pris en compte dans la description actuelle du relâchement. L'extension de ce modèle en intégrant ces noyaux instables permettrait d'évaluer si cette contribution est susceptible d'influencer de manière significative les inventaires en césium et en baryum dans le jeu pastille-gaine.

Conclusion générale et perspectives

Cette thèse s'inscrit dans le cadre des études menées sur le comportement des combustibles de la filière des réacteurs à neutrons rapides refroidis au sodium (RNR-Na), et plus particulièrement orientées vers la compréhension des phénomènes physico-chimiques qui se produisent à l'interface pastille-gaine au cours de l'irradiation. La formation du Joint Oxyde-Gaine (JOG) et le développement de la Réaction Oxyde-Gaine (ROG) constituent en effet des enjeux majeurs, le premier influençant directement le transfert de chaleur au travers du jeu et la seconde pouvant entraîner une dégradation de la tenue mécanique de la gaine, première barrière de confinement du combustible. Cependant, les données disponibles dans la littérature relatives à l'interface pastille-gaine reposent sur des examens post-irradiatoires anciens et/ou réalisés dans des conditions d'irradiation souvent peu documentées, ce qui rend difficile la validation des modèles thermochimiques développés dans ce domaine, en particulier le modèle avancé du JOG et le modèle envisagé pour la ROG dans l'outil de calcul scientifique GERMINAL. En effet, ce type de modèle est fondé sur une description thermochimique détaillée de la composition des phases à l'équilibre, ce qui exige de pouvoir disposer de données expérimentales nombreuses et robustes.

Dans ce contexte, les objectifs de la thèse ont été définis selon deux axes complémentaires : l'acquisition de nouvelles données expérimentales sur des combustibles RNR irradiés dans des conditions d'irradiation bien caractérisées, et l'exploitation de ces données dans une approche thermochimique visant à tester l'état actuel du schéma de calcul du JOG ainsi que celui envisagé pour la ROG.

Le premier chapitre du manuscrit a permis de présenter le contexte général de la thèse et de synthétiser les principales informations disponibles dans la littérature sur les caractéristiques et les mécanismes de formation des phases de JOG et de ROG.

Le deuxième chapitre a permis de justifier le choix de l'aiguille RNR-Na irradiée lors de l'expérience NESTOR 3 comme objet du travail de thèse. Cette aiguille a été retenue en raison à la fois de son séjour prolongé en réacteur, ayant conduit à des taux de fission élevés, et des puissances thermiques atteintes, favorables au développement du JOG et de la ROG. De plus, la présence effective de quantités importantes de JOG et de ROG avait pu être mise en évidence par des examens antérieurs sur cette même aiguille.

Dans le cadre de la thèse, deux tronçons ont été sélectionnés sur cette aiguille. Le premier, MA04, est situé au niveau du plan de flux maximal, avec un taux de fission local de 13,6 %FIMA. Le second, MA07, a été prélevé en haut de la colonne fissile, avec un taux de fission local calculé de 11,9 %FIMA, à une cote axiale caractérisée par un pic de ^{137}Cs mesuré par spectrométrie gamma, ce qui en faisait un choix particulièrement pertinent pour l'étude de la migration axiale des produits de fission volatils.

Le troisième chapitre a ensuite été consacré aux travaux réalisés au sein de l'INB LECA-STAR pour la caractérisation multi-échelle de l'interface pastille-gaine des deux tronçons sélectionnés. Afin de mener à bien cette étude, des développements

méthodologiques spécifiques ont été mis en œuvre, tant pour la préparation des échantillons que pour l'exploitation des différentes techniques de microanalyse. L'utilisation d'un solvant organique lors des étapes de polissage a notamment permis de préserver les phases de JOG et d'accéder à un grand nombre de zones d'analyse sur l'ensemble du pourtour des pastilles.

En parallèle, des méthodes de traitement et de quantification des données acquises en microsonde ont été développées, ainsi que des approches dédiées à la gestion des interférences de masses lors des analyses isotopiques par SIMS.

Les résultats obtenus ont mis en évidence une forte hétérogénéité microstructurale et chimique de l'interface pastille-gaine, au sein d'un même échantillon et entre les deux échantillons étudiés. La quantification des cartographies microsonde a permis néanmoins de déterminer les compositions élémentaires globales à l'interface pastille-gaine des deux échantillons, ce qui constitue une base de données quantitative originale sur des combustibles RNR irradiés.

Les résultats montrent un développement plus marqué de la corrosion dans le tronçon MA07, situé en haut de la colonne fissile, en cohérence avec des températures plus élevées au niveau de la paroi interne de la gaine, telles qu'estimées par GERMINAL. Cette corrosion, associée à la formation de la ROG, se caractérise par des phases majoritairement constituées de l'association Fe-Pd-Ni, avec des compatibilités structurales suggérant la coexistence de structures de type $L1_0$ et FCC à l'interface des deux échantillons. La présence de l'oxyde Cr_2O_3 est également probable, traduisant des mécanismes d'oxydation préférentielle du chrome de la gaine.

Un résultat marquant de ce travail concerne l'identification de différentes associations métalliques à l'interface pastille-gaine, en particulier l'association Fe-Mo-Ni clairement différenciée de l'association Fe-Pd-Ni, ainsi que la présence de molybdène métallique à l'interface du tronçon MA04. Ces observations, inédites à notre connaissance pour des combustibles RNR irradiés, suggèrent des mécanismes complexes impliquant à la fois la réduction de molybdates de césium et des équilibres chimiques locaux, et soulignent l'intérêt d'une description thermodynamique intégrée du système quaternaire Fe-Mo-Ni-Pd. La présence de tellure en périphérie des phases issues de la ROG suggère, en cohérence avec le mécanisme CCCT décrit dans la littérature, que cet élément joue un rôle dans la mobilité des éléments de la gaine à travers l'interface.

Concernant le JOG, les résultats montrent une prédominance de l'association Cs-Ba-Mo-O sous forme amorphe, probablement issue du refroidissement rapide d'une phase liquide formée lors de l'irradiation en réacteur. L'absence de phases molybdates cristallines, et notamment de Cs_2MoO_4 , constitue un résultat également important, mettant en évidence la nécessité d'affiner la description de l'interface actuellement adoptée dans GERMINAL, pour mieux modéliser le transfert thermique à travers le jeu. Les analyses isotopiques ont montré des distributions différentes des isotopes du baryum, corrélées aux périodes radioactives d'isotopes du césium, indiquant que le baryum présent à l'interface provient majoritairement de la décroissance de cet élément.

L'ensemble des résultats expérimentaux acquis à l'issue de la thèse constitue ainsi un apport original et structurant pour une base de référence quantitative pour les compositions élémentaires de l'interface, destinée à la validation des inventaires en produits de fission

calculés avec le code GERMINAL. Ils constituent également une base qualitative, en termes de nature des phases et d'associations d'éléments, directement comparable aux résultats issus des calculs thermochimiques du schéma avancé du code.

Le quatrième chapitre a permis d'exploiter ces données expérimentales dans le cadre d'une approche thermochimique fondée sur la méthode CALPHAD, à l'aide de la base de données TAF-ID. La confrontation entre les inventaires expérimentaux en produits de fission et ceux du schéma avancé de GERMINAL a révélé des écarts significatifs, justifiant, dans un premier temps, le recours à des calculs thermochimiques autonomes fondés sur des compositions d'entrée issues des résultats expérimentaux. Les calculs thermochimiques ont mis en évidence le rôle déterminant de l'oxygène dans la nature des assemblages de phases stables. De plus, une meilleure correspondance entre les phases observées lors des examens post-irradiatoires et les résultats des calculs a été observée lorsque que ces calculs sont réalisés aux températures caractéristiques de l'interface en fonctionnement, entre 800 et 1200 K, ce qui suppose un refroidissement en fin d'irradiation suffisamment rapide pour avoir un effet de trempe.

En définitive, cette thèse a permis de caractériser de manière complète et détaillée les matériaux de JOG et de ROG, contribuant ainsi à l'enrichissement des connaissances actuelles sur les phénomènes se développant à l'interface pastille-gaine dans les combustibles RNR-Na irradiés. La confrontation directe entre les caractérisations expérimentales et les calculs thermochimiques a permis de fournir des éléments concrets pour guider l'amélioration des descriptions thermochimiques et des hypothèses retenues pour modéliser la migration des produits de fission.

Il faut cependant noter que les examens réalisés dans le cadre de cette thèse se sont limités à l'étude d'une seule aiguille RNR-Na, caractérisée par des taux de fission locaux nettement supérieurs au seuil de 7% FIMA généralement associé à l'apparition du JOG à l'interface. Ces taux de fission élevés, favorables à la stabilisation des molybdates de césium dans la pastille et à leur migration vers l'interface sous l'effet de l'augmentation du potentiel d'oxygène, ont conduit à l'observation d'un état final dans lequel les phases de JOG et de ROG sont fortement développées, sans toutefois permettre d'accéder aux étapes précoces de leur formation.

Aussi, les résultats de ce travail ouvrent la voie à une extension des investigations sur des aiguilles présentant des caractéristiques de fabrication et de puissance thermique comparables, mais irradiées à des taux de fission plus faibles. Une telle approche permettrait de comparer les assemblages de phases observés et d'améliorer la compréhension des mécanismes à l'origine de leur formation.

Par ailleurs, la contrainte de temps inhérente à la réalisation d'une thèse a nécessairement limité le degré d'optimisation des méthodologies de caractérisation, un équilibre devant être trouvé entre le temps consacré au développement de nouveaux protocoles adaptés à la caractérisation de l'interface pastille-gaine et le temps dédié à l'acquisition des données expérimentales. A la suite de ce travail, il apparaît indispensable de poursuivre les efforts engagés dans ce sens, en particulier pour la quantification des cartographies microsonde. Dans ce but, plusieurs pistes d'amélioration peuvent être envisagées : (i) l'augmentation des temps de comptage lors des cartographies EPMA, pouvant être compensée par une restriction de l'échantillonnage spatial afin de maîtriser la durée totale

des acquisitions ; (ii) une prise en compte plus fine du bruit de fond dans la procédure de quantification des cartographies, par exemple en l'adaptant à la nature de la matrice analysée (combustible, JOG, ROG ou gaine) ; et (iii) une détermination plus précise des facteurs de réponse, en particulier pour l'oxygène, par l'utilisation de fonctions de calibration adaptées, par exemple de type polynomiale, ou par une quantification à l'aide des outils de traitement disponibles intégrant les corrections $\Phi(\rho z)$.

Les écarts observés entre les assemblages de phases prédits par les calculs thermochimiques et ceux identifiés expérimentalement mettent également en évidence la nécessité d'enrichir la base de données thermodynamiques TAF-ID. En particulier, l'intégration de nouveaux systèmes chimiques, en priorité les systèmes ternaires Fe-Mo-Ni et Fe-Pd-Ni, apparaît comme un levier essentiel pour améliorer la représentativité des calculs thermochimiques à l'interface.

Par ailleurs, les calculs présentés reposent sur l'hypothèse d'une composition chimique unique, représentative de l'inventaire moyen dans le jeu en fin d'irradiation. Une telle approche ne rend pas compte des évolutions temporelles des compositions au cours de l'irradiation, fortement conditionnées par les cinétiques de migration des espèces volatiles vers le jeu pastille-gaine. La validation plus approfondie des descriptions thermochimiques nécessitera des calculs complémentaires réalisés en mode intégré dans GERMINAL, lorsque les hypothèses de migration des produits de fission auront pu être affinées. Pour la poursuite de l'étude, il apparaîtrait ainsi pertinent de prendre en compte i) une dépendance à la position radiale dans la description de la migration des produits de fission vers le jeu, ii) les mécanismes de migration axiale des produits de fission les plus volatils et iii) les inventaires isotopiques, et non uniquement élémentaires, afin d'intégrer les effets des décroissances radioactives sur les inventaires finaux.

