



**HAL**  
open science

## **Fragmentation du combustible nucléaire UO<sub>2</sub> en environnement oxydant : Etude cinétique et phénoménologique**

Ludovic Quémard, Lionel Desgranges, Vincent Bouineau, Françoise Valdivieso, Michèle Pijolat, Nadine Millot, Jean-Claude Nièpce, Gianguido Baldinozzi, Arnaud Poulesquen

► **To cite this version:**

Ludovic Quémard, Lionel Desgranges, Vincent Bouineau, Françoise Valdivieso, Michèle Pijolat, et al.. Fragmentation du combustible nucléaire UO<sub>2</sub> en environnement oxydant : Etude cinétique et phénoménologique. Matériaux 2006, Nov 2006, Dijon, France. hal-00600405

**HAL Id: hal-00600405**

**<https://hal.science/hal-00600405v1>**

Submitted on 14 Jun 2011

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

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

## Fragmentation du combustible nucléaire $UO_2$ en environnement oxydant : Etude cinétique et phénoménologique

L. Quémard<sup>a</sup>, L. Desgranges<sup>a</sup>, V. Bouineau<sup>a</sup>, F. Valdivieso<sup>b</sup>, M. Pijolat<sup>b</sup>, N. Millot<sup>c</sup>, J.C. Niepce<sup>c</sup>, G. Baldinozzi<sup>d</sup> et A. Poulesquen<sup>e</sup>

<sup>a</sup> CEA Cadarache, DEN/DEC/SA3C/L2EC, Bat.315/316, 13108 St. Paul-lez-Durance, ludovic.quemard@cea.fr

<sup>b</sup> LPMG, Ecole Nationale Supérieure des Mines de St-Etienne, Centre SPIN, Equipe PROCESS, 158, Cours Fauriel, 42023 St-Etienne CEDEX 2, mpijolat@emse.fr

<sup>c</sup> LRRS, Equipe MANAPI, UMR 5613 CNRS-Université de Bourgogne, 9 Av. Alain Savary BP 47870, 21078 Dijon, nmillot@u-bourgogne.fr

<sup>d</sup> SPMS, UMR 8580 CNRS-Ecole Centrale Paris, Grande Voie des Vignes, 92295 Châtenay-Malabry, baldinozzi@spms.ecp.fr

<sup>e</sup> CEA Saclay, DEN/DPC/SECR/L3MR, Bat. 450, 91191 Gif-sur-Yvette, arnaud.poulesquen@cea.fr

---

### RESUME:

Une des voies envisagées pour apporter de la flexibilité à la gestion du combustible  $UO_2$  usé/irradié est son entreposage à sec. Ce mode de gestion pose en particulier la question de la tenue du combustible en cas de scénario accidentel qui entraînerait la mise à l'air des pastilles de  $UO_2$ . La cinétique d'oxydation et la phénoménologie de la fragmentation de  $UO_2$  entre 250 et 330°C ont été étudiées à partir de vieillissements sous  $O_2$  et sous air de monocristaux et de fragments de pastilles de combustible non irradiés. En environnement oxydant, l'initiation de la fissuration semble due à la relaxation des contraintes de traction induites par la contraction du réseau cristallin lors de la croissance d'une couche de  $U_4O_9/U_3O_7$  en surface de  $UO_2$ . Ainsi, une période d'incubation avant fissuration, dont la durée chute avec l'augmentation de la température, est mise en évidence. Durant leur oxydation, monocristaux et fragments présentent une fissuration progressive conduisant à leur subdivision jusqu'à une taille de grain submicronique.

**MOTS-CLES :** combustible  $UO_2$ , entreposage à sec, oxydation, fragmentation.

---

### 1. Introduction

L'entreposage à sec des combustibles usés/irradiés est étudié comme une des voies permettant d'apporter de la flexibilité à leur gestion [1]. Ce mode de gestion pose en particulier la question de la tenue des pastilles de combustible  $UO_2$  en cas de scénario accidentel qui entraînerait leur mise en contact avec l'oxygène atmosphérique. En effet, en raison de la puissance résiduelle fournie par la décroissance des produits de fission, la température attendue au début de l'entreposage et durant plusieurs années d'une pastille de combustible  $UO_2$  est supérieure à 150-200°C. Dans de telles conditions, l'oxydation de  $UO_2$  jusqu'à  $U_3O_8$  peut s'accompagner d'un fort accroissement volumique susceptible de conduire (i) à la pulvérisation des pastilles de combustible, (ii) à la ruine du crayon combustible et (iii) à la dissémination des produits de fission dans l'environnement. La connaissance et la prévision de l'évolution à long terme (plusieurs centaines d'années) des pastilles de combustible en environnement oxydant sont donc primordiales pour optimiser la sûreté des installations d'entreposage.

Il est généralement admis que l'oxydation de  $UO_2$  à une température inférieure à 400°C se décompose en deux étapes [2, 3]:



UO<sub>2</sub> cristallise dans une structure Cubique Faces Centrées type Fluorine (CaF<sub>2</sub>). Les produits d'oxydation intermédiaires, obtenus par insertion d'atomes d'oxygène dans la maille CFC, dérivent de cette structure et s'accompagnent d'une légère contraction volumique. Ainsi, U<sub>4</sub>O<sub>9</sub> conserve une symétrie cubique mais une distorsion quadratique est notée pour U<sub>3</sub>O<sub>7</sub> [4, 5]. Au contraire, la transformation U<sub>3</sub>O<sub>7</sub> ⇒ U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> est associée à une profonde modification structurale car U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> adopte une structure orthorhombique [6]. Ceci s'accompagne d'un fort accroissement volumique ( $\Delta v/v_0 = 36,6\%$ ) [7] qui provoque un éclatement des grains et leur subdivision [8, 9].

