



**THESE DE DOCTORAT DE L'ETABLISSEMENT UNIVERSITE BOURGOGNE FRANCHE-COMTE**

**Préparée au Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne**

Ecole doctorale n°553

Carnot-Pasteur

Doctorat de Science des matériaux

Par

M. Nicolas FAVART

**Etude des mécanismes d'oxydation du plutonium**

Soutenue à **Dijon**,

le **03 juin 2022**

devant le jury composé de :

|                |           |                                               |                        |
|----------------|-----------|-----------------------------------------------|------------------------|
| M. Appolaire   | Benoît    | Professeur, Univ.de Lorraine                  | Président              |
| M. Moisy       | Philippe  | Directeur de Recherche, CEA, Marcoule         | Rapporteur             |
| M. Wouters     | Yves      | Professeur, Univ. Grenoble Alpes              | Rapporteur             |
| Mme Martinelli | Laure     | Directrice de Recherche, CEA, Saclay          | Examinatrice           |
| M. Jolly       | Lionel    | Ingénieur chercheur, CEA, Valduc              | Invité                 |
| M. Ravat       | Brice     | Ingénieur chercheur HDR, CEA, Valduc          | Co-directeur de thèse  |
| Mme Popa       | Ioana     | Maître de conférences HDR, Univ. de Bourgogne | Co-directrice de thèse |
| M. Chevalier   | Sébastien | Professeur, Univ. de Bourgogne                | Directeur de thèse     |



# Remerciements

Je tiens à remercier tout d'abord mes encadrants, qui ont rendu ce travail possible. Merci à **Sébastien Chevalier** d'avoir accepté de diriger cette thèse et pour le temps passé ainsi que les nombreux axes proposés qui ont permis d'aboutir à ce manuscrit. Merci également à **Ioana Popa** et **Brice Ravat** qui ont co-dirigé cette thèse. C'est avec vous que j'ai passé le plus de temps pour analyser les résultats, préparer les présentations, les rédactions, notamment les nombreuses relectures de ce manuscrit. Mais merci également pour les temps « off » passés ensemble, que ce soit en congrès, au restaurant ou simplement en pause café. Merci à **Lionel Jolly** d'avoir également encadré cette thèse. Nous avons passé beaucoup de temps ensemble, et c'était un plaisir d'avoir un petit bout du Nord dans ce pays bourguignon. Merci à tous pour votre aide et vos conseils avisés.

Je remercie également les membres du jury, **Benoît Appolaire** et **Laure Martinelli** d'avoir accepté d'évaluer ce travail de thèse et pour les discussions lors de la soutenance. Je remercie également plus particulièrement **Philippe Moisy** et **Yves Wouters** d'avoir accepté d'endosser le rôle de rapporteurs sur ce sujet peu commun.

Je souhaite remercier **François Delaunay**, **Christophe Barsu**, **Nicolas Authier** et **Vincent Tissier** pour l'accueil qui m'a été réservé. C'est également grâce à vous que cette thèse a pu être menée à bien, en mettant à disposition tous les moyens nécessaires, expérimentaux et humains. Merci pour votre soutien, qui a facilité beaucoup de choses, que ce soit la participation aux congrès ou l'organisation d'expériences à l'extérieur.

En parlant d'expériences à l'extérieur, elles ont été nombreuses et ont permis d'apporter un vrai plus à ce travail et de ne laisser aucune question sans réponse. Je tiens donc à remercier **Denis Menut** et **Pier Lorenzo Solari** du Synchrotron SOLEIL, merci à **Philippe Martin** et **Camille Aloin** du CEA Marcoule, ainsi que **Isabelle Zacharie-Aubrun** et **Thierry Blay** du CEA Cadarache. Merci pour votre disponibilité et votre patience, pour m'avoir montré et expliqué des méthodes que je ne connaissais pas, et pour votre aide sur l'exploitation des résultats qui n'étaient jamais ceux attendus.

Evidemment, la thèse n'est pas un travail solitaire, et je tiens à remercier tous ceux qui m'ont épaulé. Merci à **Benoît Oudot**, **Clément Cizak** et **Lilian Berlu** pour l'aide apportée sur les analyses ainsi que pour les petites idées incongrues qui ont mené à de grandes choses. Merci à **Elodie Aubert**, la petite main qui fait de grandes choses. Ton sérieux est une des raisons principales qui a permis d'avoir tant de résultats, et ta bonne humeur a rendu ces années tellement plus agréables. Merci également à tous les membres du labo qui m'ont assisté au cours de ce travail : Elodie Mairat, Laurent Neveu, Nicolas Nevers, Annabelle Henry, Olivier Duret, Stephane Methy, Romain Mosca.

Enfin, je souhaite remercier mes amis qui m'ont accompagné tout au long de ce parcours. Merci à **Gautier**, **Laura**, **Elena**, **Gaël**, **Maxime**, **Erwan**, **Joëlle**, **Pierre**, **Corentin**. Merci d'avoir été là pour décompresser et d'avoir porté une oreille attentive aux nombreux tracas qui rythment la vie d'un doctorant.

Merci également à **ma famille** d'avoir été présent pour moi et pour m'avoir soutenu pendant toutes ces années. Merci pour vos encouragements.

Finalement, je tiens à remercier **Sophie Viaux**. Merci pour ta confiance et ta présence dans les moments difficiles. Merci également pour ton amour, que tu as su me donner depuis le début et pour encore longtemps.



# Table des matières

|                                                                                                                                                |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Remerciements.....                                                                                                                             | 2   |
| Table des matières.....                                                                                                                        | 4   |
| Introduction.....                                                                                                                              | 7   |
| Chapitre I Etude bibliographique.....                                                                                                          | 10  |
| I. 1 Le plutonium et ses alliages.....                                                                                                         | 11  |
| I. 2 Généralités sur l'oxydation à haute température.....                                                                                      | 15  |
| I. 3 Oxydation des alliages de plutonium .....                                                                                                 | 20  |
| I. 4 Conclusions sur la littérature .....                                                                                                      | 54  |
| Chapitre II Matériaux et méthodes expérimentales et numériques .....                                                                           | 58  |
| II. 1 Matériau et échantillons.....                                                                                                            | 59  |
| II. 2 Oxydation à haute température .....                                                                                                      | 61  |
| II. 3 Etude des premiers instants d'oxydation par spectroscopie de photoémission .....                                                         | 65  |
| II. 4 Caractérisation de la couche d'oxyde et identification de la distribution des différentes phases à l'intérieur de la couche d'oxyde..... | 68  |
| II. 5 Etude par spectrométrie d'absorption X (EXAFS) de l'influence du gallium sur l'oxydation du plutonium .....                              | 73  |
| II. 6 Calculs thermodynamiques avec la méthode CALPHAD .....                                                                                   | 79  |
| Chapitre III Nature et croissance de la couche d'oxyde.....                                                                                    | 82  |
| III. 1 Nature de la couche d'oxyde .....                                                                                                       | 83  |
| III. 2 Premiers instants de croissance de la couche d'oxyde .....                                                                              | 84  |
| III. 3 Constitution de la couche d'oxyde .....                                                                                                 | 94  |
| III. 4 Etude cinétique de l'oxydation du plutonium.....                                                                                        | 106 |
| III. 5 Mécanisme de croissance parabolique de la couche d'oxyde .....                                                                          | 118 |
| III. 6 Conclusions .....                                                                                                                       | 128 |
| Chapitre IV Influence des principaux éléments d'alliage sur l'oxydation du plutonium .....                                                     | 132 |
| IV. 1 Influence du carbone sur les cinétiques d'oxydation du plutonium .....                                                                   | 133 |
| IV. 2 Influence du gallium sur l'oxydation du plutonium .....                                                                                  | 139 |
| IV. 3 Conclusions.....                                                                                                                         | 159 |
| Chapitre V Discussion.....                                                                                                                     | 161 |
| V. 1 Nature des phases formées.....                                                                                                            | 161 |
| V. 2 Agencement de la couche d'oxyde .....                                                                                                     | 165 |
| V. 3 Déstabilisation de la phase $\delta$ .....                                                                                                | 167 |
| V. 4 Mécanismes de croissance .....                                                                                                            | 171 |
| Conclusion générale et perspectives .....                                                                                                      | 180 |

|                                                                              |     |
|------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Annexes.....                                                                 | 184 |
| Annexe A: Fichier d'entrée TOPAS pour la détermination des épaisseurs .....  | 185 |
| Annexe B Fichiers d'entrée EVAX permettant l'analyse des spectres EXAFS..... | 189 |
| Bibliographie .....                                                          | 195 |



# Introduction

Le plutonium est un élément radioactif découvert en 1941 lors du projet Manhattan. Il représente pour les scientifiques et les métallurgistes un des éléments les plus mystérieux. En effet, le plutonium se trouve à la frontière entre les actinides légers et les actinides lourds, position à l'origine de propriétés uniques et singulières. Le plutonium présente notamment six phases allotropiques différentes entre la température ambiante et son point de fusion (640°C). Parmi celles-ci, la phase  $\delta$ , cubique faces centrées, est la phase la plus intéressante pour la métallurgie, étant la phase la plus ductile. Le plutonium est donc régulièrement allié à des éléments deltagènes tels que l'aluminium ou le gallium afin de stabiliser cette phase  $\delta$  à température ambiante. Même allié, le plutonium est très sensible à l'oxydation.

L'oxydation revêt un aspect stratégique quand elle s'applique à un matériau comme le plutonium. Il est donc important de contenir cette oxydation pour garantir l'intégrité de la matière pendant ses phases d'entreposage et pour maîtriser les coûts de retraitement des oxydes produits par la corrosion. Ainsi, il est impératif de comprendre les mécanismes d'oxydation afin d'être capable de prévoir et d'éviter l'oxydation catastrophique du plutonium. Pour cela, il est nécessaire de prendre en compte l'ensemble des paramètres influant sur cette oxydation.

Il apparaît que l'oxydation du plutonium, bien qu'étudiée depuis plusieurs décennies dans la littérature sur un large spectre de conditions expérimentales, reste toujours un sujet ouvert. En effet, la grande diversité des conditions expérimentales complique l'interprétation des différents résultats et leur synthèse pour identifier précisément les mécanismes activés au cours du processus d'oxydation. A titre d'exemple, la morphologie de la couche d'oxyde est mal connue, et aucun mécanisme d'oxydation complet, des premiers instants jusqu'à l'oxydation catastrophique, n'a été proposé. De plus, bien que l'effet protecteur du gallium, principal élément d'alliage, ait été démontré, les mécanismes expliquant cet effet sont toujours inconnus. Ces sujets de recherche feront l'objet d'études approfondies dans le cadre de cette thèse, qui consiste à mettre en évidence les mécanismes d'oxydation de l'alliage PuGa 1%at. sous atmosphère sèche par suivi de l'évolution d'épaisseur de chaque oxyde en fonction de la pression et de la température. Ce manuscrit de thèse est organisé selon le plan suivant.