Annexe

Annexe A. Macros ThermoCalc : conditions 1 à 4

```
go data
sw u
def-sys O Cr Fe Ni Mo Pd Cs Ba Te
get
go poly
s-c x(o)=.25 n(Cr)=.001179877 , n(Fe)=.004749682, n(Ni)=.001001726 , n(Mo)=.001287343
s-c n(Pd)=.001297587 , n(Te)=.000187696 , n(Cs)=.00117736, n(Ba)=.000329901
s-c t={T} p={P}48
c-e
li-e,,
set-ref-sta o gas * 1e5
ent-sym fun muo2=2*mu(o);
e-s t
p
x(o),muo2;
c-e
sh muo2
s-a-v 1 x(o) 0 .5
step,,,
tab
p,,
po
s-d-a x x(o)
s-d-a y npm(*)
set-lab f
set-a-te x n x(O)
set-a-te y n Phase mole fraction
pl
```

⁴⁸ cf. conditions de température et pression dans le Tableau IV-2

Références

- [1] “BILAN ÉLECTRIQUE 2024 RAPPORT COMPLET,” RTE, 2025.
- [2] L. Grancea et al., “Uranium resources, production and demand 2020,” Organisation for Economic Co-Operation and Development, Nuclear Energy ..., 2020.
- [3] K. Maeda, “5.24 - Ceramic Fuel–Cladding Interaction,” in *Comprehensive Nuclear Materials (Second Edition)*, R. J. M. Konings and R. E. Stoller, Eds., Oxford: Elsevier, 2020, pp. 775–810. doi: 10.1016/B978-0-08-102865-0.00065-0.
- [4] “Generation IV International Forum’s Public Website.” [Online]. Available: <https://www.gen-4.org/>
- [5] M. Lainet, B. Michel, J.-C. Dumas, M. Pelletier, and I. Ramière, “GERMINAL, a fuel performance code of the PLEIADES platform to simulate the in-pile behaviour of mixed oxide fuel pins for sodium-cooled fast reactors,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 516, pp. 30–53, Apr. 2019, doi: 10.1016/j.jnucmat.2018.12.030.
- [6] C. Guéneau et al., “TAF-ID: An international thermodynamic database for nuclear fuels applications,” *Calphad*, vol. 72, p. 102212, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.calphad.2020.102212.
- [7] “PRIS - Reactor status reports - In Operation & Suspended Operation - By Type.” Accessed: Jan. 16, 2026. [Online]. Available: <https://pris.iaea.org/PRIS/WorldStatistics/OperationalReactorsByType.aspx>
- [8] “Inventaire national des matières et déchets radioactifs,” ANDRA, 2023.
- [9] *Les réacteurs nucléaires à caloporteur sodium*, Editions Le Moniteur : CEA. Paris Saclay, 2014.
- [10] “Rapport sur la gestion durable des matières nucléaires - Tome 2 : La séparation et la transmutation des éléments radioactifs à vie longue,” CEA, 2012.
- [11] V. Voyevodin, I. Neklyudov, G. Tolstolutskaia, V. Bryk, J. Fomenko, and R. Vasilenlo, “Modern Status of Accelerators in R&D of Structural Materials for Nuclear Reactors,” 2009, pp. 1–8.
- [12] Nuclear Energy Agency, *Very high burn-ups in light water reactors*. in *Nuclear science*. Paris: OECD Publishing / Organisation for Economic Co-operation and Development, 2006.
- [13] M. Pelletier and Y. Guérin, “2.03 - Fuel Performance of Fast Spectrum Oxide Fuel,” in *Comprehensive Nuclear Materials*, Elsevier, 2020, pp. 72–105. doi: 10.1016/B978-0-12-803581-8.11690-X.
- [14] C. S. Kim, “Thermophysical properties of stainless steels,” Argonne National Lab., Ill.(USA), 1975.
- [15] N. C. Blais and J. B. Mann, “Thermal Conductivity of Helium and Hydrogen at High Temperatures,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 32, no. 5, pp. 1459–1465, May 1960, doi: 10.1063/1.1730942.
- [16] V. V. Rondinella and T. Wiss, “The high burn-up structure in nuclear fuel,” *Materials Today*, vol. 13, no. 12, pp. 24–32, Dec. 2010, doi: 10.1016/S1369-7021(10)70221-2.
- [17] A. Santamarina et al., “The JEFF-3.1. 1 nuclear data library,” *JEFF report*, vol. 22, no. 10.2, p. 2, 2009.

- [18] H. Kleykamp, "The chemical state of the fission products in oxide fuels," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 131, no. 2, pp. 221–246, Apr. 1985, doi: 10.1016/0022-3115(85)90460-X.
- [19] H. Kleykamp, "The solubility of selected fission products in UO_2 and $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_2$," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 206, no. 1, pp. 82–86, Nov. 1993, doi: 10.1016/0022-3115(93)90236-R.
- [20] R. Parrish and A. Aitkaliyeva, "A review of microstructural features in fast reactor mixed oxide fuels," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 510, pp. 644–660, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.05.076>.
- [21] M. H. A. Piro, J.-C. Dumas, B. J. Lewis, W. T. Thompson, and F. C. Iglesias, "2.07 - Fission Product Chemistry in Oxide Fuels," in *Comprehensive Nuclear Materials* (Second Edition), R. J. M. Konings and R. E. Stoller, Eds., Oxford: Elsevier, 2020, pp. 173–199. doi: 10.1016/B978-0-12-803581-8.12048-X.
- [22] I. Sato, H. Furuya, T. Arima, K. Idemitsu, and K. Yamamoto, "Behavior of metallic fission products in uranium–plutonium mixed oxide fuel," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 273, no. 3, pp. 239–247, Aug. 1999, doi: 10.1016/S0022-3115(99)00071-9.
- [23] H. Kleykamp, "FORMATION OF PHASES AND DISTRIBUTION OF FISSION PRODUCTS IN AN OXIDE FUEL," IAEA, Vienna, IAEA-PL-463/8, Aug. 1972.
- [24] K. Maeda and T. Asaga, "Change of fuel-to-cladding gap width with the burn-up in FBR MOX fuel irradiated to high burn-up," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 327, no. 1, pp. 1–10, Apr. 2004, doi: 10.1016/j.jnucmat.2004.01.003.
- [25] I. SATO, T. NAKAGIRI, T. HIROSAWA, S. MIYAHARA, and T. NAMEKAWA, "Fission Products Release from Irradiated FBR MOX Fuel during Transient Conditions," *Journal of Nuclear Science and Technology*, vol. 40, no. 2, pp. 104–113, Feb. 2003, doi: 10.1080/18811248.2003.9715339.
- [26] H. Furuya, S. Ukai, S. Shikakura, Y. Tsuchiuchi, and K. Idemitsu, "Axial distribution of cesium in heterogeneous FBR fuel pins," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 201, pp. 46–53, May 1993, doi: 10.1016/0022-3115(93)90158-U.
- [27] M. G. Adamson, E. A. Aitken, and T. B. Lindemer, "Chemical thermodynamics of Cs and Te fission product interactions in irradiated LMFBR mixed-oxide fuel pins," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 130, pp. 375–392, Feb. 1985, doi: 10.1016/0022-3115(85)90325-3.
- [28] R. C. Vogel, L. Burris, A. D. Tevebaugh, D. S. Webster, E. R. Proud, and J. Royal, "CHEMICAL ENGINEERING DIVISION ANNUAL REPORT," Argonne National Lab., Ill., United States, ANL-7775, 1971. doi: 10.2172/4657613.
- [29] M. INOUE, K. MAEDA, K. KATSUYAMA, K. TANAKA, K. MONDO, and M. HISADA, "Fuel-to-cladding gap evolution and its impact on thermal performance of high burnup fast reactor type uranium-plutonium oxide fuel pins," *Journal of nuclear materials*, vol. 326, no. 1, pp. 59–73, Jan. 2004.
- [30] T. Uwaba, M. Ito, and K. Maeda, "Diametral strain of fast reactor MOX fuel pins with austenitic stainless steel cladding irradiated to high burnup," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 416, no. 3, pp. 350–357, Sep. 2011, doi: 10.1016/j.jnucmat.2011.06.033.
- [31] M. Naganuma et al., "High burn-up irradiation performance of annular fuel pins irradiated in fast reactor PFR," International Atomic Energy Agency (IAEA): IAEA, 1999, p. 126. [Online]. Available: http://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:30023867
- [32] F. Bernachy-Barbe, T. Barani, J.-C. Dumas, and A. Kallen, "A practical cesium axial migration model for fast reactor fuel pins," *Nuclear Engineering and Technology*, vol. 57, no. 7, p. 103521, Jul. 2025, doi: 10.1016/j.net.2025.103521.

- [33] K. Maeda, K. Tanaka, T. Asaga, and H. Furuya, "Distributions of volatile fission products in or near the fuel-cladding gap of the FBR MOX fuel pins irradiated to high burn-up," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 344, no. 1, pp. 274–280, Sep. 2005, doi: 10.1016/j.jnucmat.2005.04.054.
- [34] H. Matzke, J. Ottaviani, D. Pellottiero, and J. Rouault, "Oxygen potential of high burn-up fast breeder oxide fuel," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 160, no. 2, pp. 142–146, Dec. 1988, doi: 10.1016/0022-3115(88)90041-4.
- [35] C. Sari and G. Schumacher, "Oxygen redistribution in fast reactor oxide fuel," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 61, no. 2, pp. 192–202, Aug. 1976, doi: 10.1016/0022-3115(76)90083-0.
- [36] E. A. Aitken, "Thermal diffusion in closed oxide fuel systems," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 30, no. 1, pp. 62–73, Apr. 1969, doi: 10.1016/0022-3115(69)90169-X.
- [37] M. Bober and G. Schumacher, "Material transport in the temperature gradient of fast reactor fuels," in *Advances in nuclear science and technology*, Elsevier, 1973, pp. 121–179.
- [38] D. R. Olander, "Fundamental aspects of nuclear reactor fuel elements: solutions to problems," California Univ., Berkeley (USA). Dept. of Nuclear Engineering, 1976.
- [39] P. Hofmann and O. Götzmann, "CHEMICAL INTERACTIONS OF FISSION PRODUCTS WITH STAINLESS STEEL CLADDINGS," IAEA, Vienna, IAEA-PL-463/14, Aug. 1972.
- [40] R. Viswanathan, "Fuel clad chemical interactions in fast reactor MOX fuels," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 444, no. 1, pp. 101–111, Jan. 2014, doi: 10.1016/j.jnucmat.2013.09.044.
- [41] M. H. Bradbury, S. Pickering, and W. H. Whitlow, "A proposed mechanism for internal cladding corrosion in LMFBR mixed oxide fuel pins," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 78, no. 2, pp. 272–280, Dec. 1978, doi: 10.1016/0022-3115(78)90448-8.
- [42] M. G. Adamson and E. A. Aitken, "On the Cs,Te fission product-induced attack and embrittlement of stainless steel cladding in oxide fuel pins," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 132, no. 2, pp. 160–166, Jun. 1985, doi: 10.1016/0022-3115(85)90410-6.
- [43] F. Cappia et al., "Electron microscopy characterization of fast reactor MOX Joint Oxide-Gaine (JOG)," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 531, p. 151964, Apr. 2020, doi: 10.1016/j.jnucmat.2019.151964.
- [44] R. J. Parrish, F. Cappia, and A. Aitkaliyeva, "Comparison of the radial effects of burnup on fast reactor MOX fuel microstructure and solid fission products," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 531, p. 152003, Apr. 2020, doi: 10.1016/j.jnucmat.2020.152003.
- [45] C. E. Johnson and C. E. Crouthamel, "Cladding interactions in mixed oxide irradiated fuels," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 34, no. 1, pp. 101–104, Jan. 1970, doi: 10.1016/0022-3115(70)90013-9.
- [46] M. Aubert, D. Calais, and R. Le Beuze, "Role de l'iodure de césium sur le développement des réactions combustible-gaine," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 60, no. 3, pp. 279–290, Jun. 1976, doi: 10.1016/0022-3115(76)90141-0.
- [47] M. G. Adamson, E. A. Aitken, and R. W. Caputi, "THERMOCHEMICAL ASPECTS OF FUEL/CLADDING AND FUEL/COOLANT INTERACTIONS IN LMFBR OXIDE FUEL PINS," IAEA, Jülich, IAEA-SM-236/63, Feb. 1979.
- [48] E. A. Aitken, S. K. Evans, and B. F. Rubin, "OUT-OF-PILE INVESTIGATIONS OF FISSION PRODUCT- CLADDING REACTIONS IN FAST REACTOR FUEL PINS," IAEA, Vienna, IAEA-PL-463/16, Aug. 1972.
- [49] M. G. Adamson, "Out-of-Pile Experiments Performed in the U.S. Fuel Cladding Chemical Interaction (FCCI) Program," IAEA, Tokyo, IWGFR/16-15, Feb. 1977.