A une température inférieure à 200°C, la formation de U<sub>4</sub>O<sub>9</sub>/U<sub>3</sub>O<sub>7</sub> en surface d'un grain d'une poudre de UO<sub>2</sub> non irradiée est contrôlée par la diffusion d'oxygène à travers la couche oxydée [2, 10]. La cinétique d'oxydation suit alors une loi pseudo-parabolique et la formation de U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> n'est pas observée. Au delà de 275°C, la formation de U<sub>3</sub>O<sub>7</sub> n'est pas détectée soit parce que sa transformation en U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> est très rapide, soit parce que U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> germe et croît directement à partir de UO<sub>2</sub>. La cinétique d'oxydation qui en résulte adopte alors une évolution sigmoïdale [11, 12, 13]. Entre 200 et 275°C, la cinétique d'oxydation mise en évidence est intermédiaire entre les deux premières. Elle se caractérise par (i) une évolution initiale pseudo-parabolique associée à la formation de U<sub>4</sub>O<sub>9</sub>/U<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, puis (ii) un plateau correspondant au blocage cinétique de la réaction U<sub>3</sub>O<sub>7</sub> ⇒ U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> et enfin (iii) une évolution sigmoïdale attribuée à la génération de U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>.

La formation de U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> est généralement décrite à partir des données cinétiques par un modèle de germination-croissance de type Avrami-Erofeev [14, 15]. Toutefois ce modèle n'est pas complètement satisfaisant car il considère une germination homogène de la nouvelle phase dans tout le volume alors que cette dernière n'a lieu qu'en surface de UO<sub>2</sub>. En outre, il ne tient pas compte d'une possible influence de la fissuration sur la cinétique d'oxydation (création de surfaces réactionnelles,...). Ainsi, une revue bibliographique révèle une grande incertitude dans la détermination des énergies d'activation associées aux mécanismes de germination et de croissance [3].

Afin d'approfondir l'étude de la transformation UO<sub>2</sub> ⇒ U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, l'approche cinétique de l'oxydation a été couplée à une étude phénoménologique de la fragmentation associée. Les études sont menées entre 250 et 330°C sur des monocristaux de UO<sub>2</sub> et des fragments de pastilles frittées de combustible UO<sub>2</sub> non irradié. Des analyses structurales ponctuelles permettent d'identifier les phases oxydées et viennent compléter les travaux.

## 2. Techniques expérimentales

Les oxydations sont menées sur des monocristaux de UO<sub>2</sub> et des fragments de pastilles frittées de combustible UO<sub>2</sub> non irradié (Tableau 1). Les suivis d'oxydation isotherme par analyse thermo-gravimétrique (ATG) et par calorimétrie différentielle (DSC) sont réalisés sur des monocristaux oxydés à 250 et 330°C dans un mélange gazeux He/O<sub>2</sub> (80/20) s'écoulant à 2 L.h<sup>-1</sup> (ATG-DSC 111, Setaram, France). Les débits gazeux sont contrôlés par des débitmètres massiques (Brooks 5850S) et la vitesse de montée en température est de 20°C.min<sup>-1</sup>. Préalablement à l'essai d'oxydation, un traitement de réduction isotherme de 15 minutes à 550°C (20°C.min<sup>-1</sup>) est effectué dans un mélange He/H<sub>2</sub> (96/4) s'écoulant à 2 L.h<sup>-1</sup>. Il est suivi d'une purge de 30 minutes à température ambiante sous He<sub>(g)</sub> (30 L.h<sup>-1</sup>).

L'étude phénoménologique de l'oxydation est réalisée au Microscope Electronique à Balayage Environnemental (MEB XL30 ESEM-FEG, FEI, Pays-Bas) sur des monocristaux et des fragments de pastilles de combustible oxydés in-situ à 250, 285, 300 et 330°C, sous une pression partielle d'oxygène constante et en large excès d'environ 267 Pa.

L'étude structurale par Diffraction des Rayons X (DRX) est menée sur un monocristal oxydé ex-situ sous air à 300°C dans un four de traitement thermique. Une anticathode de cuivre et un monochromateur avant permettent de sélectionner la radiation K $\beta$  du Cuivre ( $\lambda = 0,13922$  nm) comme source de rayonnement X.

Echantillon	Masse (mg)	T (°C)	Gaz	Durée (h)	Tech. expérimentale
Monocristaux	35,1	330 ±1	He/O <sub>2</sub> (80/20)	8	ATG-DSC
	32,8	250 ±1	He/O <sub>2</sub> (80/20)	20	ATG-DSC
	18,5	250 ±1	He/O <sub>2</sub> (80/20)	16	ATG-DSC
	< 0,3	250 ±5	O <sub>2</sub>	6,5	MEB Env <sup>al</sup>
	< 0,3	285 ±5	O <sub>2</sub>	5,75	MEB Env <sup>al</sup>
	< 0,3	300 ±5	O <sub>2</sub>	5	MEB Env <sup>al</sup>
	< 0,3	330 ±5	O <sub>2</sub>	5,6	MEB Env <sup>al</sup>
	< 0,3	330 ±5	O <sub>2</sub>	4,8	MEB Env <sup>al</sup>
	210	300 ±10	Air (ex-situ)	17	DRX
Fragments	< 0,2	250 ±5	O <sub>2</sub>	6,75	MEB Env <sup>al</sup>
	< 0,2	285 ±5	O <sub>2</sub>	5	MEB Env <sup>al</sup>
	< 0,2	300 ±5	O <sub>2</sub>	5	MEB Env <sup>al</sup>
	< 0,2	330 ±5	O <sub>2</sub>	5,5	MEB Env <sup>al</sup>
	< 0,2	330 ±5	O <sub>2</sub>	1,5	MEB Env <sup>al</sup>

Tableau 1 : Conditions d'oxydation in-situ des monocristaux de UO<sub>2</sub> et des fragments de pastilles frittées de combustible UO<sub>2</sub> non irradiés.

### 3. Résultats

#### 3.1. Etude cinétique

Les traitements de réduction préalables provoquent des variations massiques non significatives indiquant une faible oxydation des monocristaux initiaux et/ou une transformation jusqu'à UO<sub>2,00</sub> inachevée. Un examen en microscopie optique ne décele aucune modification morphologique apparente du solide après son traitement (macro-fissures, fragmentation,...).