Le chapitre 1 présente, dans un premier temps, les généralités sur le plutonium et ses alliages, puis les généralités sur l'oxydation des métaux à haute température. L'état de l'art sur l'oxydation du plutonium sous atmosphère sèche y est ensuite dressé, notamment concernant la nature des oxydes formés et l'influence des différents paramètres expérimentaux, comme la température et la pression partielle d'oxygène. L'influence du gallium, principal élément d'alliage deltagène, sur l'oxydation du plutonium est ensuite abordée.

Le chapitre 2 décrit la préparation des échantillons, les conditions d'essais d'oxydation haute température ainsi que les différentes techniques de caractérisation, à savoir la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie de photoélectrons X (XPS) et la spectrométrie d'absorption X (EXAFS). Les différentes méthodes d'analyse sont également présentées dans ce chapitre, notamment une méthode d'affinement Rietveld adaptée spécifiquement à un modèle de couche, ainsi qu'une méthode Monte Carlo Inverse (RMC) permettant l'analyse des spectres d'absorption EXAFS.

Le chapitre 3 est consacré à la détermination de la nature et de la morphologie de la couche d'oxyde, ainsi que des mécanismes d'oxydation du plutonium. Ce chapitre rassemble ainsi les

résultats des cinétiques d'oxydation pour des températures comprises entre 100 et 300°C sous des pressions partielles d'oxygène comprises entre  $10^{-4}$  et 500 mbar d'O<sub>2</sub>. De ces cinétiques sont extraites les constantes de croissance paraboliques et linéaires de la couche d'oxyde. Ces données cinétiques sont comparées à différentes observations en coupe transverse de la couche d'oxyde. De ces analyses a été déduite la nature du défaut majoritaire de la couche d'oxyde permettant la description du mécanisme de croissance.

Le chapitre 4 présente l'influence des principaux éléments d'alliage sur l'oxydation du plutonium. La première partie est consacrée à l'impact du carbone sur le processus d'oxydation, en particulier par la formation d'un oxycarbure influant sur les cinétiques d'oxydation. La seconde partie aborde le rôle du gallium. Sa participation au processus d'oxydation est identifiée à partir de données EXAFS obtenues au rayonnement synchrotron.

Enfin, le chapitre 5 consiste en une discussion des différents résultats sur la nature des oxydes formés et la morphologie de la couche d'oxyde. Une partie de cette discussion est consacrée à la déstabilisation de la phase  $\delta$  et à ses implications dans la diffusion du gallium. Enfin, un mécanisme complet d'oxydation du plutonium est proposé, des premiers instants de l'oxydation jusqu'à l'oxydation catastrophique.



# Chapitre I Etude bibliographique

## Table des matières

|                                                                   |    |
|-------------------------------------------------------------------|----|
| Chapitre I Etude bibliographique.....                             | 10 |
| I. 1 Le plutonium et ses alliages.....                            | 11 |
| I. 1. 1 Le plutonium pur .....                                    | 11 |
| I. 1. 2 Les alliages de plutonium .....                           | 14 |
| I. 2 Généralités sur l'oxydation à haute température.....         | 15 |
| I. 2. 1 Théorie générale de l'oxydation.....                      | 15 |
| I. 2. 2 Aspects thermodynamiques.....                             | 15 |
| I. 2. 3 Comportements cinétiques à haute température.....         | 17 |
| I. 2. 4 Mécanismes de croissance des oxydes.....                  | 19 |
| I. 3 Oxydation des alliages de plutonium .....                    | 20 |
| I. 3. 1 Les oxydes de plutonium.....                              | 20 |
| I. 3. 2 Croissance de la couche d'oxyde sous O <sub>2</sub> ..... | 26 |
| I. 3. 3 Influence du gallium sur l'oxydation du plutonium.....    | 42 |
| I. 3. 4 Croissance de la couche d'oxyde en atmosphère humide..... | 45 |
| I. 3. 5 Oxycarbure de plutonium PuCO .....                        | 52 |
| I. 4 Conclusions sur la littérature .....                         | 54 |

## I. 1 Le plutonium et ses alliages

### I. 1. 1 Le plutonium pur

#### I. 1. 1. 1 Généralités sur le plutonium

Le plutonium est un métal radioactif transurannique découvert en 1941 lors du projet Manhattan [1]. Cet élément de synthèse est produit au cœur des réacteurs nucléaires par bombardement de l'uranium 238 et est fissile sous irradiation neutronique. De numéro atomique 94, le plutonium appartient à la famille des actinides, caractérisée par le remplissage de la couche 5f (Figure I-1). Le plutonium est à la frontière entre les actinides légers, dont les électrons 5f sont délocalisés (jusqu'au neptunium) et les actinides lourds aux électrons 5f localisés (à partir de l'américium) [2].

|                                                |                                                             |                                                              |                                                             |                                                              |    |                                                             |                                                              |                                                             |                                                              |                                                              |                                                               |                                                               |                                                               |                                                                |    |    |    |    |    |   |   |    |    |
|------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|----|-------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|----|----|----|----|----|---|---|----|----|
| H                                              |                                                             |                                                              |                                                             |                                                              |    |                                                             |                                                              |                                                             |                                                              |                                                              |                                                               |                                                               |                                                               |                                                                |    |    | He |    |    |   |   |    |    |
| Li                                             | Be                                                          |                                                              |                                                             |                                                              |    |                                                             |                                                              |                                                             |                                                              |                                                              |                                                               |                                                               |                                                               |                                                                |    |    |    | B  | C  | N | O | F  | Ne |
| Na                                             | Mg                                                          |                                                              |                                                             |                                                              |    |                                                             |                                                              |                                                             |                                                              |                                                              |                                                               |                                                               |                                                               |                                                                |    |    |    | Al | Si | P | S | Cl | Ar |
| K                                              | Ca                                                          | Sc                                                           | Ti                                                          | V                                                            | Cr | Mn                                                          | Fe                                                           | Co                                                          | Ni                                                           | Cu                                                           | Zn                                                            | Ga                                                            | Ge                                                            | As                                                             | Se | Br | Kr |    |    |   |   |    |    |
| Rb                                             | Sr                                                          | Y                                                            | Zr                                                          | Nb                                                           | Mo | Tc                                                          | Ru                                                           | Rh                                                          | Pd                                                           | Ag                                                           | Cd                                                            | In                                                            | Sn                                                            | Sb                                                             | Te | I  | Xe |    |    |   |   |    |    |
| Cs                                             | Ba                                                          | La                                                           | Hf                                                          | Ta                                                           | W  | Re                                                          | Os                                                           | Ir                                                          | Pt                                                           | Au                                                           | Hg                                                            | Tl                                                            | Pb                                                            | Bi                                                             | Po | At | Rn |    |    |   |   |    |    |
| Fr                                             | Ra                                                          |                                                              |                                                             |                                                              |    |                                                             |                                                              |                                                             |                                                              |                                                              |                                                               |                                                               |                                                               |                                                                |    |    |    |    |    |   |   |    |    |
|                                                |                                                             | Ce                                                           | Pr                                                          | Nd                                                           | Pm | Sm                                                          | Eu                                                           | Gd                                                          | Tb                                                           | Dy                                                           | Ho                                                            | Er                                                            | Tm                                                            | Yb                                                             | Lu |    |    |    |    |   |   |    |    |
| Ac <sup>89</sup><br>—<br>6d<br>7s <sup>2</sup> | Th <sup>90</sup><br>—<br>6d <sup>2</sup><br>7s <sup>2</sup> | Pa <sup>91</sup><br>5f <sup>2</sup><br>6d<br>7s <sup>2</sup> | U <sup>92</sup><br>5f <sup>3</sup><br>6d<br>7s <sup>2</sup> | Np <sup>93</sup><br>5f <sup>4</sup><br>6d<br>7s <sup>2</sup> |    | Am <sup>95</sup><br>5f <sup>7</sup><br>—<br>7s <sup>2</sup> | Cm <sup>96</sup><br>5f <sup>7</sup><br>6d<br>7s <sup>2</sup> | Bk <sup>97</sup><br>5f <sup>9</sup><br>—<br>7s <sup>2</sup> | Cf <sup>98</sup><br>5f <sup>10</sup><br>—<br>7s <sup>2</sup> | Es <sup>99</sup><br>5f <sup>11</sup><br>—<br>7s <sup>2</sup> | Fm <sup>100</sup><br>5f <sup>12</sup><br>—<br>7s <sup>2</sup> | Md <sup>101</sup><br>5f <sup>13</sup><br>—<br>7s <sup>2</sup> | No <sup>102</sup><br>5f <sup>14</sup><br>—<br>7s <sup>2</sup> | Lr <sup>103</sup><br>5f <sup>14</sup><br>6d<br>7s <sup>2</sup> |    |    |    |    |    |   |   |    |    |
|                                                |                                                             |                                                              |                                                             |                                                              |    | Pu <sup>94</sup><br>5f <sup>6</sup><br>—<br>7s <sup>2</sup> |                                                              |                                                             |                                                              |                                                              |                                                               |                                                               |                                                               |                                                                |    |    |    |    |    |   |   |    |    |