- [50] A. E. van Arkel and J. H. de Boer, "Darstellung von reinem Titanium-, Zirkonium-, Hafnium- und Thoriummetall," *Z. Anorg. Chem.*, vol. 148, no. 1, pp. 345–350, Oct. 1925, doi: 10.1002/ZAAC.19251480133.
- [51] K. Konashi, T. Yato, and H. Kaneko, "Radiation effect on partial pressure of fission product iodine," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 116, no. 1, pp. 86–93, May 1983, doi: 10.1016/0022-3115(83)90296-9.
- [52] J. R. Findlay, "THE MIGRATION OF FISSION PRODUCTS THROUGH REACTOR FUEL MATERIALS," IAEA, Vienna, IAEA-PL-463/10, Aug. 1972.
- [53] D. Cubicciotti and J. H. Davies, "The Release of Iodine from Iodide Salts by Gamma Radiolysis," *Nuclear Science and Engineering*, vol. 60, no. 3, pp. 314–319, Jul. 1976, doi: 10.13182/NSE76-A26888.
- [54] M. Conte and J. P. Marcon, "Chemical Interaction between the Oxide and the Clad in PHENIX Fuel at Burnup up to 60,000 MWD/T," IAEA, Tokyo, IWGFR/16-3, Feb. 1977.
- [55] O. Götzmann, P. Hofmann, and F. Thümmeler, "Attack upon the cladding of oxide fuel pins by fuel and fission products," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 52, no. 1, pp. 33–50, Aug. 1974, doi: 10.1016/0022-3115(74)90023-3.
- [56] W. E. Roake et al., "Investigations of Fuel Cladding Chemical Interaction in Irradiated LMFBR Type Oxide Fuel Pins," IAEA, Tokyo, IWGFR/16-16, Feb. 1977.
- [57] A. Delbrassine and A. J. Flipot, "Chemical Interaction between (Cs - Te) Doped Fuels and Cladding Material under Irradiation," IAEA, Tokyo, IWGFR/16-1, Feb. 1977.
- [58] L. A. Lawrence, "Fuel/Cladding Chemical Interaction in Mixed-Oxide Fuel at High Burnup," *Nuclear Technology*, vol. 64, no. 2, pp. 139–153, Feb. 1984, doi: 10.13182/NT84-A33337.
- [59] R. Pascard, "General Considerations on the Oxide Fuel - Cladding Chemical Interaction," IAEA, Tokyo, IWGFR/16-2, Feb. 1977.
- [60] O. Götzmann and Ph. Dünner, "Fuel and Cladding Interaction, Irradiation Results. Analysis of SNR-Typical Fast Flux Experiments," IAEA, Tokyo, IWGFR/16-6, Feb. 1977.
- [61] M. Koizumi, S. Nagai, H. Furuya, and T. Muto, "Review and Evaluation of Cladding Attack of LMFBR Fuel," IAEA, Tokyo, IWGFR/16-9, Feb. 1977.
- [62] K. Uematsu, Y. Ishida, M. Koizumi, and J. Komatsu, "Fuel - Cladding Reactions Observed in Irradiated Mixed Oxide Fuel Pins," IAEA, Tokyo, IWGFR/16-11, Feb. 1977.
- [63] W. Batey and J. R. Findlay, "UK Experience on Fuel and Cladding Interaction in Oxide Fuels," IAEA, Tokyo, IWGFR/16-13, Feb. 1977.
- [64] M. G. Adamson, "Mechanisms of Fuel-Cladding Chemical Interaction: US Interpretation," IAEA, Tokyo, IWGFR/16-18, Feb. 1977.
- [65] R. W. Ohse and M. Schlechter, "THE ROLE OF CAESIUM IN CHEMICAL INTERACTION OF AUSTENITIC STAINLESS STEELS WITH URANIUM PLUTONIUM OXIDE FUELS," IAEA, Vienna, IAEA-PL-463/18, Aug. 1972.
- [66] M. Tourasse, M. Boidron, and B. Pasquet, "Fission product behaviour in phenix fuel pins at high burnup," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 188, no. C, pp. 49–57, Jan. 1992, doi: 10.1016/0022-3115(92)90453-R.
- [67] R. J. Parrish, K. E. Wright, A. J. Winston, C. McKinney, J. M. Harp, and A. Aitkaliyeva, "Characterization of solid fission products in 13.7% FIMA MOX fuel using electron microscopy techniques," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 524, pp. 67–79, Oct. 2019, doi: 10.1016/j.jnucmat.2019.06.042.

- [68] T. Ishii and T. Mizuno, "An investigation of the thermal conductivity of Cs₂ MoO₄," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 247, pp. 82–85, Aug. 1997, doi: 10.1016/S0022-3115(97)00067-6.
- [69] B. Michel et al., "Chapter 9 - Two fuel performance codes of the PLEIADES platform: ALCYONE and GERMINAL," in *Nuclear Power Plant Design and Analysis Codes*, Woodhead Publishing, 2021, pp. 207–233. doi: 10.1016/B978-0-12-818190-4.00009-7.
- [70] T. Barani et al., "Assessing the PLEIADES/GERMINAL V3 fuel performance code against transmutation experiments in sodium fast reactors," *Annals of Nuclear Energy*, vol. 203, p. 110526, Aug. 2024, doi: 10.1016/j.anucene.2024.110526.
- [71] B. Sundman et al., "The OpenCalphad thermodynamic software interface," *Computational Materials Science*, vol. 125, pp. 188–196, Dec. 2016, doi: 10.1016/j.commatsci.2016.08.045.
- [72] M. Hillert, "The compound energy formalism," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 320, no. 2, pp. 161–176, May 2001, doi: 10.1016/S0925-8388(00)01481-X.
- [73] K. Samuelsson, J.-C. Dumas, B. Sundman, and M. Lainet, "An improved method to evaluate the 'Joint Oxyde-Gaine' formation in (U,Pu)O₂ irradiated fuels using the GERMINAL V2 code coupled to Calphad thermodynamic computations," *EPJ Nuclear Sciences & Technologies*, vol. 6, pp. 47–47–47, Jan. 2020, doi: 10.1051/epjn/2020008.
- [74] J. Lamontagne, D. Staicu, and P. Martin, "NESTOR 3 experiment : destructive post-irradiation examinations on pin 110.," EUROPEAN COMMISSION, ESNII + deliverable D732.
- [75] D. Staicu et al., "Properties measurments on irradiated fuels (NESTOR 3)," EUROPEAN COMMISSION, ESNII + deliverable D742, Sep. 2017.
- [76] J. L  chelle, C. Sabathier, M. Bertolus, J.-Y. Colle, D. Staicu, and T. Wiss, "Experimental investigation of inert gas behaviour in self- and neutron- irradiated MOX," EERA JPNM, INSPYRE D5.3 version 1, Jun. 2023.
- [77] P. Bonev et al., "New recommendation for the thermal conductivity of irradiated (U, Pu)O₂ fuels under fast reactor conditions. Comparison with recent experimental data," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 577, p. 154326, Apr. 2023, doi: 10.1016/j.jnucmat.2023.154326.
- [78] K. Samuelsson, J.-C. Dumas, J. Lamontagne, B. Sundman, and C. Guéneau, "Simulation of the chemical state of high burnup (U,Pu)O₂ fuel in fast reactors based on thermodynamic calculations," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 532, Apr. 2020, doi: 10.1016/j.jnucmat.2019.151969.
- [79] P. Bonev, "Thermal conductivity of mixed oxide fuel (MOX) : effect of temperature, elementary chemical composition, microstructure and burn-up in reactor," 2023. [Online]. Available: <http://www.theses.fr/2023LORR0367/document>
- [80] K. Samuelsson, "Modeling of Fission Product Behavior in Fast Reactors," KTH School of Engineering Sciences, Stockholm, Sweden, 2020.
- [81] V. Tsisar, C. Schroer, O. Wedemeyer, A. Skrypnik, and J. Konys, "Effect of Structural State of Austenitic 15-15 Ti Steel on Initiation and Propagation of Solution-Based Corrosion Attack in Flowing Liquid Pb-Bi Eutectic at 400 and 500   C," in *ICONE25, Volume 2: Plant Systems, Structures, Components and Materials*, Jul. 2017. doi: 10.1115/ICONE25-66634.
- [82] J. Guidez, *Phénix: le retour d'expérience*. EDP Sciences, 2013.
- [83] "Installation nucléaire de base," ASN. Accessed: Mar. 06, 2025. [Online]. Available: <https://www.asn.fr/lexique/l/Installation-nucleaire-de-base>

- [84] D. Nozais, O. Dugne, V. Basini, and M.-C. Anselmet-Vitiell, "Keys Figures and Services at the CEA LECA-STAR Facility," Sep. 2015. Accessed: Dec. 09, 2024. [Online]. Available: <https://cea.hal.science/cea-02509721>
- [85] M. Teague, B. Gorman, J. King, D. Porter, and S. Hayes, "Microstructural characterization of high burn-up mixed oxide fast reactor fuel," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 441, no. 1, pp. 267–273, Oct. 2013, doi: 10.1016/j.jnucmat.2013.05.067.
- [86] IAEA, Post-irradiation Examination Techniques for Research Reactor Fuels. in *Nuclear Energy Series*, no. NF-T-2.6. Vienna: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, 2023. [Online]. Available: <https://www.iaea.org/publications/14700/post-irradiation-examination-techniques-for-research-reactor-fuels>
- [87] B. Forster, D. Van De Ville, J. Berent, D. Sage, and M. Unser, "Complex wavelets for extended depth-of-field: a new method for the fusion of multichannel microscopy images," *Microsc Res Tech*, vol. 65, no. 1–2, pp. 33–42, Sep. 2004, doi: 10.1002/jemt.20092.
- [88] J. Schindelin et al., "Fiji: an open-source platform for biological-image analysis," *Nature Methods*, vol. 9, no. 7, pp. 676–682, Jul. 2012, doi: 10.1038/nmeth.2019.
- [89] I. Zacharie-Aubrun, T. Blay, C. Ciszak, C. Cagna, and S. Chalal, "A new look on irradiated fuels at the CEA Cadarache," 2016.
- [90] K. Hanifi, "Applications de l'EPMA pour la caractérisation des combustibles nucléaires irradiés," Pau, Oct. 17, 2023.
- [91] J. Kortright and A. Thompson, "X-Ray Data Booklet: Section 1.2 X-ray Emission Energies," 2019.
- [92] J. Lamontagne, T. Blay, and I. Roure, "Microbeam Analysis of Irradiated Materials: Practical Aspects," *Microscopy and Microanalysis*, vol. 13, no. 3, pp. 150–155, 2007, doi: 10.1017/S143192760707033X.
- [93] C. Merlet, "An accurate computer correction program for quantitative electron probe microanalysis," *Mikrochim Acta*, vol. 114, no. 1, pp. 363–376, Dec. 1994, doi: 10.1007/BF01244563.
- [94] T. pandas development team, pandas-dev/pandas: Pandas. (Apr. 10, 2024). Zenodo. doi: 10.5281/zenodo.10957263.
- [95] F. Pedregosa et al., "Scikit-learn: Machine Learning in Python," *Journal of Machine Learning Research*, vol. 12, no. 85, pp. 2825–2830, 2011.
- [96] C. R. Harris et al., "Array programming with NumPy," *Nature*, vol. 585, no. 7825, pp. 357–362, Sep. 2020, doi: 10.1038/s41586-020-2649-2.
- [97] Plotly, Plotly PY. (Dec. 16, 2024). Zenodo. doi: 10.5281/zenodo.14503524.
- [98] Plotly, Dash. (Nov. 18, 2024). Zenodo. doi: 10.5281/zenodo.14182630.
- [99] P. Peres et al., "Dynamic SIMS for materials analysis in nuclear science," *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena*, vol. 36, p. 03F117, May 2018, doi: 10.1116/1.5017027.
- [100] "ACTINIS - Shielded Ion Microprobe for the Analysis of Radioactive Samples - CAMECA." Accessed: Aug. 25, 2025. [Online]. Available: <https://www.cameca.com/products/sims/actinis-shieldedims>
- [101] E. Darque-Ceretti, M. Aucouturier, and P. Lehuédé, "Spectrométrie de masse d'ions secondaires : SIMS et ToF-SIMS - Principes et appareillages," *Techniques d'analyse*, Dec. 2014, doi: 10.51257/a-v4-p2618.