Les oxydations à 250°C pendant 20 et 16 heures conduisent à des variations massiques et des fluctuations de la puissance thermique qui sont confondues avec le bruit de fond de la balance. Ainsi, contrairement aux poudres [3] et en accord avec leur faible surface spécifique ( $\approx 5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), les monocristaux ont une vitesse d'oxydation très faible à 250°C et le degré d'avancement réactionnel à la fin de l'essai  $\alpha$ , défini par la relation (2), est inférieur à 0,01 :

$$\alpha = \frac{(\Delta m/m_0)_t}{(\Delta m/m_0)_{\text{theo}}} \quad (2)$$

avec  $(\Delta m/m_0)_t$  : variation de masse mesurée à l'instant t et  $(\Delta m/m_0)_{\text{theo}}$  : gain de masse final théorique correspondant à transformation totale UO<sub>2</sub> ⇒ U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (= 3,95%).

Toutefois, les caractérisations morphologiques post-oxydation montrent que ces monocristaux sont fissurés et fragmentés à l'issue de leur traitement (Figure 1, plan de fracture en pointillé). En outre, leur surface présente une forte tendance à l'effritement/écaillage lors des manipulations post-oxydation. Des fissures, d'environ 5 µm d'ouverture, sont observées au niveau des coins de l'échantillon qui sont des zones présentant initialement une forte concentration de contrainte. Des plans de clivage lisses et en marche d'escalier sont également mis en évidence (Figure 1). Des observations comparables ont été réalisées dans le cas de la décarbonatation/fragmentation de CaCO<sub>3</sub> [16].



Figure 1: Micrographies MEB montrant la fragmentation d'un monocristal de  $UO_2$  oxydé ex-situ à  $250^\circ C$  pendant 16 h dans un mélange  $He/O_2$  (80/20) à  $2 L.h^{-1}$ : (a) état final et (b) zone de fracture.

L'oxydation à  $330^\circ C$  pendant 8 heures conduit à une prise de masse finale de 4,22%, après soustraction du bruit de fond de la balance (Figure 2a). Ceci correspond à l'oxydation totale du monocristal en  $U_3O_8$  ( $UO_{2,67}$ ). Le calcul du degré d'avancement réactionnel final  $\alpha$  indique une légère sur-stœchiométrie de l'oxyde notée  $UO_{2,71\pm 0,03}$ . Comme attendu, la transformation  $UO_2 \Rightarrow U_3O_8$  s'est accompagnée d'un accroissement volumique important provoquant la pulvérisation du monocristal [McEachern, 1998].

A une température supérieure à  $275^\circ C$ , la cinétique d'oxydation de poudres de  $UO_2$  est décrite par une unique courbe sigmoïde [3, 17], la phase  $U_3O_7$  n'étant pas observée dans ces conditions. Dans le cas du monocristal oxydé à  $330^\circ C$ , un court plateau est mis en évidence en début d'oxydation pour une prise de masse de 0,25% ( $\alpha = 0,06$ ). Il est précédé d'une évolution parabolique (diffusion de l'oxygène dans la couche  $U_3O_7$ ) puis suivi d'une évolution sigmoïdale attribuée à la formation de  $U_3O_8$ . Le plateau témoigne d'un ralentissement de la réaction d'oxydation qui serait associé à l'initiation de la réaction  $U_3O_7 \Rightarrow U_3O_8$ . Cependant, il apparaît à un gain de masse 8 fois plus faible que celui observé dans le cas de poudres de  $UO_2$  où il correspond alors à la stœchiométrie de la phase  $U_3O_7$  ( $\Delta m/m_0 = 1,95\%$ ,  $\alpha \approx 0,5$ ) [3].

Le test de la stationnarité est réalisé par comparaison des évolutions de la vitesse de variation massique et de la puissance thermique au cours du temps (Figure 2b). La quasi-superposition des courbes durant toute la réaction permet de considérer, en première approximation, que le système réactionnel est pseudo-stationnaire, c'est à dire qu'il n'y a pas accumulation d'intermédiaires réactionnels.

Ainsi, le rapport constant entre la vitesse de variation massique et la puissance thermique ( $R^2 = 0,991$ ) permet de calculer l'enthalpie de la réaction  $UO_2 \Rightarrow U_3O_8$  (Figure 2c),  $\Delta H_{calc}$  ( $kJ.mol_{UO_2}^{-1}$ ), à partir de l'équation (3):

$$\Delta H_{calc} = 0,02.M_{O_2} \left( \frac{dQ}{dt} / \frac{d\Delta m}{dt} \right) \quad (3)$$

avec  $\frac{d\Delta m}{dt}$ : vitesse de variation massique ( $mg.min^{-1}$ ),  $\frac{dQ}{dt}$ : puissance thermique (mW) et  $M_{O_2}$ : masse molaire de  $O_2$  ( $\approx 32 g.mol^{-1}$ ).

L'enthalpie de réaction calculée est:  $\Delta H_{calc} = 111 kJ.mol_{UO_2}^{-1}$ . Elle est proche de l'enthalpie théorique de la réaction  $UO_2 \Rightarrow U_3O_8$ , déterminée à partir des tables thermodynamiques, à une température de  $327^\circ C$ :  $\Delta H_{thermo}^{600K} = 104 kJ.mol_{UO_2}^{-1}$  (Figure 2c).