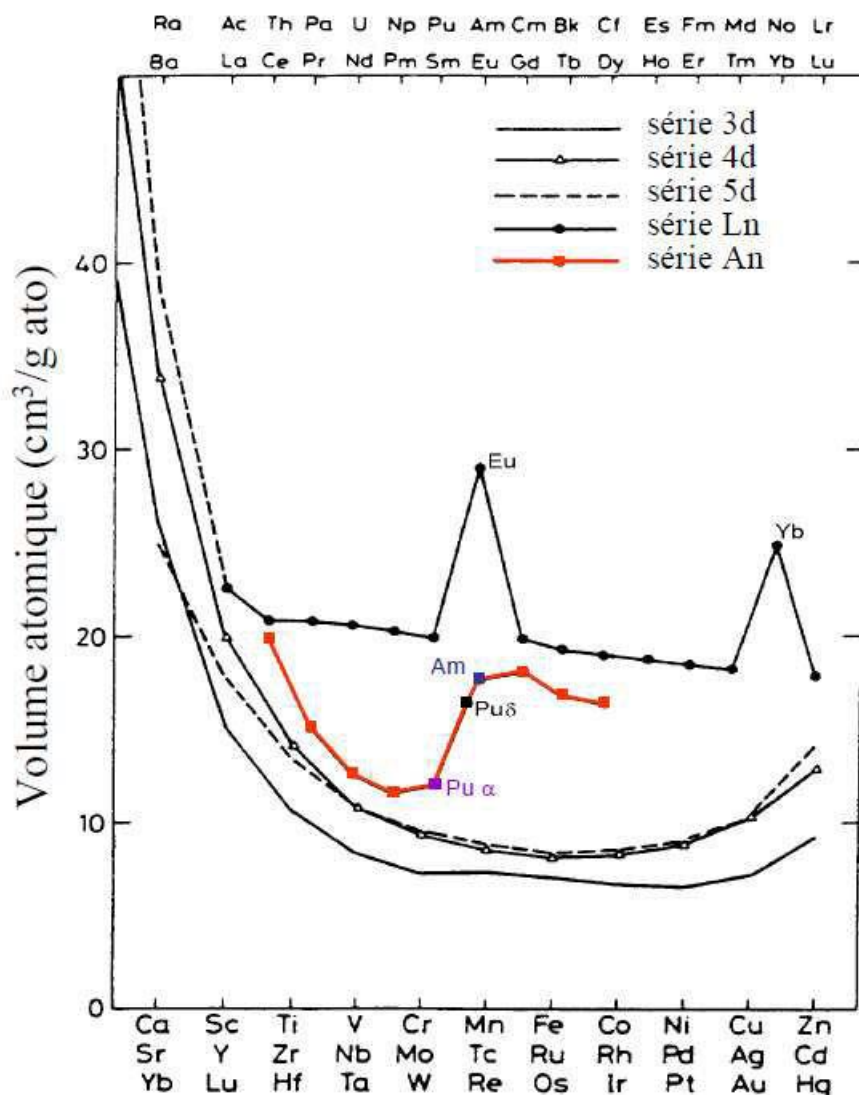


Figure I-2 : Evolution du volume atomique pour les actinides, lanthanides et les métaux de transition 3d, 4d, 5d [5].

Le caractère intermédiaire de la structure électronique du plutonium est à l'origine du grand nombre de structures cristallographiques dans lequel il cristallise.

#### 1. 1. 1. 2 Description des phases allotropiques du plutonium

Les premières observations du plutonium ont rapidement révélé les propriétés inhabituelles de ce métal. En effet, les densités des différents échantillons peuvent varier du simple au double [2]. Une étude plus approfondie a permis de mettre en avant six phases allotropiques ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\delta'$ ,  $\epsilon$ ) de structures cristallographiques différentes (Figure I-3) sur une plage de température allant de l'ambiante à 640°C, température de fusion du Pu.

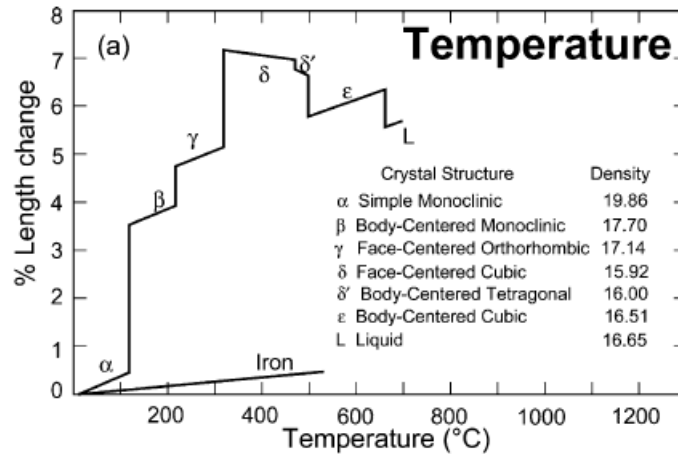


Figure I-3 : Courbe de dilatation du plutonium révélant les 6 phases cristallographiques [2].

Ces phases présentent des propriétés très différentes. La Figure I-3 montre les variations de volume entre ces différentes phases. La phase  $\alpha$ , de structure monoclinique et stable à température ambiante, est la plus dense. Les autres phases sont beaucoup plus volumineuses. La phase  $\delta$ , bien que possédant la structure cristalline la plus compacte, présente une densité 20% inférieure à la phase  $\alpha$ . D'autres singularités apparaissent : le coefficient de dilatation thermique négatif des phases  $\delta$  et  $\delta'$  et la contraction du plutonium lors de sa fusion. Les caractéristiques cristallographiques de chacune de ces phases sont regroupées dans le Tableau I-1.

| Forme allotropique | Structure cristallographique  | Groupe d'espace | Paramètre de maille (Å)                                  | Densité (g.cm <sup>-3</sup> ) | Température de transition (°C) |
|--------------------|-------------------------------|-----------------|----------------------------------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|
| $\alpha$           | Monoclinique simple           | $P2_1/m$        | a = 6,183<br>b = 4,822<br>c = 10,963<br>$\beta = 101,79$ | 19,84                         | 25                             |
| $\beta$            | Monoclinique centrée          | $C2/m$          | a = 9,284<br>b = 10,463<br>c = 7,859<br>$\beta = 92,13$  | 17,71                         | 122                            |
| $\gamma$           | Orthorhombique faces centrées | Fddd            | a = 3,1587<br>b = 5,7682<br>c = 10,162                   | 17,14                         | 235                            |
| $\delta$           | Cubique faces centrées        | $Fm\bar{3}m$    | a = 4,63                                                 | 15,92                         | 320                            |
| $\delta'$          | Quadratique centré            | $I4/mmm$        | a = 3,339<br>c = 4,446                                   | 16,00                         | 465                            |
| $\epsilon$         | Cubique centrée               | $Im\bar{3}m$    | 3,6375                                                   | 16,51                         | 490                            |
| Liquide            | /                             | /               | /                                                        | 16,65                         | 640                            |

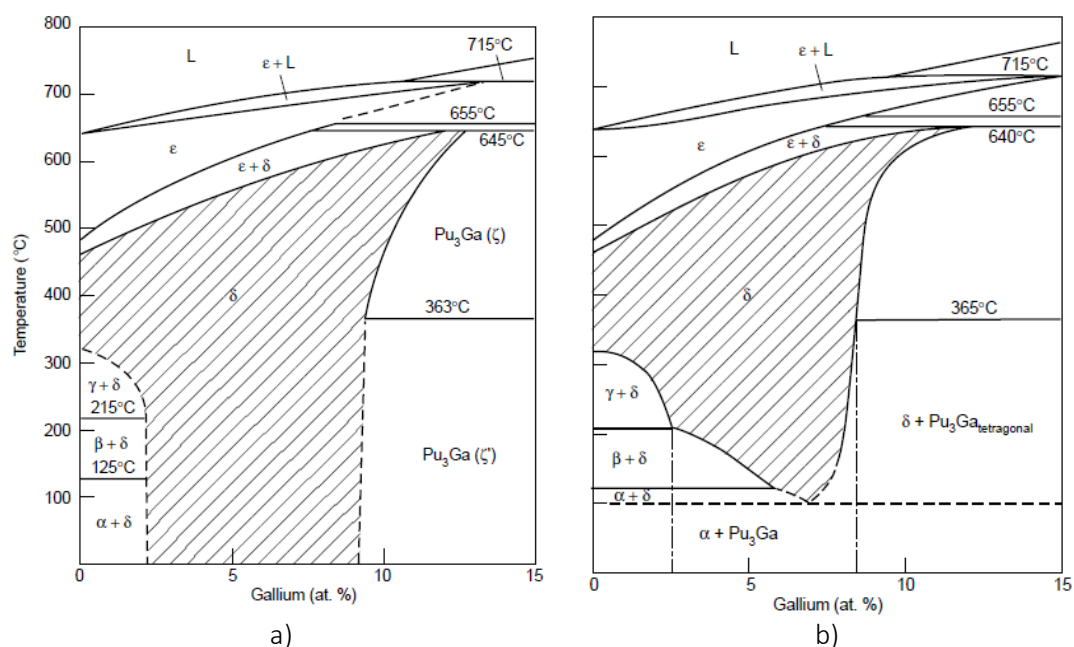
Tableau I-1 : Propriétés des différentes phases allotropiques [2, 6, 7].

### I. 1. 2 Les alliages de plutonium

Les différentes phases du plutonium sont un obstacle à sa mise en œuvre. En effet, lors de la mise en forme d'une pièce, le matériau subit différents traitements thermiques et mécaniques. Or, la forte variation de volume entre chaque phase empêche l'utilisation du plutonium à l'état pur. Il est donc nécessaire de le stabiliser dans une seule phase. La phase  $\alpha$ , stable à température ambiante, est trop fragile et présente une trop faible résistance à l'oxydation pour être utilisée [2]. En revanche, la phase  $\delta$  présente une bonne ductilité et une résistance à l'oxydation plus élevée, faisant d'elle la candidate idéale pour une application métallurgique. Afin de la stabiliser à température ambiante, le plutonium est allié avec des éléments dits deltagènes.

Les principaux éléments deltagènes sont l'aluminium, le gallium, le cérium et l'américium. L'américium est irradiant et rend l'alliage Pu-Am trop compliqué à manipuler, tandis que l'alliage Pu-Ce est très sensible à l'oxydation. Si le gallium et l'aluminium sont tous les deux de bons candidats, le gallium est préféré car il permet de stabiliser la phase  $\delta$  à des teneurs en élément d'alliage plus faibles qu'avec l'aluminium [8].

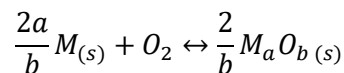
Historiquement, le diagramme binaire plutonium-gallium a fait l'objet de nombreux débats entre les équipes de recherche russes [9] et américaines [10], surtout aux faibles concentrations de gallium (Figure I-4). Finalement, Hecker et al. [11] ont montré que les deux versions étaient justes. Ainsi, les Russes proposent un diagramme à l'équilibre présentant une décomposition eutectoïde de la phase  $\delta$  en  $\alpha$  +  $\text{Pu}_3\text{Ga}$ . Or, ce processus prendrait plus de 10 000 ans. Les Américains proposent, quant à eux, un diagramme métastable où cette décomposition est remplacée par une extension du domaine d'existence de la phase  $\delta$ . Le diagramme américain est ainsi utilisé en tant que diagramme de travail.