- [102] M. Klinger, "More features, more tools, more CrysTBox," *Journal of Applied Crystallography*, vol. 50, no. 4, pp. 1226–1234, 2017.
- [103] "CrysTBox - diffractGUI - Detailed window description | FZU." Accessed: Nov. 18, 2025. [Online]. Available: <https://www.fzu.cz/en/crystbox-diffractgui-detailed-window-description>
- [104] L. Vegard, "Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome," *Z. Physik*, vol. 5, no. 1, pp. 17–26, Jan. 1921, doi: 10.1007/BF01349680.
- [105] "Materials Data on Fe by Materials Project," LBNL Materials Project; Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL), Berkeley, CA (United States), mp-150, Jul. 2020. doi: 10.17188/1190986.
- [106] "Materials Data on Ni by Materials Project," LBNL Materials Project; Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL), Berkeley, CA (United States), mp-23, Jul. 2020. doi: 10.17188/1199153.
- [107] "Materials Data on Cr by Materials Project," LBNL Materials Project; Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL), Berkeley, CA (United States), mp-8633, Jul. 2020. doi: 10.17188/1309827.
- [108] "Materials Data on Pd by Materials Project," LBNL Materials Project; Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL), Berkeley, CA (United States), mp-2, Jul. 2020. doi: 10.17188/1195173.
- [109] "Materials Data on FePd by Materials Project," LBNL Materials Project; Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL), Berkeley, CA (United States), mp-2831, Jul. 2020. doi: 10.17188/1202438.
- [110] "Materials Data on Fe by Materials Project," LBNL Materials Project; Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL), Berkeley, CA (United States), mp-13, Jul. 2020. doi: 10.17188/1189317.
- [111] "Materials Data on Ni by Materials Project," LBNL Materials Project; Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL), Berkeley, CA (United States), mp-1008728, Jul. 2020. doi: 10.17188/1325108.
- [112] "Materials Data on Cr by Materials Project," LBNL Materials Project; Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL), Berkeley, CA (United States), mp-90, May 2020. doi: 10.17188/1268526.
- [113] "Materials Project," Materials Project. Accessed: Dec. 22, 2025. [Online]. Available: https://next-gen.materialsproject.org/materials/mp-2646977?formula=Pd#literature_references
- [114] "Materials Data on UO₂ by Materials Project," LBNL Materials Project; Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL), Berkeley, CA (United States), mp-1597, Jul. 2020. doi: 10.17188/1191479.
- [115] "Materials Data on CrO₃ by Materials Project," LBNL Materials Project; Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL), Berkeley, CA (United States), mp-510421, Jul. 2020. doi: 10.17188/1262920.
- [116] "Materials Data on Cr₂O₃ by Materials Project," LBNL Materials Project; Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL), Berkeley, CA (United States), mp-19399, Jul. 2020. doi: 10.17188/1194409.
- [117] F. Cappia et al., "Electron microscopy characterization of the fuel-cladding interaction in medium burnup annular fast reactor MOX," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 551, p. 152922, Aug. 2021, doi: 10.1016/j.jnucmat.2021.152922.

- [118] C. Sari, C. T. Walker, and G. Schumacher, "Solubility and migration of fission product barium in oxide fuel," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 79, no. 1, pp. 255–259, Jan. 1979, doi: 10.1016/0022-3115(79)90455-0.
- [119] T. Ma et al., "Influence of Orthogonal Heat Treatments on Mechanical Properties of HT-9 Ferritic/Martensitic Steel," in *Advances in Energy and Environmental Materials*, Y. Han, Ed., Singapore: Springer, 2018, pp. 85–94. doi: 10.1007/978-981-13-0158-2_11.
- [120] V. Raghavan, "Fe-Ni-Pd (Iron-Nickel-Palladium)," *J Phs Eqil and Diff*, vol. 28, no. 4, pp. 393–393, Aug. 2007, doi: 10.1007/s11669-007-9106-x.
- [121] T. Horiuchi, M. Igarashi, F. Abe, K. Ohkubo, S. Miura, and T. Mohri, "Phenomenological calculation of the Fe-Pd-based L10-ordered phase in the Fe-Pd-Ni ternary system," *Metall Mater Trans A*, vol. 36, no. 8, pp. 1999–2006, Aug. 2005, doi: 10.1007/s11661-005-0320-z.
- [122] F. De Keroulas, R. Le Beuze, D. Calais, A. van Craeynest, and M. Conte, "Reaction a l'interface gaine (acier inoxydable) combustible (oxyde mixte (UPu)O₂±x) dans les elements combustibles irradies," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 43, no. 3, pp. 313–320, Jun. 1972, doi: 10.1016/0022-3115(72)90063-3.
- [123] R. B. Fitts, Jr. Long E. L., and J. M. Leitnaker, "Observations of Fuel-Cladding Chemical Interactions as applied to GCBR Fuel Rods," New Orleans: American Nuclear Society, 1971, pp. 431–458.
- [124] S. Odagiri, "Phase Diagram of the Fe-Rich Side in the Fe-Mo-Ni System," *Nippon Kogyo Daigaku Kenkyu Hokoku*, vol. 19, no. 1, pp. 91–94, 1989.
- [125] V. Raghavan, "Fe-Mo-Ni (Iron-Molybdenum-Nickel)," *JPE*, vol. 15, no. 6, pp. 622–626, Dec. 1994, doi: 10.1007/BF02647628.
- [126] D. Frazer et al., "Post-irradiation characterization of a high burnup mixed oxide fuel rod with minor actinides," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 562, p. 153545, Apr. 2022, doi: 10.1016/j.jnucmat.2022.153545.
- [127] G. Jie et al., "Fuel cladding chemical interactions for MOX fuel in fast reactors," *Nuclear Engineering and Design*, vol. 424, p. 113208, Aug. 2024, doi: 10.1016/j.nucengdes.2024.113208.
- [128] "Materials Data on MnCr2O₄ by Materials Project," LBNL Materials Project; Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL), Berkeley, CA (United States), mp-28226. [Online]. Available: <https://next-gen.materialsproject.org/materials/mp-28226?chemsys=Mn-Cr-O>
- [129] M. H. Bradbury, S. Pickering, W. H. Whitlow, and O. Götzmann, "Some Proposed Mechanisms for Internal Cladding Corrosion," IAEA, Tokyo, IWGFR/16-8, Feb. 1977.
- [130] E. Povoden-Karadeniz et al., "Thermodynamics of Pd–Mn phases and extension to the Fe–Mn–Pd system," *Calphad*, vol. 51, pp. 314–333, Dec. 2015, doi: 10.1016/j.calphad.2015.09.003.
- [131] H. Kleykamp, "The Chemical State of Fission Products in Oxide Fuels at Different Stages of the Nuclear Fuel Cycle," *Nuclear Technology*, vol. 80, no. 3, pp. 412–422, Mar. 1988, doi: 10.13182/NT88-A34065.
- [132] F. T. Ewart, R. G. Taylor, J. M. Horspool, and G. James, "The chemical effects of composition changes in irradiated oxide fuel materials II-Fission product segregation and chemical equilibria," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 61, no. 3, pp. 254–270, Sep. 1976, doi: 10.1016/0022-3115(76)90264-6.
- [133] A. S. Pavlenko, E. A. Ptashkina, E. G. Kabanova, G. P. Zhmurko, M. A. Kareva, and V. N. Kuznetsov, "Experimental investigation of Ag–Pd–Sn ternary system," *Calphad*, vol. 81, p. 102533, Jun. 2023, doi: 10.1016/j.calphad.2023.102533.

- [134] "Materials Data on SnPd3 by Materials Project," LBNL Materials Project; Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL), Berkeley, CA (United States), mp-718, Jul. 2020. doi: 10.17188/1287097.
- [135] R. G. J. Ball, W. G. Burns, J. Henshaw, M. A. Mignanelli, and P. E. Potter, "The chemical constitution of the fuel-clad gap in oxide fuel pins for nuclear reactors," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 167, pp. 191–204, Sep. 1989, doi: 10.1016/0022-3115(89)90442-X.
- [136] "Materials Data on Cs2MoO4 by Materials Project," LBNL Materials Project; Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL), Berkeley, CA (United States), mp-1194312. [Online]. Available: <https://next-gen.materialsproject.org/materials/mp-1194312?formula=Cs2MoO4>
- [137] E. H. P. Cordfunke and R. J. M. Konings, "The release of fission products from degraded UO2 fuel: Thermochemical aspects," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 201, pp. 57–69, May 1993, doi: 10.1016/0022-3115(93)90159-V.
- [138] J. E. Antill and J. B. Warburton, "Influence of tellurium on caesium-enhanced corrosion of stainless steel," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 71, no. 1, pp. 134–139, Dec. 1977, doi: 10.1016/0022-3115(77)90197-0.
- [139] C. McKinney et al., "Three-dimensional microstructural characterization of FBR MOX fuel and the contribution of microstructural features to the thermal conductivity of the fuel," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 572, p. 154073, Dec. 2022, doi: 10.1016/j.jnucmat.2022.154073.
- [140] M. Oulfarsi, C. Gueneau, K. Ginestar, R. Guillou, and L. Martinelli, "Understanding and predicting the thermodynamic behavior of fission products encountered between the (U, Pu) O2 fuel pellet and the cladding: Characterization and modeling approaches," *High Temperature Corrosion of Materials*, vol. 101, no. 5, pp. 911–922, 2024.
- [141] O. Götzmann, "A thermodynamic model for the attack behaviour in stainless steel clad oxide fuel pins," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 84, no. 1, pp. 39–54, Oct. 1979, doi: 10.1016/0022-3115(79)90149-1.
- [142] "Materials Data on Cs2UO4 by Materials Project," LBNL Materials Project; Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL), Berkeley, CA (United States), mp-2991, Jul. 2020. doi: 10.17188/1204339.
- [143] A. L. Smith, J. Vlieland, M.-C. Pignié, M. Abbink, G. Mikaelian, and P. Benigni, "New insights into the Cs-Mo-O system: Experimental studies of the Cs2MoO4-MoO3 pseudo-binary system," *Thermochimica Acta*, vol. 696, p. 178825, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.tca.2020.178825.
- [144] "Thermodynamics of Advanced Fuels - International Database (TAF-ID)," Nuclear Energy Agency (NEA). Accessed: Jan. 07, 2026. [Online]. Available: https://www.oecd-nea.org/jcms/pl_24703/thermodynamics-of-advanced-fuels-international-database-taf-id
- [145] J.-O. Andersson, T. Helander, L. Höglund, P. Shi, and B. Sundman, "Thermo-Calc & DICTRA, computational tools for materials science," *Calphad*, vol. 26, no. 2, pp. 273–312, Jun. 2002, doi: 10.1016/S0364-5916(02)00037-8.
- [146] G. Åkesson, E. Røst, E. Rosenqvist, J. Hyömäki, J. Korppi-Tommola, and C.-G. Swahn, "The Crystal Structure of Fe.28Ni.28Te.44.," *Acta Chem. Scand.*, vol. 27, pp. 79–84, 1973, doi: 10.3891/acta.chem.scand.27-0079.
- [147] C.-M. Arvhult, C. Guéneau, S. Gossé, and M. Selleby, "Thermodynamic assessment of the Fe–Ni–Te system," *Calphad*, vol. 67, p. 101672, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.calphad.2019.101672.
- [148] S. Zhou, R. Arroyave, C. A. Randall, and Z.-K. Liu, "Thermodynamic Modeling of the Binary Barium–Oxygen System," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 88, no. 7, pp. 1943–1948, 2005, doi: 10.1111/j.1551-2916.2005.00368.x.

- [149] R. J. Zollweg, "X-Ray Lattice Constant of Barium Oxide," *Phys. Rev.*, vol. 100, no. 2, pp. 671–673, Oct. 1955, doi: 10.1103/PhysRev.100.671.
- [150] L. Liu and W. A. Bassett, "Effect of pressure on the crystal structure and the lattice parameters of BaO," *Journal of Geophysical Research*, vol. 77, no. 26, pp. 4934–4937, 1972.
- [151] R. Sabatier, M. Wathle, J. P. Besse, and G. Baud, "Chimie Minérale. Sur les pérovskites oxygénées A_3BO_6 ($A = Ba, Sr$; $B = W, Mo$)," *C. R. Acad. Sci. C*, vol. 271, pp. 368–371, 1970.
- [152] A. L. Smith et al., "Experimental studies and thermodynamic assessment of the Ba-Mo-O system by the CALPHAD method," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 41, no. 6, pp. 3664–3686, Jun. 2021, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2021.01.010.
- [153] H. A. Hopper et al., "An investigation of the optical properties and water splitting potential of the coloured metallic perovskites $Sr_{1-x}Ba_xMoO_3$," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 234, pp. 87–92, Feb. 2016, doi: 10.1016/j.jssc.2015.12.002.
- [154] F. A. Rabuffetti, S. P. Culver, L. Suescun, and R. L. Brutchey, "Structural Disorder in $AMoO_4$ ($A = Ca, Sr, Ba$) Scheelite Nanocrystals," *Inorg. Chem.*, vol. 53, no. 2, pp. 1056–1061, Jan. 2014, doi: 10.1021/ic4025348.
- [155] L. D. Gulay and I. D. Olekseyuk, "Crystal structures of the compounds Ni_3Te_2 , $Ni_{3-\delta}Te_2$ ($\delta=0.12$) and $Ni_{1.29}Te$," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 376, no. 1, pp. 131–138, Aug. 2004, doi: 10.1016/j.jallcom.2003.12.022.
- [156] G. Wallez, P. E. Raison, A. L. Smith, N. Clavier, and N. Dacheux, "High-temperature behavior of dicesium molybdate Cs_2MoO_4 : Implications for fast neutron reactors," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 215, pp. 225–230, Jul. 2014, doi: 10.1016/j.jssc.2014.04.003.
- [157] A. L. Smith et al., "Thermodynamic modelling assessment of the ternary system Cs-Mo-O," *Calphad*, vol. 75, p. 102350, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.calphad.2021.102350.
- [158] A. L. Smith, N. de Zoete, M. Rutten, L. van Eijck, J.-C. Griveau, and E. Colineau, "Report of the Double-Molybdate Phase $Cs_2Ba(MoO_4)_2$ with a Palmierite Structure and Its Thermodynamic Characterization," *Inorg. Chem.*, vol. 59, no. 18, pp. 13162–13173, Sep. 2020, doi: 10.1021/acs.inorgchem.0c01469.
- [159] T.-N. Pham Thi et al., "Thermodynamic assessment of the Cs–Te binary system," *Calphad*, vol. 48, pp. 1–12, Mar. 2015, doi: 10.1016/j.calphad.2014.10.006.
- [160] R. de Boer and E. H. P. Cordfunke, "On the caesium-rich part of the Cs Te phase diagram," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 228, no. 1, pp. 75–78, Sep. 1995, doi: 10.1016/0925-8388(95)01666-X.
- [161] O. Bars, D. Grandjean, A. Meerschaut, and M. Spiesser, "Étude radiocristallographique de Mo_3Se_4 et Mo_3Te_4 ," *Bulletin de Minéralogie*, vol. 93, no. 4, pp. 498–499, 1970.
- [162] G. Ghosh and G. Olson, "Thermodynamic modeling of the Cr-Pd and Mo-Pd systems," *Journal of phase equilibria*, vol. 21, no. 1, pp. 32–39, 2000.
- [163] A. F. Guillermet, "The Fe–Mo (Iron–Molybdenum) system," *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, vol. 3, no. 3, pp. 359–367, Dec. 1982, doi: 10.1007/BF02869315.
- [164] K. Frisk, "An experimental and theoretical study of the phase equilibria in the Fe-Mo-Ni system," *Metall Trans A*, vol. 23, no. 2, pp. 639–649, Feb. 1992, doi: 10.1007/BF02801181.
- [165] L. Noirot, "MARGARET: A comprehensive code for the description of fission gas behavior," *Nuclear Engineering and Design*, vol. 241, no. 6, pp. 2099–2118, Jun. 2011, doi: 10.1016/j.nucengdes.2011.03.044.