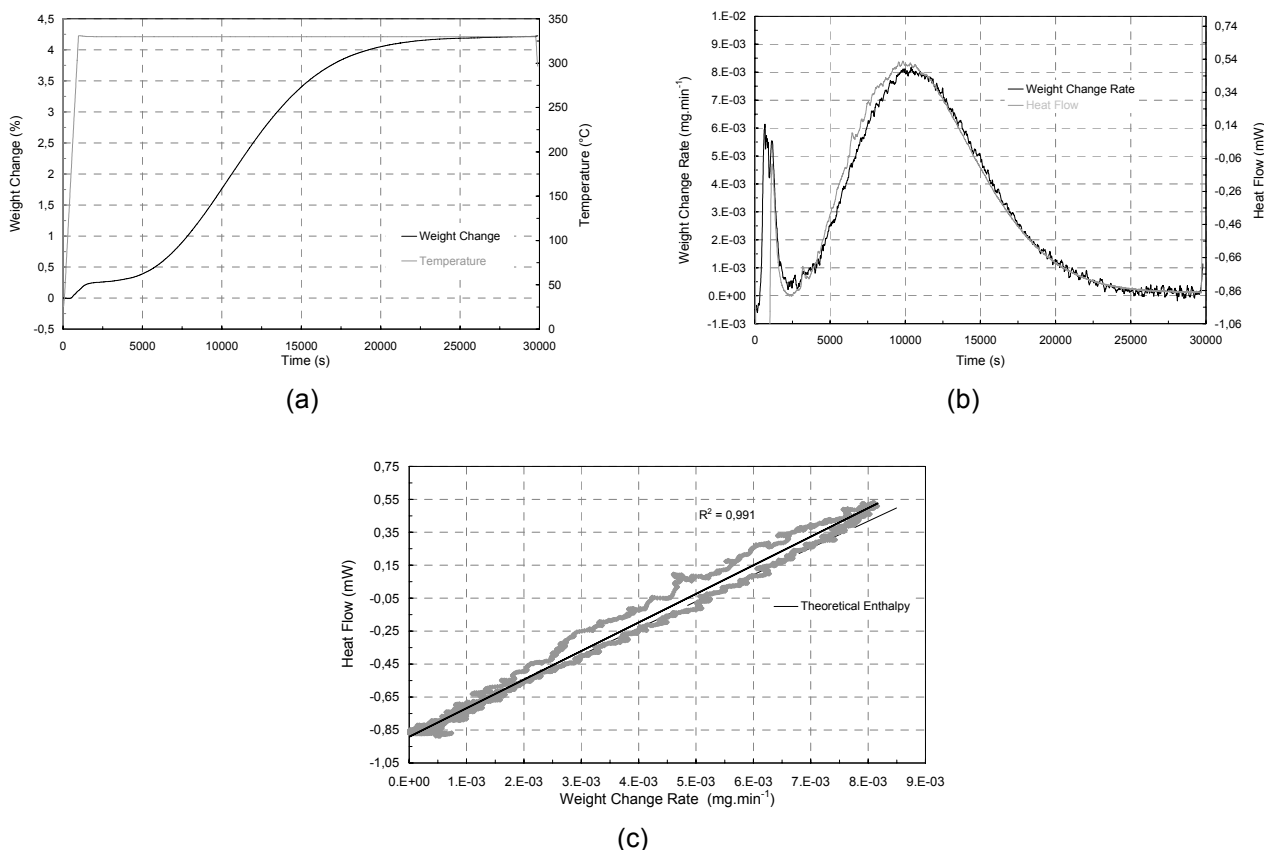


Figure 2: Oxidation isotherme d'un monocristal de  $UO_2$  non irradié à  $330^\circ C$  sous  $P_{O_2} = 267 Pa$  pendant 8 h dans un mélange  $He/O_2 (g)$  (80/20) à  $2 L.h^{-1}$ : (a) Variation massique après soustraction de la ligne de base, (b) Test de la stationnarité et (c) Détermination de l'enthalpie de la réaction  $UO_2 \rightleftharpoons U_3O_8$ .

### 3.2. Etude phénoménologique

Les suivis d'oxydation in-situ au MEB environnemental, effectués entre  $285$  et  $330^\circ C$  sur monocristaux, mettent en évidence un mode de fissuration progressif tout au long de l'oxydation (Figures 3a et 3b). Les fissures sont majoritairement non traversantes et les clivages successifs du monocristal conduisent à sa subdivision (Figure 3c). L'origine des premières fissures est fortement dépendante des singularités présentées par l'échantillon (état de surface, coins anguleux,...). Le réseau de fissuration ainsi créé délimite des domaines cohérents du solide qui restent solidaires entre eux. Les sous-grains issus de la subdivision sont anguleux (plans de clivage) et leur taille apparente varie entre  $750 nm$  et  $3 \mu m$  (Figure 5a). L'accroissement volumique continu du monocristal au cours de l'oxydation a pour origine un foisonnement dû à sa multi-fissuration et un gonflement associé à la formation de  $U_3O_8$  [7].

L'évolution morphologique de fragments de pastilles de combustible oxydés présente de nombreuses similitudes avec celle des monocristaux. Cependant, la fissuration trans-granulaire assimilable aux clivages observés sur monocristaux (Figure 4c) est ici précédée d'une étape de fissuration aux joints de grain (Figures 4a et 4b) qui sont des zones de défauts du matériau (oxydation préférentielle et concentration de contraintes). Comme dans le cas des monocristaux et pour des raisons similaires, l'accroissement volumique continu du fragment est également observé. Oxydés dans des conditions équivalentes (température, durée d'oxydation,  $P_{O_2}$ ), les fragments de pastilles de combustible et les monocristaux présentent un état final similaire (Figure 5).