## I. 2 Généralités sur l'oxydation à haute température

### I. 2. 1 Théorie générale de l'oxydation

L'oxydation à haute température est un phénomène largement étudié, car responsable d'un budget d'entretien conséquent des matériaux [12]. Il s'agit de la réaction entre un métal à haute température et une atmosphère oxydante ( $O_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO_2$ ...). En effet, les métaux  $M$  sont des matériaux instables qui forment l'oxyde stable  $M_aO_b$  lors de leur exposition à une atmosphère oxydante, par exemple le dioxygène :



Équation I-1

Si cette équation fait apparaître l'oxydation comme un phénomène simple, celle-ci se divise en plusieurs mécanismes élémentaires présentés sur la Figure I-5. Tout d'abord, le dioxygène s'adsorbe à la surface du métal et se dissocie (1). Les atomes d'oxygène vont alors réagir avec le métal et former les premiers germes d'oxyde (2). Ces germes vont croître latéralement jusqu'à former un film d'oxyde recouvrant entièrement la couche d'oxyde. Cette couche va croître par diffusion d'ions (cations métalliques et/ou anions d'oxygène) au travers de la couche d'oxyde (3). Lorsque cette couche aura atteint une épaisseur critique, la formation de microfissures et de cavités peut se produire (4). Ces défauts vont grossir jusqu'à former des macrofissures et entraîner la détérioration de la couche d'oxyde (écaillage, évaporation de l'oxyde...) (5)[13].

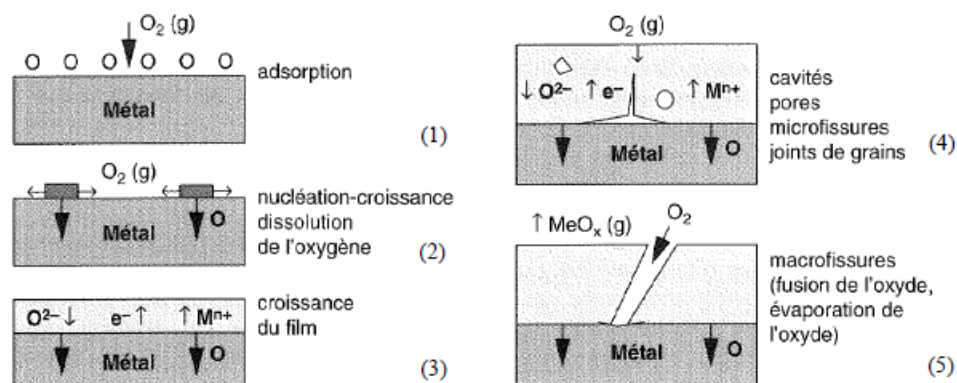


Figure I-5 : Différentes étapes se produisant lors de l'oxydation haute température des métaux [13].

### I. 2. 2 Aspects thermodynamiques

La stabilité thermodynamique d'un oxyde  $M_aO_b$  est caractérisée par son enthalpie libre de réaction décrite par l'Équation I-2 [12, 14–16] :

$$G_r(T) = \Delta_r G^0 + RT \ln(K)$$

Équation I-2

avec  $G_r$  l'enthalpie libre molaire en  $\text{J.mol}^{-1}$ ,  $\Delta_r G^0$  la variation d'enthalpie libre standard de la réaction en  $\text{J.mol}^{-1}$ ,  $R$  la constante des gaz parfaits,  $T$  la température en K et  $K$  la constante d'équilibre (Équation I-3), calculée en fonction de l'activité du métal, de l'oxyde et de l'oxygène (respectivement  $a_M$ ,  $a_{M_aO_b}$  et  $a_{O_2}$ ) :

$$K = \frac{a_{M_aO_b}^{2/b}}{a_M^{2a/b} a_{O_2}} \quad \text{Équation I-3}$$

A l'équilibre thermodynamique, l'enthalpie libre  $G_r$  est nulle. Si l'oxyde ne présente pas d'écart à la stœchiométrie et si le métal et l'oxyde sont non miscibles, alors  $a_M = a_{M_aO_b} = 1$  et  $a_{O_2} = P_{O_2}$ . Dans ce cas, on obtient :

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln(K) = RT \ln(P_{O_2}) \quad \text{Équation I-4}$$

L'Équation I-4 permet de relier température d'oxydation et pression d'oxygène dans les diagrammes d'Ellingham (Figure I-6). Ces diagrammes permettent de comparer la stabilité relative des différents oxydes. Il est ainsi possible de déterminer quels oxydes se formeront à la surface du matériau dans des conditions données. Cependant, il s'agit de valeurs prises à l'équilibre thermodynamique, ce qui n'est pas forcément le cas lors du processus d'oxydation.

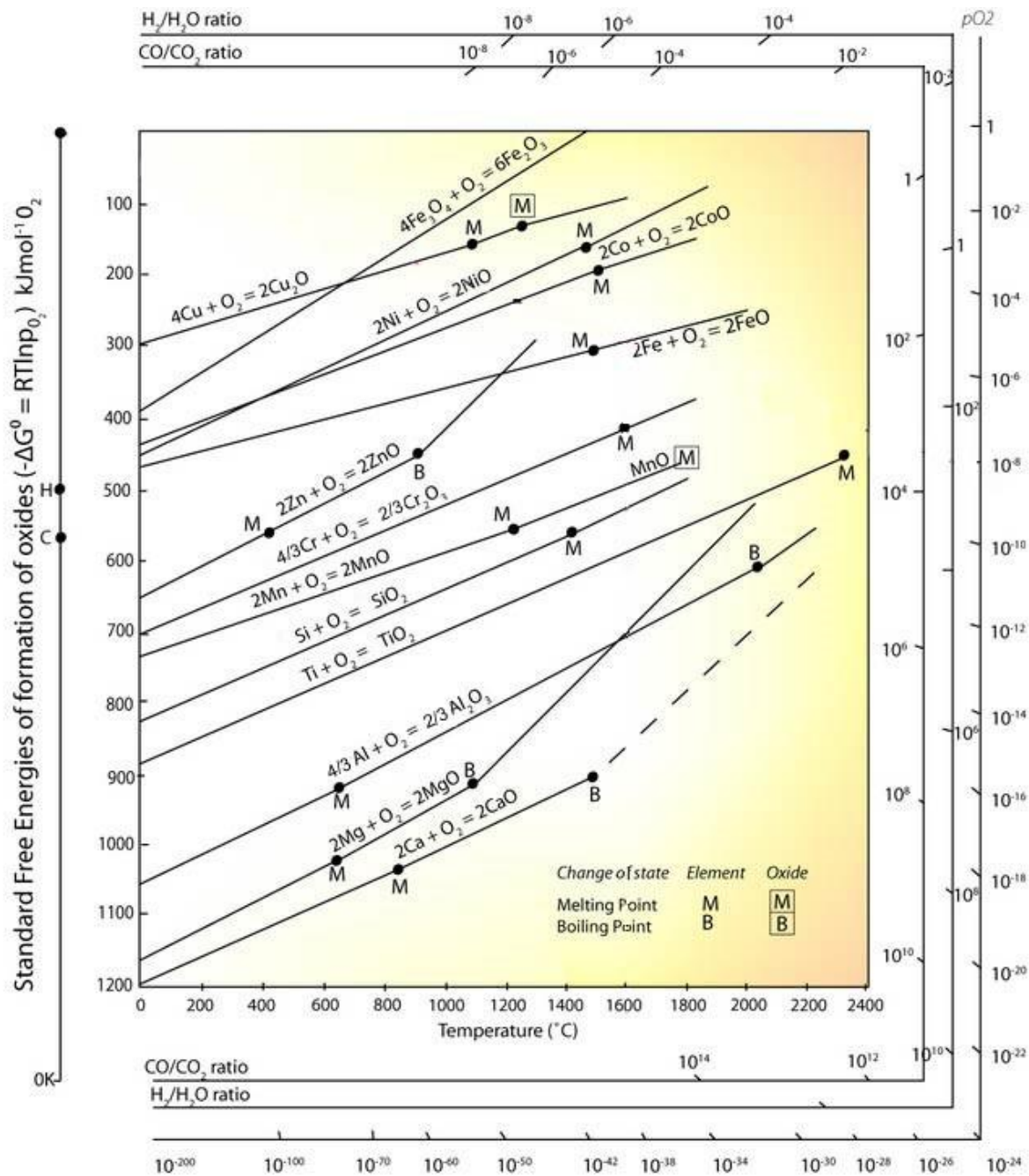


Figure I-6 : Diagrammes d'Ellingham pour différents oxydes métalliques [17].

### I. 2. 3 Comportements cinétiques à haute température

L'étude de la cinétique est complémentaire à celle de la thermodynamique, car elle nous renseigne sur la vitesse de croissance des oxydes. On parlera ici de cinétique hétérogène dans le cas d'un métal solide réagissant au contact d'une atmosphère gazeuse. Deux cas limites de régimes cinétiques peuvent être notés : le régime linéaire et le régime parabolique.

Dans le cas du régime linéaire, il s'agit de la croissance d'une couche d'oxyde poreuse et donc non protectrice. La cinétique est dirigée par le transport de l'agent oxydant à l'état gazeux, et la

réaction chimique d'oxydation à l'une des interfaces gaz/oxyde ou oxyde/métal est l'étape limitante du mécanisme. Dans ce cas, la prise de masse surfacique  $\frac{\Delta m}{S}$  en  $\text{g.cm}^{-2}$  est reliée à la constante de croissance linéaire  $k_l$  en  $\text{g.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$  et au temps  $t$  en s par l'Équation I-5 :

$$\left(\frac{\Delta m}{S}\right) = k_l * t \quad \text{Équation I-5}$$

Le régime parabolique se traduit par la croissance d'un oxyde dense, couvrant et protecteur. La cinétique est alors dirigée par un phénomène de diffusion des ions à travers la couche d'oxyde comme montré sur la Figure I-5 (3). Ce phénomène de diffusion est l'étape limitante du mécanisme d'oxydation. On peut alors relier la prise de masse surfacique  $\frac{\Delta m}{S}$ , la constante de croissance parabolique  $k_p$  en  $\text{g}^2.\text{cm}^{-4}.\text{s}^{-1}$  et le temps  $t$  par l'Équation I-6 :

$$\left(\frac{\Delta m}{S}\right)^2 = k_p * t \quad \text{Équation I-6}$$

Dans la pratique, les constantes de croissance linéaire et parabolique sont déterminées par les pentes des courbes  $\left(\frac{\Delta m}{S}\right) = f(t)$  et  $\left(\frac{\Delta m}{S}\right)^2 = f(t)$ . Les travaux menés par Pieraggi [18] ont montré que la détermination de  $k_p$  était plus précise en représentant  $\left(\frac{\Delta m}{S}\right) = f(\sqrt{t})$  plutôt que  $\left(\frac{\Delta m}{S}\right)^2 = f(t)$ . En effet, l'Équation I-7 montre que l'utilisation de  $\left(\frac{\Delta m}{S}\right)^2 = f(t)$  entraîne la simplification d'un facteur dépendant de  $\sqrt{t}$  et détermine un  $k_p'$  différent de  $k_p$  ( $\Delta m_p$  prise de masse parabolique,  $\Delta m_i$  prise de masse pendant la mise en place du régime parabolique, et  $\Delta m_0$  l'ordonnée à l'origine de  $\left(\frac{\Delta m}{S}\right)^2 = f(t)$ ) :

$$\left(\frac{\Delta m}{S}\right)^2 = \left(\frac{\Delta m_p + \Delta m_i}{S}\right)^2 = \frac{\Delta m_i^2}{S^2} + \frac{2\Delta m_i\sqrt{k_p t}}{S} + k_p t \approx \frac{\Delta m_0^2}{S^2} + k_p' t \quad \text{Équation I-7}$$