Liste des figures

Figure I-1 Schéma de transmutation de ^{238}U en ^{239}Pu	16
Figure I-2 Evolution de l'inventaire radiotoxique en Sv/TWh _e des composants d'un combustible usé (45GWj/t) [10].....	17
Figure I-3 (a) Assemblage Combustible RNR (b) Aiguilles RNR de type homogène et hétérogène axiale [9].....	19
Figure I-4 Gradient thermique entre le centre de la pastille et la paroi externe de la gaine calculé en début de vie sur une aiguille Phénix à 430 W.cm ⁻¹ [9].....	22
Figure I-5 (a) Schéma illustrant la migration des pores lenticulaires et la formation du trou centra dans un combustible RNR. (b) Image optique acquise sur la coupe radiale d'un combustible irradié dans le réacteur Phénix à 13,6 %FIMA.	23
Figure I-6 Distribution des masses des produits de fission créés à partir du ^{239}Pu en spectre rapide ; données [17].	24
Figure I-7 Carte des rendements de fission isotopiques dans le plan (N, Z), sans et avec prise en compte de la décroissance radioactive (t = 0 s et t = 5 ans).	25
Figure I-8 Pressions de vapeur d'équilibre en fonction de la température pour différentes espèces de produits de fission, calculées à l'équilibre thermodynamique pour une mole de composé, à partir de la base de données TAF-ID [6].	28
Figure I-9 Diagramme d'Ellingham du potentiel chimique de l'oxygène pour les oxydes des produits de fission et de l'uranium (UO ₂ , U _x O _y) [18], [21], considéré par mole de O ₂	29
Figure I-10 Evolution du potentiel d'oxygène en fonction du taux de combustion et de la température [13], [34].	30
Figure I-11 Micrographie optique de l'interface pastille-gaine d'un combustible irradié à 13,6 % FIMA dans le réacteur Phénix. La micrographie met en évidence (a) une corrosion interne de la gaine résultant de la Réaction Oxyde-Gaine (ROG), ainsi que (b) une couche de produits de fission condensés correspondant au Joint Oxyde-Gaine (JOG).....	31
Figure I-12 Maillage axial et radial d'une aiguille RNR tel qu'implémenté dans le code GERMINAL [5].....	37
Figure I-13 (a) Boucle de résolution par pas de temps des différents modèles couplés simulant le comportement du combustible sous irradiation dans le code GERMINAL. (b) Schéma détaillé du modèle avancé du JOG, ainsi que de l'approche envisagée dans un second temps pour la ROG.	39
Figure II-1 (a) Schéma de l'aiguille combustible NESTOR 3 : longueur totale de l'aiguille, longueurs et positionnement de la colonne fissile (rouge) et de la colonne fertile (jaune). (b) Schéma d'une pastille combustible : hauteur et diamètre de la pastille, diamètre	

externe de la gaine, épaisseur radiale du jeu pastille-gaine et stœchiométrie de la pastille combustible. (c) Schéma d'une pastille fertile annulaire : diamètre de la pastille, diamètre du trou central et stœchiométrie de la pastille fertile. (d) Épaisseur radiale et type d'acier de la gaine..... 45

Figure II-2 Évolution de la puissance linéique normalisée (courbe rouge) et du taux de combustion local (courbe noire) calculé avec GERMINAL au plan de flux maximal de l'aiguille lors du séjour en réacteur. 47

Figure II-3 Positionnement des cotes de prélèvement des échantillons MA04 (bleu) et MA07 (vert) par rapport aux profils axiaux (a) des taux de fission local en fin d'irradiation (courbe noire) calculés par GERMINAL V2 et de l'activité en ^{137}Cs mesurée par spectromètre gamma sur l'aiguille irradiée (courbe rouge), (b) des épaisseurs radiales du JOG (courbe continue) et de la corrosion interne de la gaine (courbe pointillée) estimées à partir des modèles de référence (cf. I.6.2) de GERMINAL V2. 48

Figure II-4 (a) Évolution des températures en surface du combustible (courbes en trait plein) et en paroi interne de la gaine (courbes en tirets). (b) Évolution des épaisseurs du JOG (courbes en trait plein) et de la corrosion interne (courbes en pointillés) à partir des modèles de référence (cf. I.6.2) : résultats issus de calculs GERMINAL aux mailles axiales correspondant aux prélèvements MA04 (courbes rouges) et MA07 (courbes bleues). 49

Figure III-1 Représentation en coupe éclatée des bâtiments et des principales activités du LECA et de STAR [84]. 53

Figure III-2 Images électroniques de l'interface pastille-gaine après la préparation de surface à l'eau (a), à sec sans polissage (b) et à l'isopropanol (c) sur un même échantillon. 56

Figure III-3 (a) Photographie du MEB-FIB en zone arrière, (b) photographie du bouclier en zone avant (c) représentation 3D de l'appareillage blindé [89]. 58

Figure III-4 (a) Schéma de la microsonde CAMECA SX100R vue du dessus, (b) photographie d'un spectromètre de l'appareil, (c) photographie de la boîte à gants [90]. 59

Figure III-5 Énergies de transition des éléments [91] et plages de détection des cristaux sur la microsonde. Le code couleur utilisé sur l'axe des abscisses indique le cristal utilisé pour chaque élément..... 61

Figure III-6 Spectres de plusieurs éléments mesurés en microsonde sur le cristal PET. 61

Figure III-7 Comparaison des spectres acquis en EPMA sur un combustible UO_2 vierge (en bleu) et un combustible $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ irradié en RNR (en rouge)..... 62

Figure III-8 État de surface de l'interface à l'azimut 338° (non cartographié) et à l'azimut 348° (cartographié) de MA04, avant (images optiques) et après (images SE - MEB) l'analyse en microsonde, avec un courant du faisceau électronique de 200 nA. 64

Figure III-9 État de surface de l'interface à l'azimut 117° (cartographié) de MA07, avant (image optique) et après (image SE - MEB) l'analyse en microsonde, avec un courant du faisceau électronique de 50 nA..... 64

Figure III-10 Comparaison des cartographies de I, Te, Cs entre une première série d'acquisitions et une seconde sur une même zone, avec un courant du faisceau électronique de 50 nA.	65
Figure III-11 Principe de la méthode de quantification des cartographies en microsonde : (a) Zone d'acquisition des cartographies (encadré vert) et du profil (flèche rouge) ; (b) Profil en concentration du fer ; (c) Détermination du facteur de réponse en Fe à partir de la régression linéaire entre les concentrations et les intensités nettes; (d) Calcul du bruit de fond moyen à partir des données des profils en concentration du fer ; (e) Cartographie brute du fer ; (f) Cartographie quantifiée du fer.	68
Figure III-12 Droites de régression entre les concentrations massiques et les intensités nettes avec fond soustrait pour Fe ($K\alpha$ LIF), Cs ($L\alpha$ PET), Pd ($L\alpha$ PET) et Mo ($L\alpha$ PET). Coefficients de pente déterminés par régression linéaire.	69
Figure III-13 Courbe d'étalonnage de l'oxygène ($K\alpha$ PC1) à partir des données quantitatives.	70
Figure III-14 Comparaison entre les profils mesurés (continu) et les mêmes profils extraits des cartographies quantifiées (pointillé).	70
Figure III-15 Logigramme des filtres logiques appliqués pour la délimitation des régions dans les cartographies EPMA quantifiées. Exemple d'application sur la zone azimutale à 117° de l'échantillon MA07.	72
Figure III-16 Composition élémentaire en at% des régions délimitées par la méthode de filtrage appliquée à la zone azimutale à 117° de l'échantillon MA07 (gaine, combustible, interface, ROG et JOG) considérée sur la Figure III-15.	73
Figure III-17 Compositions atomiques moyennes de la gaine et du combustible calculées à partir des cartographies EPMA quantifiées pour l'ensemble des zones azimutales analysées. Les valeurs tabulées correspondent aux écarts-types associés.	74
Figure III-18 Schéma de principe de l'ACTINIS, photographie du spectromètre de masse et représentation 3D de l'équipement nucléarisé [100].	75
Figure III-19 Spectres de masse des ions secondaires positifs (bleu) et négatifs (rouge) acquis à l'interface pastille-gaine dans la gamme de 1 à 300 m/z.	76
Figure III-20 Compositions isotopiques du césium naturel (vert) et du césium produit par fission (rouge) dans l'aiguille NESTOR 3 en considérant une durée de 40 ans depuis le début de l'irradiation (code d'évolution intégré à GERMINAL).	76
Figure III-21 Spectre de masse en ions secondaires négatifs acquis à l'interface pastille-gaine (courbe bleue) et comparaison avec la composition isotopique du molybdène dans le combustible (histogramme), calculée dans l'aiguille NESTOR 3.	77
Figure III-22 Spectres en énergie en ions secondaires négatifs à l'interface pastille-gaine.	78
Figure III-23 Images ioniques acquises pour les espèces dont les valeurs m/z sont égales à 132 et 130, sans et avec offset de +60V pour cette dernière valeur.	78

Figure III-24 Spectre de masse (courbe rouge) et compositions isotopiques du césium (histogramme vert) et du baryum (histogramme bleu) dans le combustible calculé dans les conditions NESTOR 3 (40 ans).....	79
Figure III-25 (a) Images ioniques acquises en SIMS pour les valeurs $m/z = 133$, 66,5, 137 et 68,5 et énergies d'ionisation des éléments considérés pour chacune de ces valeurs. (b) Cartographies acquises en microsonde du césium et du baryum sur la même zone d'analyse à l'interface pastille-gaine de l'azimut 207° de MA07.	80
Figure III-26 Macrographies des surfaces d'examen des échantillons MA04 - PFM et MA07 - HCF. Les cercles en pointillés indiquent les délimitations des zones périphériques utilisées pour les graphiques polaires de la Figure III-28.....	82
Figure III-27 Macrographies des deux rayons sélectionnés sur les échantillons MA04 et MA07 avec le repérage et les distances mesurées (moyennes et écarts-types sur toute la circonférence) pour les différentes zones microstructurales.....	83
Figure III-28 Graphiques polaires pour les zones d'interface des échantillons MA04 et MA07 correspondant aux cercles en pointillés rouges sur les macrographies de la Figure III-26.	84
Figure III-29 Images optiques de l'interface pastille-gaine à plusieurs azimuts de l'échantillon MA04.	86
Figure III-30 Images optiques de l'interface pastille-gaine à plusieurs azimuts de l'échantillon MA07.	87
Figure III-31 Image optique de l'interface pastille-gaine à l'azimut 122° de MA04, avec le repérage des zones d'analyses en EPMA et SIMS.....	88
Figure III-32 Images de l'interface à l'azimut 122° de MA04 : image en microscopie optique, images SE et BSE acquises en MEB, et cartographies élémentaires obtenues par EPMA.....	90
Figure III-33 Image BSE de l'interface à l'azimut 122° de MA04, montrant les différentes associations d'éléments identifiées à partir des cartographies EPMA (cf. Figure III-32).	91
Figure III-34 Images de l'interface à l'azimut 122° de MA04 : image en microscopie optique, images SE et BSE acquises en MEB, et images ioniques obtenues par SIMS.	93
Figure III-35 (a) Image optique de l'interface 122° de MA04 avec délimitation de la zone d'acquisition des cartographies microsonde ; (b) cartographie microsonde du molybdène de l'interface avec délimitation de la zone d'excavation choisie (trapèze) ; (c) image SE après excavation FIB de l'interface ; (d) image BSE de l'interface en vue oblique par rapport à la surface du tronçon, mettant en évidence le mur en profondeur, situé sur la petite base du trapèze de la zone excavée (fond vert) ; (e) image BSE du mur en profondeur, identifié en (d).	95
Figure III-36 (a) Image BSE du mur en profondeur ; (b) profils quantitatifs extraits des cartographies EPMA à l'interface 122° de MA04 à la position correspondante à l'aplomb du mur, avec deux échelles de concentration.	96
Figure III-37 Image optique de l'interface pastille-gaine à l'azimut 117° de MA07 délimitant les zones d'analyses EPMA et SIMS.....	97