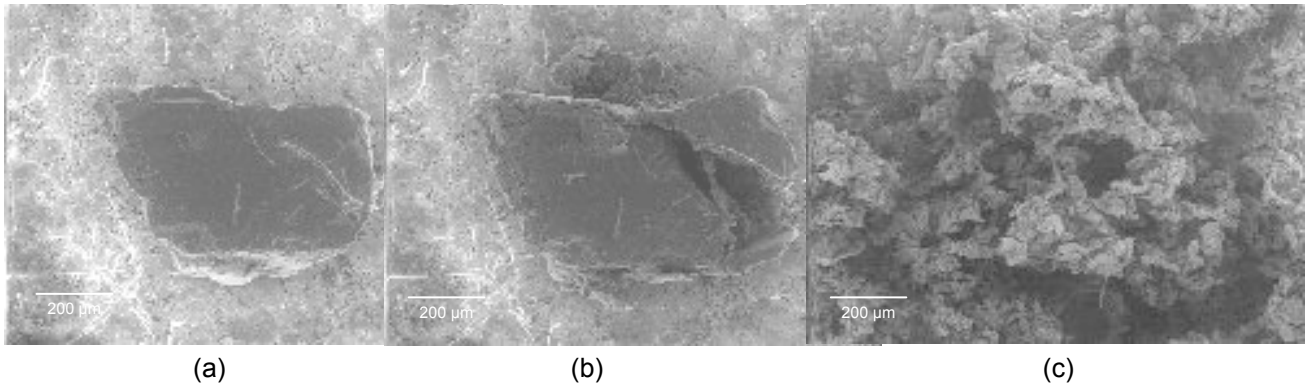


Figure 3: Fragmentation d'un monocristal de  $UO_2$  oxydé in-situ au MEB Environnemental à  $330^\circ C$  sous  $P_{O_2} = 267 Pa$ : (a) état initial, (b) après 1 h d'oxydation et (c) état final après 5,6 h d'oxydation.

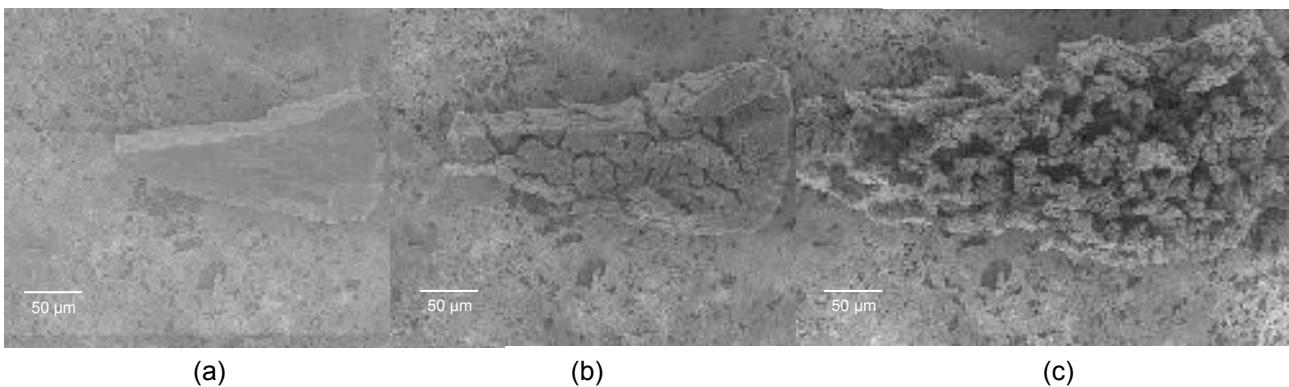
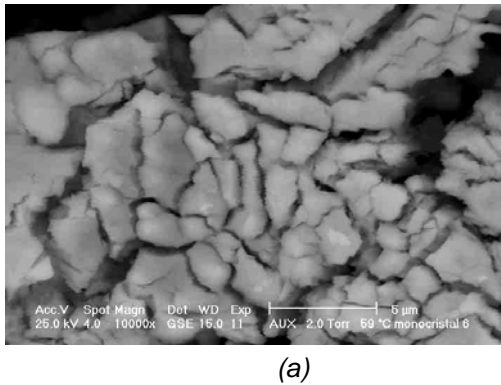
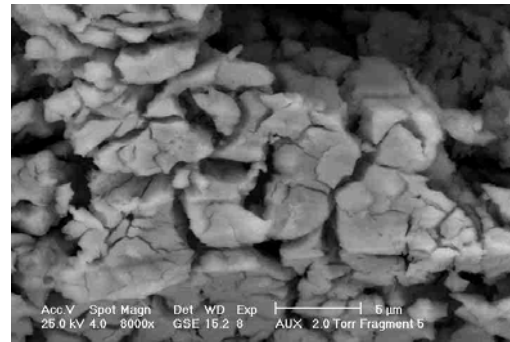


Figure 4: Fragmentation d'un fragment de pastille de combustible de  $UO_2$  oxydé in-situ au MEB Environnemental à  $330^\circ C$  sous  $P_{O_2} = 267 Pa$ : (a) état initial, (b) après 1,5 h d'oxydation et (c) état final après 5,5 h d'oxydation.



(a)



(b)

Figure 5: Micrographies MEB montrant l'état final subdivisé d'échantillons oxydés à  $330^\circ C$  sous  $P_{O_2} = 267 Pa$ : (a) monocristal oxydé pendant 5,6 h et (b) fragment de pastille de combustible oxydé pendant 5,5 h.

La température ne modifie pas les mécanismes de fissuration des monocristaux et des fragments de pastilles de combustible. En outre, une période d'incubation avant le démarrage de la fissuration est mise en évidence pour les deux types d'échantillons (Figure 6). En relation directe avec l'évolution thermo-activée de la vitesse d'oxydation, la durée de la période d'incubation chute avec l'augmentation de la température. Ainsi, la fin de la période d'incubation n'est toujours pas atteinte après 6,5 heures d'oxydation à  $250^\circ C$ , alors que la fissuration débute après seulement une dizaine de minutes à  $330^\circ C$ .

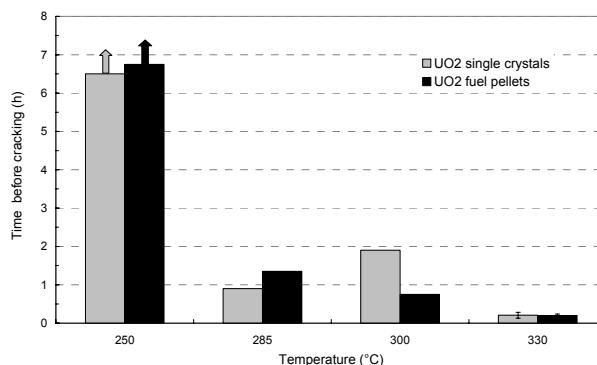


Figure 6: Périodes d'incubation avant fissuration de monocristaux et de fragments de pastilles de combustible de  $UO_2$  oxydés in-situ au MEB Environnemental sous  $O_2(g)$  ( $P_{O_2}=267$  Pa) et à différentes températures.