La présence de défauts et d'éléments d'alliage dans les métaux et les oxydes peuvent également entraîner des déviations par rapport aux cas idéaux décrits ci-dessus. Il peut alors être nécessaire d'utiliser une loi complète, prenant en compte les deux lois cinétiques linéaire et parabolique pour décrire un phénomène mixte mettant en jeu une réaction chimique à l'une des interfaces, ainsi qu'un phénomène de diffusion à travers la couche d'oxyde (la constante correspond au décalage en temps dû à la présence d'une couche d'oxyde initiale) :

$$t = cte + \frac{1}{k_l} \left(\frac{\Delta M}{S}\right) + \frac{1}{k_p} \left(\frac{\Delta M}{S}\right)^2 \quad \text{Équation I-8}$$

Les principaux régimes cinétiques sont présentés en Figure I-7. Nous avons ici présenté le régime linéaire correspondant à une couche d'oxyde non protectrice (courbe 1) et le régime

parabolique correspondant à une couche protectrice (courbe 3). La protection temporaire (courbe 2) correspond à un changement de régime en cours d'expérience, passant d'un régime parabolique protecteur à un régime linéaire non protecteur. C'est ce comportement qui est observé pour les oxydes de plutonium, comme il sera montré en partie I. 3. 2. Les défauts présents dans les oxydes peuvent entraîner d'autres comportements tels que l'écaillage ou l'évaporation de l'oxyde, entraînant de nombreux régimes cinétiques différents (courbes 4 et 5).

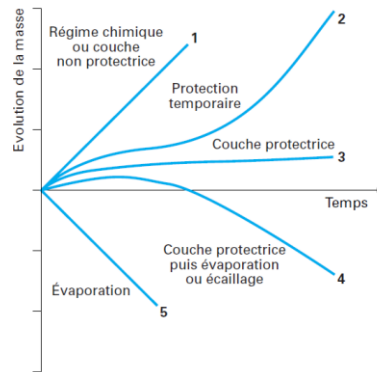


Figure I-7 : Représentation schématique des différents types de lois cinétiques [19].

#### I. 2. 4 Mécanismes de croissance des oxydes

Comme montré par Kofstad [13], la croissance d'une couche d'oxyde dense se fait par diffusion d'ions (cations métalliques  $M^{n+}$  ou anions oxygène  $O^{2-}$ ) à travers cette couche. Cette diffusion est facilitée par les défauts présents dans la couche d'oxyde. La croissance de la couche d'oxyde peut ensuite se produire en différents endroits : à l'interface métal/oxyde, à l'interface oxyde/gaz, ou au cœur de la couche d'oxyde.

Lorsque la croissance se fait à l'interface gaz/oxyde, deux mécanismes peuvent être observés :

- l'oxygène gazeux réagit à la surface avec le métal de la couche d'oxyde. Cette réaction entraîne alors la formation de lacunes électroniques ; ces lacunes vont diffuser à travers la couche d'oxyde jusqu'au métal, qui va s'oxyder en cations  $M^{n+}$  et passer dans la couche d'oxyde, formant des lacunes métalliques à l'interface métal/oxyde.
- des atomes de métal diffusent à travers la couche d'oxyde par les sites interstitiels de la structure cristallographique et réagissent avec l'oxygène à l'interface gaz/oxyde. Cette diffusion entraîne une distorsion du réseau cristallin, et est nuisible à la tenue de l'oxyde.

Lorsque la croissance se fait à l'interface métal/oxyde, les anions  $O^{2-}$  qui se forment à l'interface gaz/oxyde diffusent à travers la couche d'oxyde et réagissent avec le métal. Cette réaction entraîne la formation d'électrons libres qui vont diffuser vers l'interface oxyde/gaz, afin de réduire le dioxygène.

Ces deux mécanismes sont décrits en Figure I-8.

Finalement, il est possible d'observer une combinaison de ces deux mécanismes. On observe alors deux oxydes de nature différente au sein de la couche d'oxyde, un croissant vers l'intérieur et l'autre croissant vers l'extérieur.

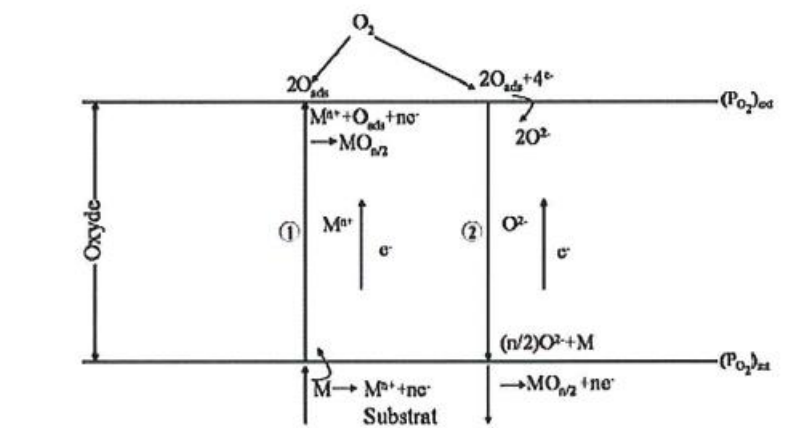


Figure I-8 : Mécanismes de diffusion à travers la couche d'oxyde en fonction de l'interface concernée [20].

### I. 3 Oxydation des alliages de plutonium

Ce chapitre est dédié plus spécifiquement à l'étude de l'oxydation des alliages de plutonium. Les natures et propriétés des différents oxydes de plutonium seront d'abord abordées. Puis les mécanismes de croissance de la couche d'oxyde sous atmosphère sèche seront explicités. Enfin, l'influence du gallium, de la vapeur d'eau et du carbone sur l'oxydation du plutonium seront présentées.

#### I. 3. 1 Les oxydes de plutonium

##### I. 3. 1. 1 Diagrammes binaires Pu-O

Avant d'entrer en détail dans les mécanismes d'oxydation du plutonium, il est important de présenter les nombreux travaux effectués sur le diagramme d'équilibre Pu-O. Ce diagramme d'équilibre est encore largement débattu, que ce soit sur la nature des oxydes ou leurs domaines d'existence, notamment dans la région où le rapport O/Pu est compris entre 1,5 et 2, ce qui constitue notre zone d'intérêt au regard du processus d'oxydation du plutonium.

Un des premiers diagrammes présenté résulte des travaux de Holley et al. [21] en 1958. Ce diagramme est relativement simple, présentant l'oxyde  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  sous deux formes différentes, une forme stœchiométrique hexagonale ( $\beta\text{-Pu}_2\text{O}_3$ ) et une forme sur-stœchiométrique cubique centré ( $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$ ). Ce diagramme présente également l'oxyde  $\text{PuO}_2$  pour des concentrations en oxygène supérieures à 66%. Quelques années plus tard, en 1964, Chikalla et al. [22] ont proposé un diagramme plus complexe, faisant apparaître un nouvel oxyde  $\text{PuO}$ , une nouvelle phase  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  cubique ( $\alpha'\text{-Pu}_2\text{O}_3$ ) issue du réarrangement de la structure cristalline de  $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$  à haute température, ainsi qu'un domaine présentant une solution solide de deux stœchiométries différentes de  $\text{PuO}_{2-x}$  visible sur les Figures I-10 et I-11. Les auteurs précisent que l'oxyde  $\text{PuO}$  a été

observé en faisant réagir du  $\text{PuO}_2$  et du carbone en proportions stœchiométriques afin de réduire  $\text{PuO}_2$ , et qu'il est possible que  $\text{PuO}$  ne soit pas un oxyde pur mais un oxycarbure.

La phase  $\text{PuO}$  n'apparaît pas dans les diagrammes binaires car il a été supposé que les échantillons où elle a été observée étaient contaminés par le carbone, et qu'un oxycarbure  $\text{PuO}_x\text{C}_y$  se formait à la place de  $\text{PuO}$  [23]. Cependant, certains papiers évoquent la formation de  $\text{PuO}$  dans des conditions très particulières. En effet, Reshetnikov [24] a observé une explosion déclenchée par le contact entre un composé inconnu de plutonium et une baguette en verre qui, selon lui, serait caractéristique d'un passage d'un état faiblement oxydé, instable, à un état plus oxydé et plus stable, c'est-à-dire du  $\text{PuO}$  au  $\text{PuO}_2$ . Ce  $\text{PuO}$  se formerait à partir du chlorure de plutonium, qui s'oxyderait en présence de  $\text{CaO}$  pour obtenir un oxychlorure. Cet oxychlorure réagirait ensuite avec le calcium pour former du chlorure de calcium et du  $\text{PuO}$ . Haschke et al. [25] observent un métal gris qui se forme pendant la décomposition de  $\text{PuOH}$ . Ce métal a ensuite donné lieu à une forte réaction exothermique lors de son exposition à l'oxygène. Ces mécanismes ne correspondent pas aux cinétiques lentes de l'oxycarbure, et pourraient donc montrer l'existence d'un oxyde  $\text{PuO}$ , apparemment très réactif à l'oxygène.

Wriedt et al. [26] proposent en 1990 un diagramme binaire  $\text{Pu-O}$  issu d'analyses de la bibliographie. Ils y font apparaître  $\beta\text{-Pu}_2\text{O}_3$  ( $\text{Pu}_2\text{O}_3$ ),  $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$  ( $\text{PuO}_{1,52}$ ),  $\alpha'\text{-Pu}_2\text{O}_3$  ( $\text{PuO}_{1,61}$ ) ainsi que  $\text{PuO}_2$ .  $\text{PuO}$  n'apparaît pas car d'autres études [21, 27] ont montré qu'il ne s'agit pas d'un oxyde pur et qu'il n'a donc pas sa place dans le diagramme binaire. Dans ce diagramme, Wriedt et al. considèrent la phase  $\text{PuO}_{1,61}$  comme un oxyde à part entière, et non pas comme une restructuration de  $\text{PuO}_{1,52}$ . Cependant, le diagramme présenté est construit en regroupant des données de la littérature, ce qui laisse des incertitudes sur les frontières entre certains oxydes.