Figure III-38 Cartographies élémentaires EPMA de l'interface à l'azimut 117° de MA07.	99
Figure III-39 Image BSE de l'interface à l'azimut 117° de MA07, montrant les différentes associations d'éléments identifiées à partir des analyses cartographiques EPMA (cf. Figure III-38).	100
Figure III-40 Images ioniques SIMS de l'interface à l'azimut 117° de MA07.	102
Figure III-41 (a) Image optique de l'interface 117° de MA07 avec délimitation de la zone d'acquisition des cartographies microsonde ; (b) cartographie microsonde du fer de l'interface avec délimitation de la zone d'excavation choisie (trapèze) ; (c) image BSE de l'interface avec délimitation de la zone d'excavation choisie ; (d) image BSE après excavation FIB de l'interface en vue oblique par rapport à la surface du tronçon, mettant en évidence le mur en profondeur, situé sur la petite base du trapèze de la zone excavée (fond vert) ; (e) image BSE du mur en profondeur, identifié en (d).	104
Figure III-42 (a) Image BSE du mur ; (b) profils quantitatifs extraits des cartographies EPMA à l'interface 117° de MA07 à la position du mur, avec deux échelles de concentration.	105
Figure III-43 Concentrations atomiques des éléments présents dans les phases de JOG des échantillons MA04 et MA07, déterminées à partir des cartographies EPMA réalisées sur les différentes zones azimutales.	107
Figure III-44 Concentrations atomiques des éléments présents dans les phases de ROG des échantillons MA04 et MA07, déterminées à partir des cartographies EPMA réalisées sur les différentes zones azimutales.	109
Figure III-45 Étapes de préparation des lames minces prélevées à l'interface pastille-gaine : (a) excavation des zones adjacentes, (b) extraction de la lame au moyen d'un micromanipulateur, (c) fixation sur grille, (d) dépôt W et amincissement, (e) vue de la grille support, (f) lame mince sur son support vue du dessus.	111
Figure III-46 Images HAADF d'une zone amorphe identifiée comme une phase de JOG : comparaison avant/après acquisition EDS ; l'encadré en pointillé rouge délimite la zone d'acquisition EDS qui a été endommagée sous l'effet du faisceau électronique.	114
Figure III-47 (a) image MEB en SE et (b) image optique montrant la position de la zone excavée, et (c) image MEB en BSE du mur indiquant la position des lames prélevées à l'interface pastille-gaine à l'azimut 215° de l'échantillon MA04.	116
Figure III-48 Images SE de la lame ROG (a) et (b), de la lame JOG (c) et (d) ; avant (a) et (c) après (b) et (d) affinement provenant de l'interface pastille-gaine sur MA04 et attachée sur une grille support.	117
Figure III-49 (a) Image HAADF (146–200 mrad) de la lame JOG MA04. (b) Cartographies EDS en at% des zones A, B et C délimitées par des encadrés, ainsi que les positions des profils de concentration (Figure III-50) et des zones de compositions reportées (Tableau III-4). Repères indiquant le côté de la lame orienté vers la gaine et celui orienté vers le combustible.	118

Figure III-50 Profils des concentrations atomiques (positions : Figure III-49) de O, Ag, Cs, Mo, Ba et I (P1), de Te, Pd, Fe et Ni (P2) et de Pd, Fe, Mo et Ni (P3) acquis au MET sur la lame JOG MA04.....	119
Figure III-51 Images HAADF (146-200 mrad) et en champ clair et cartographies EDS en at% des zones A et B de la lame JOG MA04 obtenues en MET.....	120
Figure III-52 Image HAADF (146-200 mrad) de la lame JOG MA04 montrant les différentes associations d'éléments identifiées à partir des analyses EDS au MET.	121
Figure III-53 Image en champ clair au MET de la lame JOG MA04 et clichés de diffraction de la lame JOG MA04.....	123
Figure III-54 (a) Image HAADF (146-200 mrad) et cartographie EDS de Cr et Pd en at% et (b) profils des concentrations atomiques de Fe, Pd et Ni (P1) et de Fe, Mo, Ni et Cr (P2) acquis au MET sur la lame ROG MA04. Repères indiquant le côté de la lame orienté vers la gaine et celui orienté vers le combustible.....	125
Figure III-55 Images HAADF (146-200 mrad) et en champ clair et cartographies EDS en at% de la lame ROG MA04 obtenues en MET.....	126
Figure III-56 Image HAADF (146-200 mrad) de la lame ROG MA04 montrant les différentes associations d'éléments identifiées à partir des analyses EDS au MET.	127
Figure III-57 Image en champ clair au MET et clichés de diffraction de la lame ROG MA04.	128
Figure III-58 Image MEB en BSE du mur avec la position des lames prélevées à l'interface pastille-gaine de l'azimut 117° de l'échantillon MA07.....	129
Figure III-59 Images MEB en SE de la lame comb-ROG (a) et (b), de la lame JOG (c) et (d) et de la lame ROG-gaine (e) et (f) ; avant (a), (c) et (e) et après (b), (d) et (f) affinement provenant de l'interface pastille-gaine à l'azimut 117° de MA07 et attachée sur une grille support.....	129
Figure III-60 (a) Image HAADF (113-200 mrad) de la lame JOG MA07 ; (b) Cartographies EDS superposées du molybdène, de l'oxygène, du césium et du baryum dans la zone encadrée de (a) acquises au MET.....	131
Figure III-61 Profils des concentrations atomiques (position : Figure III-60 (b)) de O, Mo, Cs et Ba acquis au MET sur la lame JOG MA07.	131
Figure III-62 Image en champ clair au MET et clichés de diffraction de la lame JOG MA07.	132
Figure III-63 (a) Image HAADF (113-200 mrad) et cartographie Ba, Cs et Pd en at% et (b) profils des concentrations atomiques de Cs, Ba, Mo, O (P1) et de O, Ba et Cs (P2) acquis au MET sur la lame comb-ROG MA07.....	134
Figure III-64 Images HAADF (113-200 mrad), en champ clair et cartographies EDS en at% de la lame combustible-ROG MA07 obtenues en MET.....	135
Figure III-65 Image HAADF (146-200 mrad) de la lame comb-ROG MA07 montrant les différentes associations d'éléments identifiées à partir des analyses EDS au MET.	136

Figure III-66 Image MET et clichés de diffraction de la lame comb-ROG MA07.....	137
Figure III-67 (a) Image HAADF (113-200 mrad) et cartographies du Pd, Mo et Cr en at%. (b) Profils des fractions atomiques de Fe, Pd et Ni acquis au MET sur la lame ROG-gaine MA07. Repères indiquant le côté de la lame orienté vers la gaine et celui orienté vers le combustible.	140
Figure III-68 Images HAADF (113-200 mrad), en champ clair et cartographies EDS en at% de la lame ROG-gaine MA07 obtenues en MET.....	141
Figure III-69 Image HAADF (113-200 mrad) de la lame ROG-gaine MA07 montrant les différentes associations d'éléments identifiées à partir des analyses EDS au MET.	142
Figure III-70 Image MET et clichés de diffraction de la lame ROG-gaine MA07.....	143
Figure III-71 Cartographies microsonde du césium et du baryum et images ioniques (m/z 133, 134, 136, 68.5 et 138) obtenues par SIMS à l'interface pastille-gaine azimuth 117° de MA07. Tableau des décroissances radioactives des isotopes du césium.....	148
Figure III-72 Composition isotopique du baryum dans le combustible en fin d'irradiation NESTOR 3, calculé par GERMINAL. Les barres empilées représentent les contributions relatives de la production par fission directe (Ba) et de la production indirecte via la décroissance des précurseurs Cs, Xe et I). Les rendements de fission indépendants sont donnés pour le ²³⁹ Pu dans la base JEFF 3.1 [17].	149
Figure III-73 Evolution du rapport des intensités mesurées en SIMS pour les valeurs m/z 97 et 98 dans la gaine, l'interface et le combustible de l'échantillon MA04 à l'azimut 20°. Comparaison avec les valeurs des rapports isotopiques ⁹⁷ Mo/ ⁹⁸ Mo naturel (rouge) et estimé par GERMINAL dans le combustible irradié dans les conditions NESTOR 3 (vert).....	150
Figure III-74 Projection sur le ternaire Fe-Pd-Ni, zoomé sur les plages de composition $x_{Fe} = 0,4-1$, $x_{Ni} = 0-0,6$ et $x_{Pd} = 0-0,6$, des compositions atomiques issues des cartographies EDS MET de la lame ROG-gaine de MA07, filtrées selon le critère $x_{Fe} + x_{Ni} + x_{Pd} + x_O \geq 90$ at%. Colorisation selon x_O , normalisée à $x_{Fe} + x_{Ni} + x_{Pd} + x_O$. Domaines de composition des phases du système ternaire Fe-Ni-Pd issus de la littérature, indiqués en rouge : coupe isotherme à 823 K [120], [121]. Diagrammes binaires Fe-Pd et Fe-Ni entre 823 et 1800 K issus de la TAF-ID [6].	152
Figure III-75 Projection sur le ternaire Fe-Pd-Ni des compositions atomiques issues des cartographies EDS MET des lames JOG (a) et ROG (b) de MA04, ainsi que des lames comb-ROG (c) et ROG-gaine (d) de MA07, filtrées selon le critère $x_{Fe} + x_{Ni} + x_{Pd} + x_O \geq 90$ at%. Colorisation selon x_O , normalisée à $x_{Fe} + x_{Ni} + x_{Pd} + x_O$	153
Figure III-76 Projection sur le ternaire Fe-Pd-Ni des compositions atomiques issues des cartographies microsonde de l'interface pastille-gaine des échantillons MA04 (a) et MA07 (b), filtrées selon le critère $(w_{Fe} + w_{Ni} + w_{Pd} + w_O) / w_{total} \geq 0,9$. Colorisation selon x_O , normalisée à $x_{Fe} + x_{Ni} + x_{Pd} + x_O$	154
Figure III-77 Projection sur le ternaire Fe-Pd-Ni des compositions atomiques issues des cartographies microsonde à l'interface pastille-gaine de MA04, filtrées selon le critère $(w_{Fe} + w_{Ni} + w_{Pd} + w_O) / w_{total} \geq 0,9$. Colorisation en fonction de l'azimut.	155

Figure III-78 Cartographie microsonde du fer à l'interface pastille-gaine azimuth 117° de MA07 et profils en concentration à la position indiqué par la flèche. 156

Figure III-79 Projection sur le ternaire Fe-Mo-Ni des compositions atomiques issues des cartographies EDS MET de la lame ROG de MA04 (a), et de la lame ROG-gaine de MA07 (b), filtrées selon le critère $x_{Fe} + x_{Ni} + x_{Mo} + x_{Cr} \geq 90$ at%. Colorisation selon x_{Cr} , normalisée à $x_{Fe} + x_{Ni} + x_{Mo} + x_{Cr}$ 157

Figure III-80 Projection sur le ternaire Fe-Mo-Ni, zoomé sur les plages de composition $x_{Fe} = 0,5-1$, $x_{Ni} = 0-0,5$ et $x_{Pd} = 0-0,5$, des compositions atomiques issues des cartographies EDS MET de la lame ROG-gaine de MA07, filtrées selon le critère $x_{Fe} + x_{Ni} + x_{Mo} + x_{O} \geq 90$ at%. Colorisation selon x_{O} , normalisée à $x_{Fe} + x_{Ni} + x_{Mo} + x_{O}$. Domaine de compositions des phases du système ternaire Fe-Mo-Ni issu de la littérature à une coupe isotherme de 1073 K [124], [125]. 158