### 3.3. Etude structurale

L'analyse en DRX indique que les plans denses (111) sont les plans de clivage principaux des monocristaux. Ce résultat est cohérent avec des calculs énergétiques de la littérature montrant que ces plans possèdent l'énergie de surface la plus basse [18]. L'étude en DRX de la surface d'un monocristal fragmenté après une oxydation ex-situ à 300°C sous air pendant 17 heures met en évidence le pic (111) de  $UO_2$  ainsi que la présence d'un massif entre  $2\theta=25,8^\circ$  et  $2\theta=26,2^\circ$  (Figure 7). Le sommet de ce massif à la position  $2\theta=25,9^\circ$  est attribué à la phase  $U_4O_9$  de paramètre de maille 0,544 nm. La phase  $U_3O_8$  n'est pas détectée mais elle pourrait être éventuellement présente dans une fine couche de surface dont l'épaisseur serait très inférieure à la profondeur de pénétration des rayons X (environ 1  $\mu m$  à  $2\theta=26^\circ$ ). L'épaule du massif observé à  $2\theta=26,08^\circ$  peut être attribué à la croissance topotactique de la couche  $U_4O_9$  à l'interface avec  $UO_2$  impliquant des paramètres de maille égaux dans le plan de l'interface. Etant donné que le paramètre de maille de  $U_4O_9$  est légèrement inférieur à celui de  $UO_2$ , la maille de  $U_4O_9$  se dilate dans le plan de l'interface et se contracte dans sa direction orthogonale afin de permettre une accommodation des deux réseaux.

La théorie de l'élasticité permet de calculer  $a^{ort}$ , paramètre de maille de la phase  $U_4O_9$  interfaciale dans la direction perpendiculaire à l'interface, en utilisant la relation (4):

$$\frac{a^{ort} - a_{U_4O_9}}{a_{U_4O_9}} \frac{a_{U_4O_9}}{a^{par} - a_{U_4O_9}} \equiv -\frac{2\nu}{1-\nu} \quad (4)$$

avec  $a^{par}$ : paramètre de maille de  $U_4O_9$  interfacial dans la direction parallèle à l'interface,  $a_{U_4O_9}$ : paramètre de maille de  $U_4O_9$  (= 0,544 nm) et  $\nu$ : coefficient de poisson de  $UO_2$  à température ambiante (= 0,319).

En considérant que  $a^{par}$  est équivalent au paramètre de maille de la phase  $UO_2$  (=0,5473 nm), la valeur calculée de  $a^{ort}$  est 0,5409 nm soit une contraction du paramètre de maille de  $U_4O_9$  interfacial de 0,57%. Enfin, les raies de diffraction de  $U_4O_9$  s'évalent fortement avec l'augmentation de  $2\theta$ , ce qui est cohérent avec la présence de la phase oxydée en surface. L'existence de micro-contraintes associées à des micro-déformations dans la couche oxydée pourrait également participer à l'étalement du massif aux grands angles  $2\theta$ .



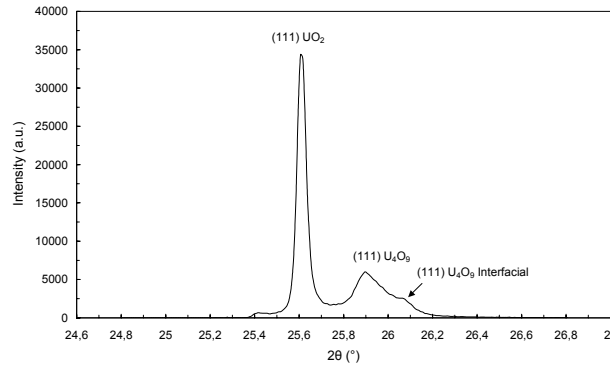


Figure 7: Analyse en diffraction RX de la surface oxydée d'un monocristal fragmenté après traitement ex-situ à 300°C sous air pendant 17 h.

#### 4. Discussion

L'étude de la cinétique d'oxydation d'un monocristal à 330°C (§ 3.1.) a mis en évidence la présence d'un plateau pour une prise de masse de 0,25% ( $\alpha = 0,06$ ), c'est à dire 8 fois inférieure au gain de masse théorique correspondant à une oxydation totale  $UO_2 \Rightarrow U_3O_7$ . En considérant que ce faible gain de masse est dû à la croissance d'une couche homogène de  $U_3O_7$  en surface d'un grain sphérique de  $UO_2$ , l'épaisseur de la couche  $e_{ox}$  ( $\mu m$ ) peut être estimée par la relation (5) :

$$e_{ox} = r_0 \left[ 1 - \left( 1 - \frac{(\Delta m/m_0)_p}{(\Delta m/m_0)_{U_3O_7}} \right)^{1/3} \right] \quad (5)$$

avec  $(\Delta m/m_0)_{U_3O_7}$  : gain de masse théorique correspondant à la transformation totale  $UO_2 \Rightarrow U_3O_7$  (= 1,95%),  $(\Delta m/m_0)_p$  : variation massique mesurée au plateau et  $r_0$  : rayon initial du grain  $UO_2$  ( $\mu m$ ).