Ces nombreux travaux présentent des différences notables, de la nature des différents oxydes à leurs compositions en passant par leurs domaines d'équilibre, notamment pour les phases  $\alpha$ ,  $\alpha'$  et  $\beta\text{-Pu}_2\text{O}_3$ . Les travaux de Gardner et al. [28] en 1965 ont permis de préciser ce diagramme de phase dans la zone d'intérêt définie précédemment (rapport  $\text{O/Pu}$  entre 1,5 et 2). Les auteurs se sont basés sur une étude par DRX pour déterminer le ratio  $\text{O/Pu}$  des oxydes stables (Figure I-9). Différents échantillons ont été préparés en réduisant des pastilles de  $\text{PuO}_2$  sous hydrogène afin d'obtenir différentes teneurs en oxygène allant de 60 à 66 % at.. En déterminant le paramètre de maille de la structure cubique des oxydes à 750°C sur la Figure I-9 a), les auteurs ont obtenu la courbe présentée sur la Figure I-9 b). Puis, ils l'ont extrapolée linéairement à la température de 25°C. En prenant l'intersection de cette courbe extrapolée et la valeur du paramètre de maille de  $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$  à 25°C de 11,05 Å, la composition  $\text{PuO}_{1,515}$  a été déduite pour l'oxyde  $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$ .

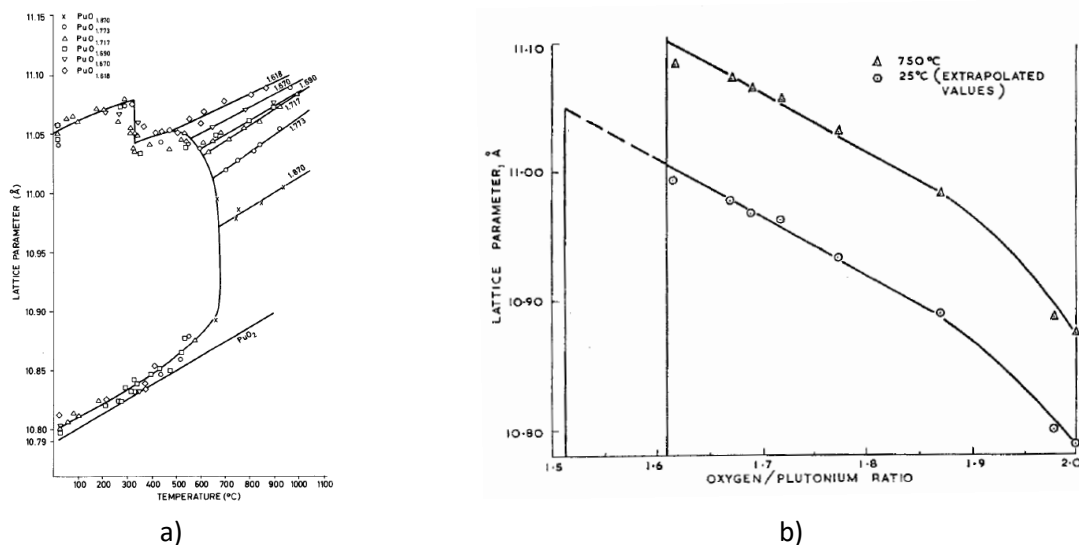


Figure I-9 : a) Evolution du paramètre de maille en fonction de la température et la teneur en oxygène et b) paramètre de maille de l'oxyde cubique en fonction de la teneur en oxygène à 750°C et 25°C (extrapolée) [28].

La Figure I-10 présente le diagramme de phase issue de ce travail [28].

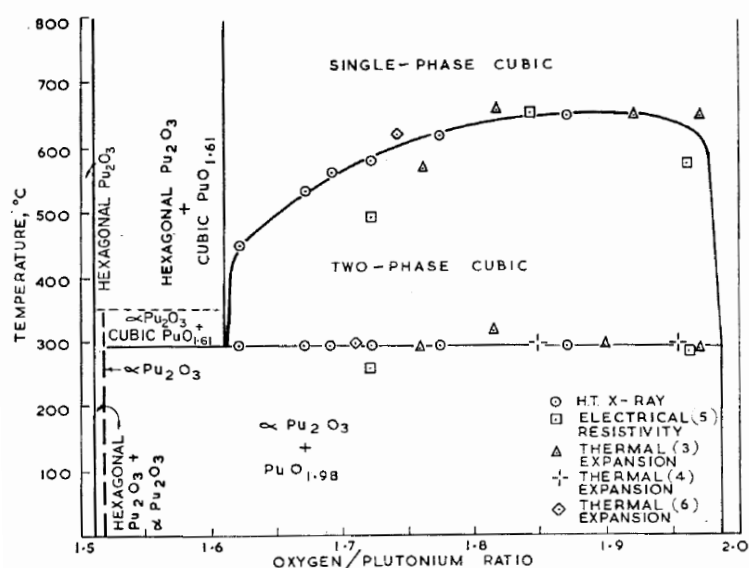


Figure I-10 : Diagramme binaire Pu-O dans la zone d'intérêt (rapport O/Pu entre 1,5 et 2) présenté par Gardner et al. [28].

En 2008, à partir des travaux de Wriedt et al. [26], des travaux de Gardner et al. [28] et des données thermodynamiques issues de la littérature, Guéneau et al. [6] ont modélisé phénoménologiquement le diagramme binaire Pu-O à l'aide du logiciel Thermo-Calc. On y retrouve les phases présentées par Wriedt et al., ainsi qu'un large domaine PuO<sub>2-x</sub> pour des températures supérieures à 1000 K. En 2015, Haschke et al. [29] ont établi un diagramme binaire métastable, justifiant que le diagramme proposé par Gardner et al. [28] correspondait à l'équilibre thermodynamique, mais que les réactions étaient trop lentes pour être observées. Ces deux diagrammes sont présentés sur la Figure I-11. Afin d'établir le diagramme métastable, Haschke et al. ont réévalué les données obtenues par Gardner et al., notamment l'incertitude sur les paramètres de la loi de Vegard utilisée pour déterminer la stœchiométrie. La réévaluation de l'incertitude indique

que la stœchiométrie correspondrait en fait  $\text{PuO}_{1.52 \pm 0.03}$ . De plus, les auteurs ont également identifié une erreur de 35°C dans la mesure de température. En corrigeant de cet écart de température, les auteurs ont ainsi pu montrer que la stœchiométrie de l'oxyde  $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$  est en fait  $\text{PuO}_{1.5}$ . En s'appuyant également sur les travaux de Chikalla et al. [22], Haschke et al. proposent alors que l'oxyde  $\text{bcc-PuO}_{1.50}$  ( $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$ ) soit l'oxyde métastable et que l'oxyde  $\text{hex-PuO}_{1.50}$  ( $\beta\text{-Pu}_2\text{O}_3$ ), de même composition, soit l'oxyde stable. Le diagramme binaire fait également apparaître un domaine d'existence  $\text{hex-PuO}_{1.50}$  sur-stœchiométrique allant de  $\text{PuO}_{1.50}$  à  $\text{PuO}_{1.51}$ , ainsi que l'oxyde  $\text{PuO}_{1.6}$  pour des températures supérieures à 285°C et la phase cubique  $\text{PuO}_{2-y}$ .

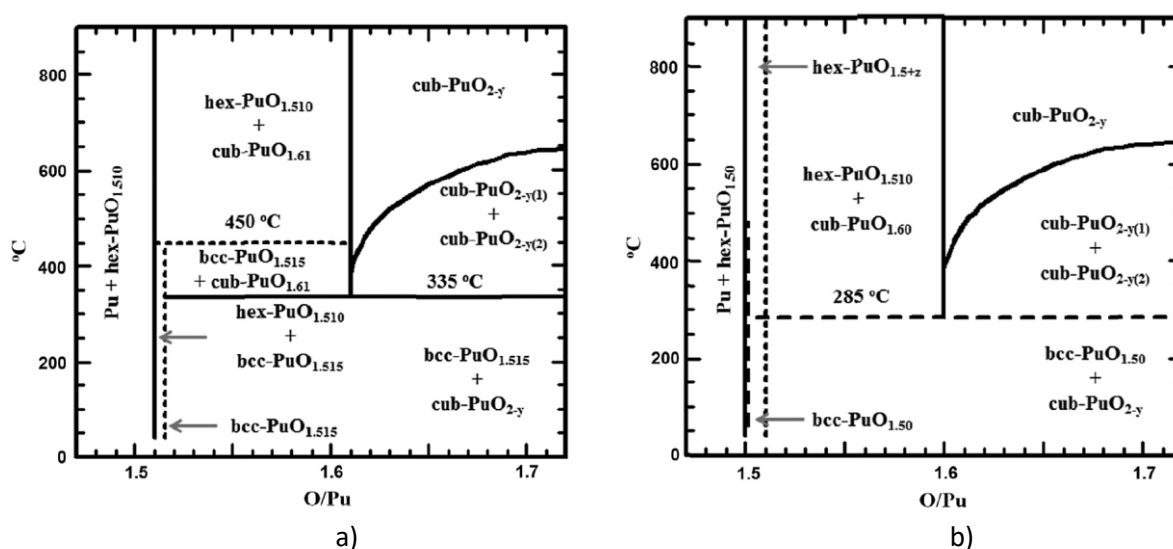


Figure I-11 : Diagrammes binaires Pu-O dans la zone d'intérêt : a) diagramme stable publié par Gardner et al. [28] et b) diagramme métastable proposé par Haschke et al. [29].