Figure III-81 Histogrammes des distributions de la teneur atomique en chrome, normalisée à $x_{Cr} + x_{O}$, à partir des compositions issues des cartographies EDS MET des lames comb-ROG (bleu) et ROG-gaine (rouge) de MA07, filtrées selon le critère $x_{Cr} + x_{O} \geq 90$ at%. 160

Figure III-82 Projection sur le ternaire Cr-Ba-O des compositions atomiques issues des cartographies EDS MET de la lame ROG de MA04 (a) et de lame ROG-gaine de MA07 (d), filtrées selon le critère $x_{Cr} + x_{Ba} + x_{U} + x_{O} \geq 90$ at%. Colorisation selon x_{U} , normalisée à $x_{Cr} + x_{Ba} + x_{U} + x_{O}$ 161

Figure III-83 Projection sur le ternaire Cr-Ba-O des compositions atomiques issues des cartographies microsonde de l'interface pastille-gaine des échantillons MA04 (a) et MA07 (b), filtrées selon le critère $(w_{Cr} + w_{Ba} + w_{U} + w_{O}) / w_{total} \geq 0,9$. Colorisation selon x_{U} , normalisée à $x_{Cr} + x_{Ba} + x_{U} + x_{O}$ 162

Figure III-84 Projection sur le ternaire Pd-Ag-Sn des compositions atomiques issues des cartographies EDS MET de la lame comb-ROG de MA07, filtrées selon le critère $x_{Pd} + x_{Sn} + x_{Ag} + x_{Fe} \geq 85$ at%. Colorisation selon x_{Fe} , normalisée à $x_{Pd} + x_{Sn} + x_{Ag} + x_{Fe}$. Domaine de compositions des phases du système ternaire Pd-Ag-Sn issus de la littérature à une coupe isotherme de 1073 K [133]. 164

Figure III-85 Projection sur le ternaire Cs-Ba-Mo des compositions atomiques issues des cartographies EDS MET de la lame JOG de MA07, filtrées selon le critère $x_{Cs} + x_{Ba} + x_{Mo} + x_{O} \geq 90$ at%. Colorisation selon x_{O} , normalisée à $x_{Cs} + x_{Ba} + x_{Mo} + x_{O}$. Histogrammes associés des distributions des fractions atomiques en Cs, Ba et Mo, normalisées à $x_{Cs} + x_{Ba} + x_{Mo}$, et de la fraction en O, normalisée à $x_{Cs} + x_{Ba} + x_{Mo} + x_{O}$, pour l'ensemble des données filtrées... 166

Figure III-86 Projection sur le ternaire Cs-Ba-Mo des compositions atomiques issues des cartographies microsonde de l'interface pastille-gaine des échantillons MA04 (a) et MA07 (b), filtrées selon le critère $(w_{Cs} + w_{Ba} + w_{Mo} + w_{O}) / w_{total} \geq 0,9$. Colorisation selon x_{O} , normalisée à $x_{Cs} + x_{Ba} + x_{Mo} + x_{O}$. Histogrammes associés des distributions des teneurs atomiques en Cs, Ba et Mo, normalisées à $x_{Cs} + x_{Ba} + x_{Mo}$, et de la teneur en O, normalisée à $x_{Cs} + x_{Ba} + x_{Mo} + x_{O}$, pour l'ensemble des données filtrées. 168

Figure III-87 Cartographie microsonde du tellure à l'interface pastille-gaine azimuth 231° de MA07 et profils en concentration à la position indiquée par la flèche. 170

Figure III-88 Cartographie microsonde du tellure à l'interface pastille-gaine azimuth 170° de MA04 et profils en concentration à la position indiquée par la flèche.....	171
Figure III-89 Cartographie microsonde de l'iode à l'interface pastille-gaine azimuth 156° de MA07 et profils en concentration à la position indiquée par la flèche.....	172
Figure III-90 Cartographie microsonde de l'argent à l'interface pastille-gaine azimuth 274° de MA07 et profils en concentration à la position indiquée par la flèche.	172
Figure III-91 Cartographie microsonde de l'uranium à l'interface pastille-gaine azimuth 207° de MA07 et profils en concentration à la position indiquée par la flèche.	173
Figure IV-1 Puissance linéique normalisée (courbe rouge) et quantités normalisées de césium (courbe verte) et de baryum (courbe bleue) résultant de la production et des décroissances radioactives, calculées avec GERMINAL V2.	180
Figure IV-2 Fractions atomiques en produits de fission à l'interface pastille-gaine correspondant aux : inventaires expérimentaux de MA04 (a) et MA07 (b) obtenus par microsonde (méthodes III.2.1.3.6 et III.2.1.3.7) avec correction Cs et Ba (équations 12 et 13, IV.1.1.1) pour correspondre aux inventaires en fin d'irradiation ; inventaires GERMINAL au plan de flux maximal (PFM) (c) et (e) et au pic en césium en haut de colonne fissile (HCF) (d) et (f) avec GV2 + TAF-ID V8 (c) et (d) et GV3 + TAF-ID V16 (e) et (f) dans le cadre d'une hypothèse de taux de relâchement des produits de fission volatils constitutifs des phases liquides et gazeuses identique à celui des gaz de fission, puis retrouvé dans le jeu pastille-gaine (glf - I.6.4).	183
Figure IV-3 Distribution radiale dans la pastille combustible des quantités molaires des produits de fission constitutifs des phases liquide et gazeuse, normalisées par rapport à la quantité totale sur tout le rayon (0-3000 µm) et intégrées sur toute la durée de l'irradiation. Quantités déterminées à partir de GV3 (OpenCalphad et TAFID V16) pour une tranche axiale correspondant au plan de flux maximal. Rayon du trou central apparent en fin d'irradiation calculé par GERMINAL.....	185
Figure IV-4 Systèmes binaires décrits (vert) et absents (rouge) dans la TAF-ID V20 parmi l'ensemble des systèmes générés en combinant deux à deux les 14 éléments identifiés lors des examens de l'interface de l'aiguille 110 de NESTOR 3. L'ordre des éléments est inversé entre les colonnes et les lignes afin de placer la matrice triangulaire au contact des noms des éléments. Le fer a été volontairement omis des colonnes et l'oxygène des lignes, leurs systèmes binaires étant déjà intégralement représentés sur l'autre axe.....	187
Figure IV-5 Systèmes ternaires décrits (en vert) et absents (rouge) dans la TAF-ID V20, basée sur les systèmes binaires identifiés comme présents dans la Figure IV-4 et les constituants observés à l'interface de l'aiguille 110 de NESTOR 3.	188
Figure IV-6 Evolution du potentiel d'oxygène à l'interface de MA07 en fonction de la fraction atomique en oxygène calculée avec Thermo-Calc et la TAFID V20 pour différentes valeurs de température : 298 K, 800 K, 1000 K et 1200 K.....	191
Figure IV-7 Fractions molaires des phases à l'équilibre en fonction de la fraction atomique en oxygène à une température de 1200 K et une pression de 70 bar, pour l'inventaire MA07. Résultats issus de calculs ThermoCalc avec la base de données TAF-ID V20.	192

Figure IV-8 Fractions atomiques des éléments constitutifs de la phase FCC (Fe,Ni,Pd) en fonction de la fraction atomique en oxygène à une température de 1200 K et une pression de 70 bar, pour l'inventaire MA07. Résultats issus de calculs ThermoCalc avec la base de données TAF-ID V20.	192
Figure IV-9 Fractions atomiques des éléments constitutifs de la phase Liquide (Cs,O,Mo,Ba,Te) en fonction de la fraction atomique en oxygène à une température de 1200 K et une pression de 70 bar, pour l'inventaire MA07. Résultats issus de calculs ThermoCalc avec la base de données TAF-ID V20.....	193
Figure IV-10 Fractions atomiques des éléments constitutifs de la phase Spinelle (FeCr ₂ O ₄) en fonction de la fraction atomique en oxygène à une température de 1200 K et une pression de 70 bar, pour l'inventaire MA07. Résultats issus de calculs ThermoCalc avec la base de données TAF-ID V20.	194
Figure IV-11 Fractions atomiques des éléments constitutifs de la phase τ (Fe,Ni,Te) en fonction de la fraction atomique en oxygène à une température de 1200 K et une pression de 70 bar, pour l'inventaire MA07. Résultats issus de calculs ThermoCalc avec la base de données TAF-ID V20.	195
Figure IV-12 Fractions molaires des phases à l'équilibre en fonction de la fraction atomique en oxygène à une température de 1000 K et une pression de 70 bar, pour l'inventaire MA07. Résultats issus de calculs ThermoCalc avec la base de données TAF-ID V20.	196
Figure IV-13 Fractions atomiques des éléments constitutifs de la phase FCC (Fe,Ni,Pd) en fonction de la fraction atomique en oxygène à une température de 1000 K et une pression de 70 bar, pour l'inventaire MA07. Résultats issus de calculs ThermoCalc avec la base de données TAF-ID V20.	197
Figure IV-14 Fractions atomiques des éléments constitutifs de la phase Laves C14 (Fe ₂ Mo) en fonction de la teneur atomique en oxygène à une température de 1000 K et une pression de 70 bar, pour l'inventaire MA07. Résultats issus de calculs ThermoCalc avec la base de données TAF-ID V20.	197
Figure IV-15 Fractions atomiques des éléments constitutifs de la phase Liquide (Cs,O,Mo,Ba,Te) en fonction de la teneur atomique en oxygène à une température de 1000 K et une pression de 70 bar, pour l'inventaire MA07. Résultats issus de calculs ThermoCalc avec la base de données TAF-ID V20.....	198
Figure IV-16 Fractions molaires des phases à l'équilibre en fonction de la teneur atomique en oxygène à une température de 800 K et une pression de 70 bar, pour l'inventaire MA07. Résultats issus de calculs ThermoCalc avec la base de données TAF-ID V20.	199
Figure IV-17 Fractions atomiques des éléments constitutifs de la phase FCC (Fe,Ni,Pd) en fonction de la teneur atomique en oxygène à une température de 800 K et une pression de 70 bar, pour l'inventaire MA07. Résultats issus de calculs ThermoCalc avec la base de données TAF-ID V20.	200
Figure IV-18 Fractions atomiques des éléments constitutifs de la phase Liquide (Cs,O,Mo,Ba,Te) en fonction de la teneur atomique en oxygène à une température de 800 K et une pression de 70 bar, pour l'inventaire MA07. Résultats issus de calculs ThermoCalc avec la base de données TAF-ID V20.....	200

Figure IV-19 Fractions molaires des phases à l'équilibre en fonction de la teneur atomique en oxygène à une température de 298 K et une pression de 1 bar, pour l'inventaire MA07. Résultats issus de calculs ThermoCalc avec la base de données TAF-ID V20. 201

Figure IV-20 Fractions atomiques des éléments constitutifs de la phase FCC (Fe,Ni,Pd) en fonction de la teneur atomique en oxygène à une température de 298 K et une pression de 1 bar, pour l'inventaire MA07. Résultats issus de calculs ThermoCalc avec la base de données TAF-ID V20..... 202

Liste des tableaux

Tableau II-1 Composition massiques (wt%) de la gaine en acier 15-15 Ti écroui [81].	46
Tableau III-1 Ordre de passage des mesures en microsonde, éléments analysés, raies utilisées et positions $\sin \theta$ ($\times 10^5$). Les indications en rouge signalent les raies susceptibles de provoquer des interférences spectrales sur les éléments d'intérêt.	63
Tableau III-2 Comparaison des masses atomiques pour les éléments naturels présents dans les étalons utilisés en microsonde et pour les éléments produits par fission dans les combustibles de l'irradiation NESTOR 3. Ces dernières ont été calculées à partir des données d'inventaire fournies par GERMINAL et en considérant une durée de 40 ans entre le début d'irradiation et les examens.	66
Tableau III-3 Surfaces des parties oxydes et poreuses d'une part et des parties métalliques d'autre part, identifiées à l'interface pastille - gaine des échantillons MA04 et MA07.	85
Tableau III-4 Compositions (at%) des zones numérotées sur la Figure III-49 de la lame JOG MA04.	119
Tableau III-5 Résultats de l'indexation CrystBox du cliché de diffraction de la Figure III-53 (c) pour une phase Fe-Pd-Ni de la lame JOG MA04, en utilisant comme référence la structure FCC du fer ($a = 3,66 \text{ \AA}$, $Fm\bar{3}m$) [105].	123
Tableau III-6 Résultats de l'indexation CrystBox du cliché de diffraction de la Figure III-53 (c) pour une phase Fe-Pd-Ni de la lame JOG MA04, en utilisant comme référence la structure $L1_0$ de FePd ($a = b = 2,71 \text{ \AA}$, $c = 3,74 \text{ \AA}$, $P4/mmm$) [109]. Les paramètres présentés sont identiques à ceux décrits pour le Tableau III-5.	124
Tableau III-7 Compositions (at%) des zones numérotées sur la Figure III-54 (a) de la lame ROG MA04.	125
Tableau III-8 Résultats de l'indexation CrystBox du cliché de diffraction de la Figure III-57 (a) pour une phase de l'acier 15-15 Ti de la lame ROG MA04, en utilisant comme référence la structure FCC du fer ($a = 3,66 \text{ \AA}$, $Fm\bar{3}m$) [105]. Les paramètres présentés sont identiques à ceux décrits pour le Tableau III-5.	128
Tableau III-9 Compositions (at%) des zones numérotées sur la Figure III-60 de la lame JOG MA07.	131
Tableau III-10 Compositions (at%) des zones numérotées sur la Figure III-63 de la lame comb-ROG MA07.	134
Tableau III-11 Identification des plans possibles par rapport à la structure de référence, déterminés avec CrystBox sur les anneaux pointés de diffraction de la Figure III-66 (a)	

correspondant au combustible oxyde de la lame comb-ROG MA07, indexée selon une structure de type fluorite de UO_2 ($a = 5,45 \text{ \AA}$, $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$) [114]..... 137