Ainsi, pour un grain sphérique de  $UO_2$  de volume équivalent à celui du monocristal ( $\cong 3 \text{ mm}^3$ ,  $r_0 = 900 \mu m$ ), l'épaisseur homogène de la couche de  $U_3O_7$ , formée à la surface du grain et correspondant à un gain de masse de 0,25%, serait d'environ 40  $\mu m$  soit 4,5% du rayon initial. Par analogie avec le calcul précédent et dans le cas de la croissance d'une unique couche de  $U_4O_9$  ( $\Delta m/m_0 = 1,48\%$ ,  $\alpha \cong 0,37$ ), l'épaisseur formée à la surface du grain serait d'environ 55  $\mu m$  soit 6% du rayon initial. L'accélération de la cinétique d'oxydation observée après le plateau (évolution sigmoïdale) pourrait être alors interprétée comme la conséquence d'une micro-fissuration de la couche oxydée due à la relaxation des contraintes de traction induites par la contraction du réseau cristallin lors du passage  $UO_2 \Rightarrow U_4O_9/U_3O_7$ .

Dans le cadre de ce scénario, la période d'incubation avant l'initiation de la fissuration, observée au MEB Environnemental, est directement associée à la croissance d'une couche oxydée en surface de  $UO_2$ . Ainsi, la fin de la période d'incubation coïncide avec la fissuration de la couche dont l'épaisseur aurait atteint une valeur critique. En symétrie plane et dans l'hypothèse d'un processus de diffusion, la durée de la période d'incubation  $t_{inc}$  (s) peut être reliée à la constante cinétique d'oxydation  $k$  ( $\mu m^2 \cdot s^{-1}$ ) selon la relation (6):

$$e_{fiss} = (kt_{inc})^{1/2} \quad (6)$$

avec  $e_{fiss}$  : épaisseur de la couche oxydée pour laquelle a lieu l'initiation de la fissuration ( $\mu m$ ).

En considérant que  $e_{fiss}$  est indépendante de la température et que  $k$  suit une loi d'Arrhenius alors il existe une relation directe entre la durée d'incubation avant fissuration et la température. L'énergie

d'activation apparente  $E_a$  ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) associée au processus d'oxydation qui conduit à l'apparition de la première fissure peut être déterminée à partir de l'équation (7):

$$t_{\text{inc}} = t_{\text{inc}}^0 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (7)$$

avec  $T$ : Température d'oxydation (K),  $R$ : constante des gaz parfaits ( $= 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) et  $t_{\text{inc}}^0$ : facteur pré-exponentiel (s).

$E_a$ , obtenue par régression linéaire en considérant les températures de 285, 300 et 330°C, est de  $112 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour les fragments (figure 8). En effet, il demeure une incertitude sur la durée de la période d'incubation à 250°C, comprise entre 6,5 et 16 heures. D'après l'étude phénoménologique au MEB Environnemental, la durée de 6,5 heures semble trop courte pour observer la fissuration (§ 3.2.) mais les caractérisations morphologiques effectuées dans le cadre de l'étude cinétique sur les monocristaux ont montré que des fissures sont présentes après 16 heures d'oxydation à 250°C (§ 3.1.).

L'énergie d'activation n'est pas déterminée dans le cas des monocristaux car l'initiation de la fissuration de ce type d'échantillon dépend fortement des singularités du solide, beaucoup plus que dans le cas de polycristaux tels que les fragments de pastilles de combustible. L'énergie d'activation déterminée dans le cas des fragments est légèrement plus élevée que celle de formation de  $\text{U}_4\text{O}_9/\text{U}_3\text{O}_7$  ( $98,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) mais nettement plus faible que celle de formation de  $\text{U}_3\text{O}_8$ , estimée à  $154\pm 17 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour des poudres et des fragments de pastilles de combustible  $\text{UO}_2$  [3]. Ce désaccord montrerait que le processus conduisant à la première fissure n'implique pas la formation de  $\text{U}_3\text{O}_8$ . Par contre, ceci milite en faveur du scénario précédemment évoqué d'initiation de la fissuration dans la couche de  $\text{U}_4\text{O}_9/\text{U}_3\text{O}_7$ .

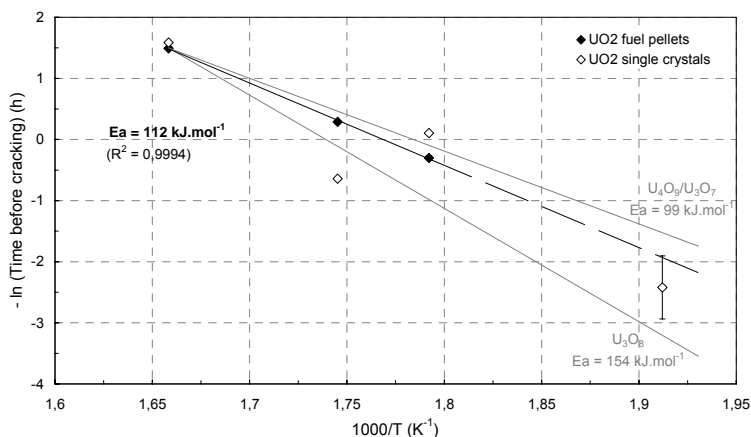


Figure 8: Détermination de l'énergie d'activation associée à la période d'incubation avant fissuration des fragments de pastilles de combustible de  $\text{UO}_2$  oxydés in-situ au MEB Environnemental entre 250 et 330°C, sous  $\text{O}_2(\text{g})$  ( $P_{\text{O}_2} = 267 \text{ Pa}$ ).

L'analyse structurale en DRX de la surface d'un monocristal fragmenté après une oxydation ex-situ à 300°C sous air sec pendant 17 heures a mis en évidence la présence de  $\text{U}_4\text{O}_9$ . La non-détection de la phase  $\text{U}_3\text{O}_8$ , réellement absente ou en très faible quantité, vient confirmer le scénario selon lequel la première fissure apparaît dans la phase  $\text{U}_4\text{O}_9/\text{U}_3\text{O}_7$  (§ 3.1. et 3.2.).