L'existence d'une série homologue d'oxydes de plutonium a également été évoquée, notamment dans les travaux de Haschke et al. [25] en 1983 et de Haire et Haschke [30] en 2001. Dans ces travaux, les auteurs observaient par XPS la présence d'oxydes dont la valence du Pu est comprise entre Pu(IV) et Pu(III). Le suivi de l'oxydation des échantillons sous vapeur d'eau par analyse thermogravimétrique (ATG) a permis de montrer des ruptures de pente caractéristiques d'un changement de la nature de l'oxyde formé. L'analyse de la composition du gaz sortant a permis de relier ces changements de pente à la formation d'une série homologue d'oxydes de plutonium  $\text{Pu}_n\text{O}_{2n-2}$ , semblable à la suite homologue  $\text{Ce}_n\text{O}_{2n-2}$  du cérium [31]. Ces changements de pente indiqueraient l'existence des oxydes de cette série pour  $n=4, 7, 9, 10$  et  $12$  [25] et l'oxyde  $\text{PuO}_{1.61}$  rapporté par Gardner et al. [28] serait en fait l'oxyde de la série homologue pour  $n=5$  [30]. Cette série homologue a été étudiée par Ao et al. [32] qui ont montré par calcul DFT que l'énergie de formation des lacunes d'oxygène était plus faible pour les oxydes de cette série homologue que pour les oxydes non-stœchiométriques équivalents (Figure I-12). Cependant, seuls les oxydes pour  $n=4$  ( $\text{Pu}_2\text{O}_3$ ) et  $n=5$  ( $\text{PuO}_{1.6}$ ) apparaissent sur le diagramme binaire publié par Haschke et al. en 2015 [29], les autres oxydes de la série n'ayant jamais été observés directement et étant assimilé à une phase cubique désordonnée  $\text{PuO}_{2-y}$ .

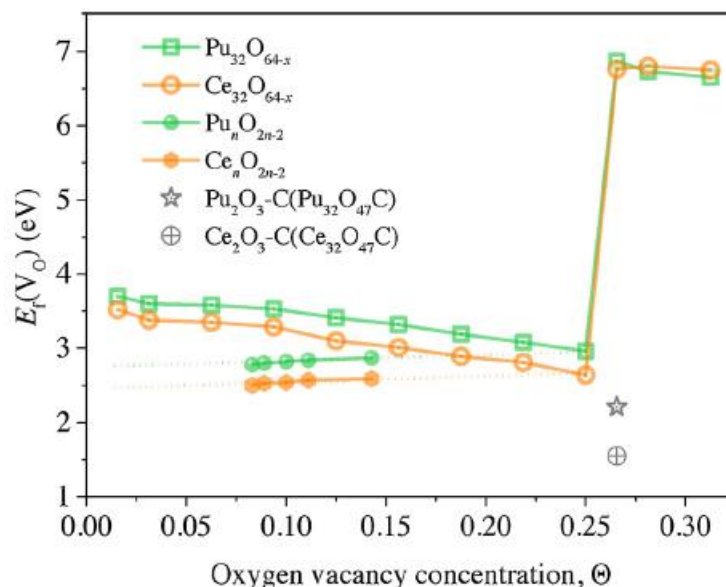


Figure I-12 : Energie de formation des oxydes en fonction de la concentration en lacunes d'oxygène, pour les oxydes non stœchiométriques ( $\text{Pu}_{32}\text{O}_{64-x}$ ) et pour la série homologue  $\text{Pu}_n\text{O}_{2n-2}$ , pour le plutonium et le cérium [32].

Un oxyde sur-stœchiométrique  $\text{PuO}_{2+x}$  a été rapporté dans plusieurs travaux correspondant à des observations d'échantillons oxydés en présence de vapeur d'eau [33–35]. L'analyse XPS menée par Stakebake et al. [34] sur des échantillons oxydés à 350°C sous 15 Torr de vapeur d'eau ont montré la présence de plutonium oxydé sous forme de Pu(VI). Les auteurs proposent alors la présence d'un gradient de concentration en oxygène qui expliquerait l'existence de l'oxyde sur-stœchiométrique  $\text{PuO}_{2+x}$ . Cependant, ces travaux n'ont pas pu être vérifiés par DRX, et le fait que sa formation soit uniquement observée sous vapeur d'eau fait que l'oxyde  $\text{PuO}_{2+x}$  n'est pas pris en compte dans de nombreux diagrammes.

### 1. 3. 1. 2 Structure des oxydes

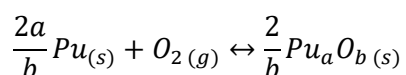
Les nombreux travaux présentés ci-dessus montrent que la détermination des oxydes et leurs caractéristiques (nature et structure) sont largement débattues. Par exemple,  $\text{PuO}_{1,61}$  est soit cubique faces centrées selon Gardner et al. [28], soit cubique centré selon Chikalla et al. [22]. Le Tableau I-2 récapitule les nombreuses données cristallographiques relatives aux oxydes de plutonium.

| Espèce                                   | Structure cristallographique [22]              | Groupe d'espace [6]    | Paramètre de maille (Å) [6]                    | Densité (g.cm <sup>-3</sup> ) [22] | Volume de la maille (Å <sup>3</sup> /at. Pu) |
|------------------------------------------|------------------------------------------------|------------------------|------------------------------------------------|------------------------------------|----------------------------------------------|
| PuO <sub>2</sub>                         | Fluorine (c. f. c.)                            | Fm $\bar{3}$ m         | 5,396                                          | 11,46                              | 39                                           |
| $\alpha$ -Pu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Cubique centrée                                | Ia3                    | 10,98-11,06 selon %O<br>1,52 : 11,045<br>11,02 | 10,37                              | 42                                           |
| PuO <sub>1,61</sub>                      | Cubique centrée ou cubique faces centrées [28] | Ia3 si cubique centrée | 10,95-11,01<br>(/2 si faces centrées [28])     |                                    | 41                                           |
| $\beta$ -Pu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | Hexagonale                                     | P $\bar{3}$ m1         | a = 3,838 c = 5,918<br>a = 3,841 c = 5,958     | 11,47                              | 38                                           |
| PuO                                      | Cubique faces centrées (NaCl)                  | Fm3m                   | 4,948-4,96                                     | 13,9                               | 30                                           |

Tableau I-2 : Données cristallographiques des oxydes de plutonium.

### I. 3. 1. 3 Stabilité des oxydes

Un seul diagramme d'Ellingham du plutonium a été proposé par Miller et Reinmann [36] en 1993. Ce diagramme, présenté en Figure I-13, indique que Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est plus stable que PuO qui est plus stable que PuO<sub>2</sub>. Ce diagramme paraît d'autant plus surprenant que PuO est logiquement signalé dans le rapport de Miller et Reinmann comme étant l'oxyde le moins stable. Il est donc probable, considérant la faible représentation de PuO dans les diagrammes, que ce diagramme d'Ellingham soit erroné, les courbes de PuO et PuO<sub>2</sub> ayant pu être inversées. Si les équations ne sont pas indiquées, il paraîtrait normal que l'Équation I-9 soit la relation d'équilibre utilisée pour l'établissement des courbes présentées. Par ailleurs, Miller et Reinmann ont également représenté les courbes d'Ellingham pour la formation de PuCl<sub>3</sub> et PuO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>.



Équation I-9

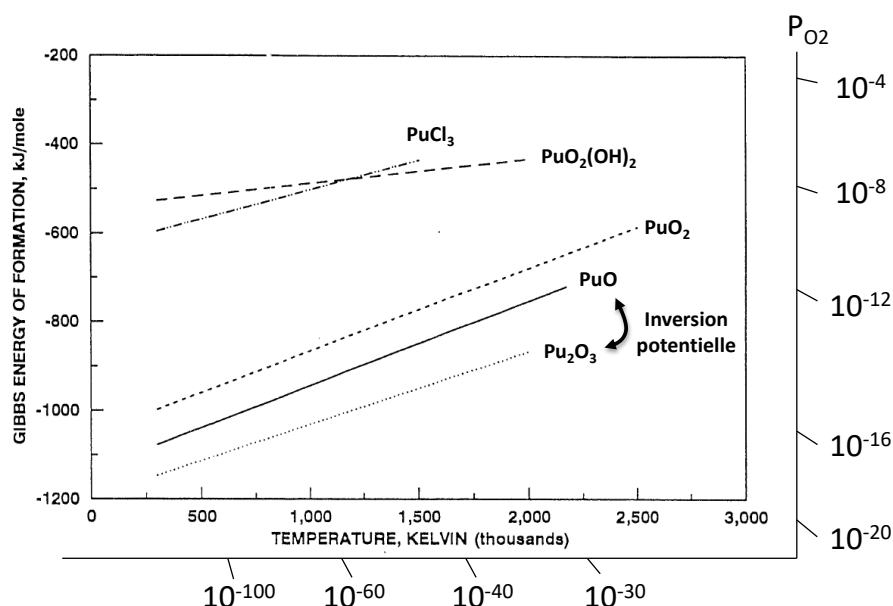


Figure I-13 : Diagramme d'Ellingham du Pu, avec l'inversion notée [36].

L'inversion des courbes relatives aux oxydes PuO et Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> semble confirmée par les travaux de Haschke et al. [1]. En 2000, les auteurs rapportent les énergies libres de formation à 25°C des oxydes PuO<sub>2</sub> et Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Tableau I-3). Ces données montrent que les courbes de PuO<sub>2</sub> et Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doivent être proches (seulement 55 kJ/mol de différence), ce qui est possible sur le diagramme d'Ellingham présenté ci-dessus, à condition d'inverser les courbes de PuO et PuO<sub>2</sub>. Ces données thermodynamiques soulignent bien le fait qu'en déficit d'oxygène, Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est plus stable que PuO<sub>2</sub>.

| Réaction                                                                 | $\Delta_r G^0$ (kJ/molPu) | $\Delta_r G^0$ (kJ/molO <sub>2</sub> ) |
|--------------------------------------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------|
| $Pu_{(s)} + O_{2(g)} \leftrightarrow PuO_{2(s)}$                         | -1000                     | -1000                                  |
| $Pu_{(s)} + \frac{3}{4}O_{2(g)} \leftrightarrow \frac{1}{2}Pu_2O_{3(s)}$ | -791                      | -1055                                  |

Tableau I-3 : Enthalpies libres de formation des oxydes de plutonium [1].

### I. 3. 2 Croissance de la couche d'oxyde sous O<sub>2</sub>

#### I. 3. 2. 1 Etablissement de la couche d'oxyde

L'établissement de la couche d'oxyde consiste en une croissance très rapide des 20 premiers nanomètres d'oxydes, comme l'ont montré Nelson et al. [37] dans leur étude menée par XPS entre 260 et 293 K sous 10<sup>-6</sup> mbar d'O<sub>2</sub>. La formation initiale de Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se produit quasiment instantanément et est suivie de son oxydation en PuO<sub>2</sub> selon les travaux de Pugmire et al. [38] basés sur une étude XPS de l'oxydation du plutonium pur à 25°C sous 6,7.10<sup>-11</sup> bar de O<sub>2</sub>. Ils ont ainsi pu observer que la couche de PuO<sub>2</sub> croît jusqu'à atteindre une épaisseur de 1,5 nm, alors que la couche de Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> continuait de croître (au-delà de la profondeur maximale d'analyse de 7 nm, Figure I-14). La formation initiale d'une couche de Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> recouverte d'une couche de PuO<sub>2</sub> a également été observée par XPS par d'autres auteurs, tels que Courteix et al. [39].