Tableau III-12 Résultats de l'indexation CrysTBox du cliché de diffraction de la Figure III-66 (b) pour une phase Fe-Ni sur la lame comb-ROG MA07, en utilisant comme référence la structure BCC du fer ($a = 2,86 \text{ \AA}$, $\text{Im}\bar{3}\text{m}$) [110]. Les paramètres présentés sont identiques à ceux décrits pour le Tableau III-5. 138

Tableau III-13 Résultats de l'indexation CrysTBox du cliché de diffraction de la Figure III-66 (c) pour une phase Fe-Pd-Ni sur la lame comb-ROG MA07, en utilisant comme référence la structure FCC du fer ($a = 3,66 \text{ \AA}$, $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$) [105]. Les paramètres présentés sont identiques à ceux décrits pour le Tableau III-5. 138

Tableau III-14 Résultats de l'indexation CrysTBox du cliché de diffraction de la Figure III-66 (c) pour une phase Fe-Pd-Ni sur la lame comb-ROG MA07, en utilisant comme référence la structure L1_0 de FePd ($a = b = 2,71 \text{ \AA}$, $c = 3,74 \text{ \AA}$, P4/mmm) [109]. Les paramètres présentés sont identiques à ceux décrits pour le Tableau III-5..... 138

Tableau III-15 Compositions (at%) des zones numérotées sur la Figure III-67 de la lame ROG-gaine MA07..... 140

Tableau III-16 Résultats de l'indexation CrysTBox du cliché de diffraction de la Figure III-70 (a) pour une phase Fe-Pd-Ni sur la lame ROG-gaine MA07, en utilisant comme référence la structure FCC du fer ($a = 3,66 \text{ \AA}$, $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$) [105]. Les paramètres présentés sont identiques à ceux décrits pour le Tableau III-5. 144

Tableau III-17 Résultats de l'indexation CrysTBox du cliché de diffraction de la Figure III-70 (a) pour une phase Fe-Pd-Ni sur la lame ROG-gaine MA07, en utilisant comme référence la structure L1_0 de FePd ($a = b = 2,71 \text{ \AA}$, $c = 3,74 \text{ \AA}$, P4/mmm) [109]. Les paramètres présentés sont identiques à ceux décrits pour le Tableau III-5..... 144

Tableau III-18 Distances interréticulaires déterminées sur CrysTBox ; cliché de diffraction Figure III-70 (b) d'un grain correspondant à une phase Fe-Mo-Ni sur la lame ROG-gaine MA07. 145

Tableau III-19 Résultats de l'indexation CrysTBox du cliché de diffraction de la Figure III-70 (d) pour une phase Cr-O sur la lame ROG-gaine MA07, en utilisant comme référence la structure orthorhombique de CrO_3 ($a = 4,72 \text{ \AA}$, $b = 8,55 \text{ \AA}$, $c = 5,71 \text{ \AA}$, Ama2) [115]. Les paramètres présentés sont identiques à ceux décrits pour le Tableau III-5. 145

Tableau III-20 Identification des plans possibles par rapport à la structure de référence, déterminés avec CrysTBox sur les cercles de diffraction de la Figure III-66 (e) correspondant à une phase Cr-O sur la lame ROG-gaine MA07, indexée selon une structure de type corindon de Cr_2O_3 ($a = b = 5 \text{ \AA}$, $c = 13,51 \text{ \AA}$, $\text{R}\bar{3}\text{c}$) [116]..... 145

Tableau III-21 Compositions moyennes et écarts-types associés en pourcentage atomique des éléments Fe, Pd, Ni et O, filtrées selon le critère $x_{\text{Fe}} + x_{\text{Ni}} + x_{\text{Pd}} + x_{\text{O}} \geq 90 \text{ at\%}$ pour les mesures EDS sur les lames MET, et selon le critère $(w_{\text{Fe}} + w_{\text{Ni}} + w_{\text{Pd}} + w_{\text{O}}) / w_{\text{total}} \geq 0,9$ pour les mesures microsonde réalisées à l'interface pastille-gaine des tronçons..... 156

Tableau III-22 Compositions moyennes et écarts-types associés en pourcentage atomique des éléments Fe, Mo, Ni, Cr et O, filtrées selon le critère $x_{Fe} + x_{Ni} + x_{Pd} + x_{Cr} + x_O \geq 90$ at%.	159
Tableau III-23 Compositions moyennes et écarts-types associés en pourcentage atomique des éléments Cr et O, filtrées selon le critère $x_{Cr} + x_O \geq 90$ at%.	160
Tableau III-24 Compositions moyennes et écarts-types associés en pourcentage atomique des éléments Fe, Pd, Ni et O, filtrées selon le critère $x_{Cr} + x_{Ba} + x_U + x_O \geq 90$ at% pour les mesures EDS sur les lames MET, et selon le critère $(w_{Cr} + w_{Ba} + w_U + w_O) / w_{total} \geq 0,9$ pour les mesures microsonde réalisées à l'interface pastille-gaine des tronçons.	162
Tableau III-25 Compositions moyennes et écarts-types associés en pourcentage atomique des éléments Pd, Sn, Ag et Fe, filtrées selon le critère $x_{Pd} + x_{Sn} + x_{Ag} + x_{Fe} \geq 85$ at%.	164
Tableau III-26 Compositions moyennes et écarts-types associés en at% des éléments Cs, Ba, Mo et O, filtrées selon le critère $x_{Cs} + x_{Ba} + x_{Mo} + x_O \geq 90$ at% pour les mesures EDS sur les lames MET, et selon le critère $(w_{Cs} + w_{Ba} + w_{Mo} + w_O) / w_{total} \geq 0,9$ pour les mesures microsonde réalisées à l'interface pastille-gaine des tronçons.	169
Tableau III-27 Composition élémentaire globale moyenne (en at%) de l'interface pastille-gaine (JOG et ROG) pour les échantillons MA04 et MA07, les valeurs reportées correspondant à la moyenne $\pm$ l'écart-type et ne conservant que les éléments de teneur supérieure à 1 at%.	177
Tableau III-28 Récapitulatif des spéciations identifiées à l'interface pastille-gaine au cours de ces EPI.	177
Tableau IV-1 Composition de l'inventaire simplifié utilisée pour les calculs thermochimiques correspondant à l'interface de l'échantillon MA07 en fin d'irradiation.	190
Tableau IV-2 Conditions des calculs thermodynamiques pour l'étude paramétrique.	190

Titre : Caractérisation en soutien à la modélisation du Joint Oxyde-Gaine et de la couche de corrosion interne de gaine dans le combustible oxyde irradié en réacteur à neutrons rapides

Résumé : Les études sur les combustibles de la filière des réacteurs à neutrons rapides refroidis au sodium (RNR-Na) ont mis en évidence, à fort taux de combustion, la formation d'un Joint Oxyde-Gaine (JOG), dû à la migration et à la condensation de produits de fission volatils à l'interface pastille-gaine. La présence de ces produits corrosifs, combinée à des températures élevées, peut conduire à une corrosion interne de la gaine par Réaction Oxyde-Gaine (ROG).

La plateforme de simulation PLEIADES intègre l'outil de calcul scientifique (OCS) GERMINAL, dédié à la simulation du comportement en irradiation des éléments à combustible oxyde mixte (U,Pu)O₂ des RNR-Na. Le modèle de référence du JOG et de la ROG dans GERMINAL repose sur une description empirique simplifiée. Afin d'améliorer la modélisation du comportement chimique sous irradiation, une approche thermochimique basée sur le couplage de l'outil OpenCalphad avec la base de données TAF-ID a été intégrée à l'OCS GERMINAL. Cette approche est utilisée pour développer un modèle avancé du JOG et constitue une base pour un futur modèle de la ROG, permettant une description détaillée des phases formées à l'interface pastille-gaine. La validation de ce modèle avancé nécessite de nouvelles données expérimentales.

Dans le cadre du travail de thèse, des examens post-irradiatoires ont été réalisés au LECA-STAR sur deux échantillons combustibles issus d'une même aiguille irradiée lors de l'expérience NESTOR 3 dans le réacteur Phénix. Ces examens ont mobilisé un ensemble de techniques analytiques complémentaires (microscopie optique, MEB, EPMA, SIMS et MET) et ont nécessité des développements méthodologiques pour optimiser la caractérisation de l'interface pastille-gaine.

Les résultats obtenus à différentes échelles ont in fine permis d'établir l'inventaire détaillé des éléments présents au sein du JOG et de la ROG : l'oxygène et des produits de fission (Cs, Ba, Mo, Pd, Te et I) issus du combustible d'une part et des éléments (Fe, Ni et Cr) issus de la gaine d'autre part. La confrontation de ces résultats avec les prédictions des calculs CALPHAD a permis d'identifier plusieurs axes d'amélioration du modèle avancé, concernant notamment le choix des paramètres d'entrée du calcul thermochimique et les pistes d'extension de la base de données thermodynamiques TAF-ID.

Mots-clés : nucléaire, RNR-Na, combustible oxyde irradié, Joint Oxyde-Gaine, Réaction Oxyde-Gaine, produits de fission, gaine en acier, corrosion interne, micro-analyses, thermochimie, CALPHAD

Title: Characterization in Support of the Modeling of the Joint Oxyde-Gaine and the Inner Cladding Corrosion Layer in Oxide Fuel Irradiated in a Fast Neutron Reactor

Abstract: Studies on fuels from sodium-cooled fast reactors (SFR) have highlighted, at high burnup, the formation of a Joint Oxyde-Gaine (JOG), resulting from the migration and condensation of volatile fission products at the pellet-cladding interface. The presence of these corrosive products, combined with high temperatures, can lead to internal corrosion of the cladding through fuel-cladding chemical interaction (FCCI).

The PLEIADES simulation platform integrates the GERMINAL scientific calculation tool, dedicated to the simulation of the irradiation behavior of mixed oxide (U,Pu)O₂ fuel elements for SFRs. The reference JOG and FCCI models implemented in GERMINAL rely on a simplified empirical description. In order to improve the modeling of chemical behavior under irradiation, a thermochemical approach based on coupling the OpenCalphad tool with the TAF-ID database has been integrated into GERMINAL. This approach is used to develop an advanced JOG model and constitutes a basis for a future FCCI model, enabling a detailed description of the phases formed at the pellet-cladding interface. Validation of this advanced model requires new experimental data.

As part of this PhD work, post-irradiation examinations were carried out at LECA-STAR on two fuel samples taken from the same fuel pin irradiated during the NESTOR 3 experiment in the Phénix reactor. These examinations involved a set of complementary analytical techniques (optical microscopy, SEM, EPMA, SIMS, and TEM) and required methodological developments to optimize the characterization of the pellet-cladding interface.

The results obtained at different scales ultimately made it possible to establish a detailed inventory of the elements present within the JOG and the FCCI zone: oxygen and fission products (Cs, Ba, Mo, Pd, Te, and I) from the fuel, on the one hand, and elements (Fe, Ni, and Cr) from the cladding, on the other hand. Comparison of these results with predictions from CALPHAD calculations made it possible to identify several directions for improving the advanced model, particularly with regard to the choice of input parameters for thermochemical calculations and the possible extensions of the TAF-ID thermodynamic database.

Keywords: nuclear, SFR, irradiated oxide fuel, Joint Oxyde-Gaine, Fuel-Cladding Chemical Interaction, fission products, steel cladding, internal corrosion, microanalysis, thermochemistry, CALPHAD