## 5. Conclusion

Ces travaux ont permis de formuler un scénario pouvant expliquer l'apparition de la première fissure dans un solide  $\text{UO}_2$  vieilli en environnement oxydant. Ainsi, l'initiation de la fissuration semblerait liée à la croissance d'une couche de  $\text{U}_4\text{O}_9/\text{U}_3\text{O}_7$  à la surface de  $\text{UO}_2$ . Ceci se traduit sur la courbe cinétique par un

plateau pour un faible taux d'avancement réactionnel. La fissuration de la couche oxydée, provoquée par la relaxation des contraintes de traction induites par la contraction du réseau cristallin lors de la transformation  $UO_2 \Rightarrow U_4O_9/U_3O_7$ , pourrait être à l'origine de l'accélération de l'oxydation postérieure au plateau (évolution sigmoïdale). Ce scénario est cohérent avec la mise en évidence au MEB Environnemental d'une période d'incubation avant l'amorçage de la fissuration des monocristaux et des fragments de pastilles de combustible  $UO_2$ . En relation avec l'évolution thermo-activée de l'oxydation, la durée de cette période d'incubation chute avec l'augmentation de la température. En outre, l'énergie d'activation apparente associée au processus d'oxydation conduisant à l'apparition de la première fissure est proche de celle de formation de  $U_3O_7$  et nettement plus faible que celle de formation de  $U_3O_8$ . Enfin, l'analyse structurale en DRX de la surface d'un monocristal fragmenté après une oxydation à 300°C confirme la présence d'une couche de  $U_4O_9$  et l'absence de  $U_3O_8$  en quantité significative.

Durant leur oxydation, les fragments de pastilles de combustible présentent une fissuration progressive inter-grains (joints de grain) puis intra-grains qui conduit à leur subdivision jusqu'à une taille submicronique. La fissuration progressive des monocristaux s'effectue par clivages successifs aboutissant à une morphologie et à un taux de subdivision comparables à ceux des fragments de pastilles de combustible.

Afin d'approfondir l'étude de l'endommagement de  $UO_2$  en environnement oxydant, des mesures in-situ des macro et micro-contraintes à l'origine de la fissuration seront entreprises par DRX sur un monocristal de  $UO_2$  et des travaux de modélisation du comportement mécanique sont envisagés. En outre, les études cinétique (ATG-DSC), structurale (DRX) et phénoménologique (MEB Environnemental) de l'oxydation de monocristaux et fragments de pastilles de combustible seront poursuivies. Elles seront complétées par des travaux sur des poudres de  $UO_2$  de granulométries nanométrique et micrométrique afin de statuer sur l'influence de la fissuration sur la cinétique d'oxydation. Cette dernière question étant avec celle concernant le mode de fissuration de  $UO_2$ , les principales questions auxquelles il est nécessaire de répondre pour prévoir le comportement à long terme du combustible entreposé. Enfin, dans l'objectif de l'optimisation de la sûreté des installations d'entreposage, il sera nécessaire d'étudier le comportement en environnement oxydant de  $UO_2$  après irradiation.

## Remerciements

Les auteurs remercient Electricité de France pour le soutien apporté à cette étude dans le cadre du programme PRECCI (Programme de Recherches sur l'Evolution à long terme des Colis de Combustibles Irradiés).

## Références

- [1] C. Ferry, C. Poinssot, C. Cappelaere, L. Desgranges, C. Jegou, F. Miserque, J. P. Piron, D. Roudil et J. M. Gras, "Specific outcomes of the research on the spent fuel long term evolution in interim dry storage and deep geological disposal", *J. Nucl. Mater.*, 352, 246-253 (2006).
- [2] S. Aronson, R. B. Jr. Roof et J. Belle, *J. Chem. Phys.* 27, 137 (1957).
- [3] R.J. McEachern et P. Taylor, "A review of the oxidation of uranium dioxide at temperatures below 400°C", *J. Nucl. Mater.*, 254, 87-121 (1998).
- [4] D. J. M. Bevan, I. E. Grey, B. T. M. Willis, *J. Solid State Chem.* 61, 1 (1986).
- [5] B. T. M. Willis, *J. Chem Soc. Faraday Trans. II* 83, 1073 (1987).
- [6] B.O. Loopstra, *Acta Crystallogr.* 17, 651 (1964).
- [7] P. Taylor, D. D. Wood, *J. Nucl. Mater.*, 168, 70 (1989).
- [8] P. Taylor, D. D. Wood et A. M. Duclos, *J. Nucl. Mater.*, 189, 116 (1992).

- [9] K. K. Bae, B.G. Kim et Y. W. Lee, *J. Nucl. Mater.*, 209, 274 (1994).
- [10] A. Poulesquen, L. Desgranges et C. Ferry, "An improved model to evaluate the oxidation kinetics of uranium dioxide at temperatures below 400°C, E'MRS 2006, Nice (2006).
- [11] D.G. Boase et T.T. Vandergraaf, *Nucl. Technol.* 32, 60 (1977).
- [12] D. E. Y. Walker, *J. Appl. Chem.* 15, 128 (1965).
- [13] G. Rousseau, L. Desgranges, F. Charlot, N. Millot, J. C. Niepce, M. Pijolat, F. Valdivieso, G. Baldinozzi et J.F. Bérrar, "A detailed study of UO<sub>2</sub> to U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> oxidation phases and the associated rate-limiting steps", *J. Nucl. Mater.*, 355, 10-20 (2006).
- [14] M. Avrami, *J. chem. Phys.* 7, 1103 (1939).
- [15] W. A. Johnson, R. F. Mehl, *Trans. Am. Inst. Min. (Metall.) Eng.* 135, 416 (1939).
- [16] J.C. Niepce, "Recherche du mode de formation de l'édifice cristallin de l'oxyde de cadmium à partir de celui de l'hydroxyde", Thèse, Université de Dijon (1976).
- [17] F. Valdivieso, V. Francon, F. Byasson, M. Pijolat, A. Feugier et V. Peres, "Oxidation behaviour of unirradiated sintered UO<sub>2</sub> pellets and powder at different oxygen partial pressures, above 350°C", à paraître dans *J. Nucl. Mater.* (2006).
- [18] M. Abramowski, R. W. Grimes, "Morphology of UO<sub>2</sub>", *J. Nucl. Mater.*, 275, 12-18 (1999).