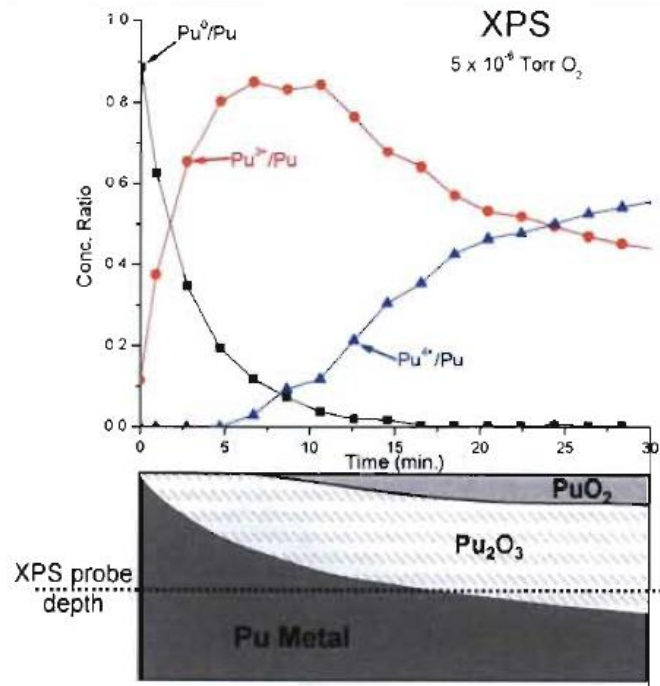


Figure I-14 : Composition de la couche d'oxyde en fonction du temps et schématisation de l'évolution de cette couche [38].

Ce processus de croissance initiale très rapide a également été observé par Larson et Cash [40] en ellipsométrie. Une croissance parabolique est observée une fois l'épaisseur de 20 nm dépassée. Cette croissance serait régie par un gradient de potentiel électrostatique selon le modèle présenté par Cabrera et Mott [41]. Dans cette approche, l'oxygène se dépose à la surface de la couche d'oxyde, puis s'ionise grâce à un apport d'électrons provenant du métal à travers la couche d'oxyde. Cette accumulation d'ions oxygène en surface crée un champ électrostatique à la surface de l'oxyde, qui va favoriser la diffusion d'ions à travers la couche d'oxyde. Une fois que la couche d'oxyde est suffisamment épaisse, l'effet du champ électrostatique devient négligeable, et la croissance de l'oxyde est dirigée par un phénomène de diffusion dû à un gradient de concentration à travers la couche d'oxyde, suivant ainsi une croissance parabolique. Les travaux de Garcia Flores [42] sont également en accord avec ce mécanisme, et montrent que la croissance de la couche initiale de Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dépend fortement de la pression d'oxygène. L'augmentation de la pression augmente la quantité d'ions à la surface de l'oxyde, augmentant ainsi le champ électrostatique. Cette dépendance est perdue une fois que l'épaisseur de l'oxyde est suffisante.

### 1. 3. 2. 2 Processus général de croissance de la couche d'oxyde

Si de nombreux paramètres peuvent influencer le processus d'oxydation du plutonium, un processus général de croissance de la couche d'oxyde du plutonium peut néanmoins être avancé. Un profil de prise de masse typique est présenté sur la Figure I-15. Il résulte d'expériences de suivi de la corrosion de l'alliage PuGa 3,3%at. sous 0,67 bar d'air par ATG menées de 150°C à 500°C par Stakebake [43]. Stakebake décrit plusieurs grandes étapes, une première étape de croissance parabolique (Stage I) suivie d'une étape de croissance linéaire (Stage II) et d'une étape linéaire accélérée (Stage III), avec une période de transition entre les stages II et III. Cependant, l'étape II

semble être en fait un prolongement de l'étape de croissance parabolique. L'allure de ce profil se retrouve globalement dans toutes les études de l'oxydation du plutonium, et les mécanismes rapportés tout au long de ce chapitre se réfèrent de manière générale à ces différentes étapes.

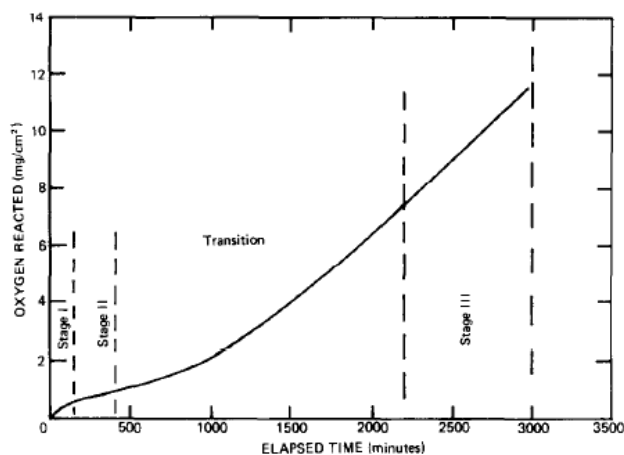


Figure I-15 : Profil typique de prise de masse du plutonium pendant l'oxydation, ici à 257°C sous 0,67 bar d'air sec [43].

### *1. 3. 2. 3 Influence de la température sur l'oxydation du plutonium*

Avant de rentrer plus en détail dans les mécanismes d'oxydation du plutonium, il est important de s'intéresser à l'influence de la température. Pour des températures inférieures à -75°C, la diffusion de l'oxygène semble ne pas avoir lieu, empêchant ainsi l'oxyde de croître [38, 44]. A température ambiante, la croissance de la couche d'oxyde est extrêmement longue, pouvant prendre jusqu'à plusieurs mois [45, 46].

Jusqu'à environ 300°C, la cinétique de croissance augmente de manière monotone comme le montre le diagramme d'Arrhenius (Figure I-16, partie 1) correspondant à la croissance parabolique des oxydes de plutonium stabilisés en phase  $\delta$  (synthèse publiée par Haschke et al. [1]). Ensuite, plusieurs changements de régime surviennent. Entre 300 et 400°C (partie 2), la cinétique diminue fortement. Cette diminution de cinétique serait due à la formation d'un oxyde protecteur. Un changement brutal de variation de pente a ensuite lieu à 400°C (partie 3). Un autre changement se produit à 500°C, température à laquelle le plutonium s'enflamme spontanément. Cette cinétique de combustion est différente selon que l'atmosphère soit statique (partie 4) ou dynamique (partie 5).

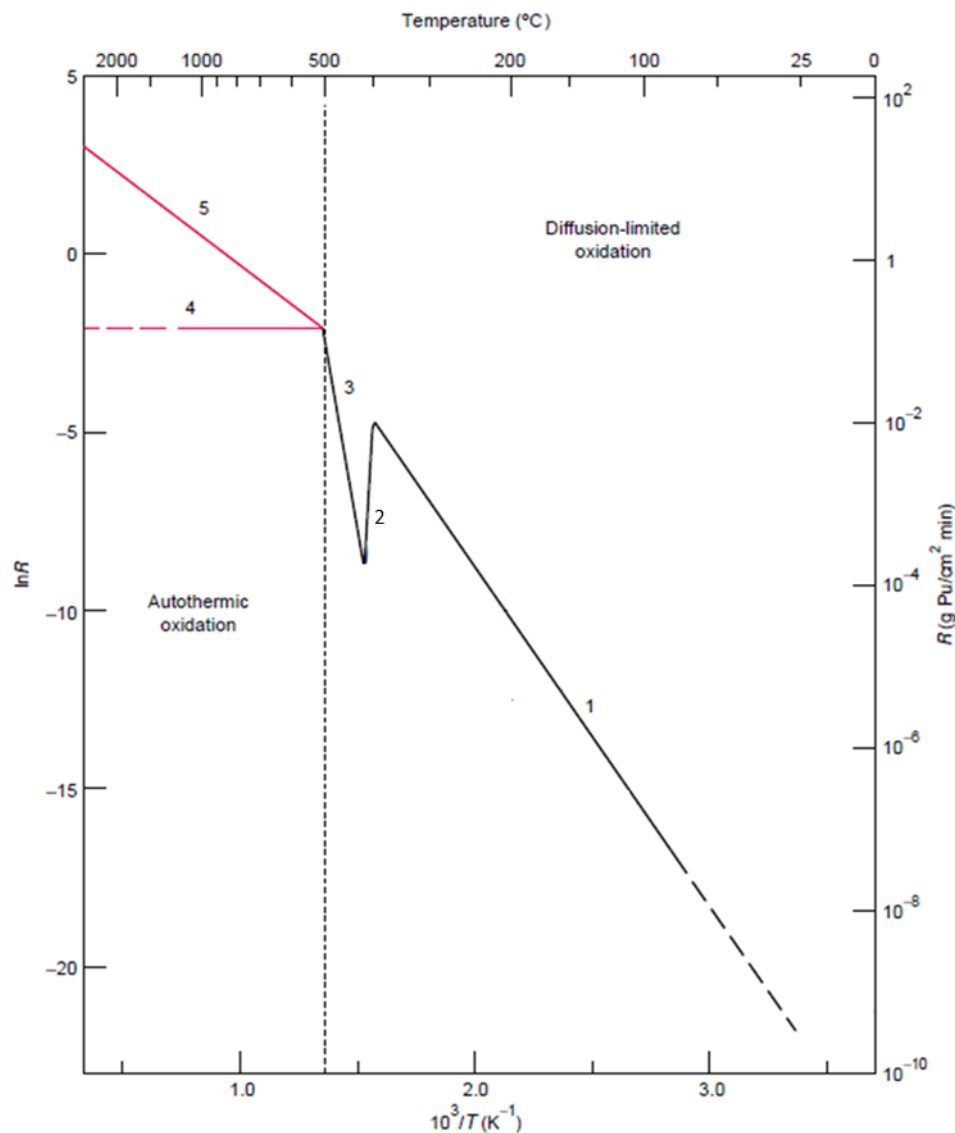


Figure I-16 : Diagramme d'Arrhenius pour l'oxydation d'alliages de plutonium stabilisés en phase  $\delta$  [1].

#### I. 3. 2. 4 Mécanismes de croissance de la couche d'oxyde

(a) De la température ambiante à 300°C

Si, comme le montre la Figure I-16, l'augmentation de la cinétique de croissance des oxydes semble monotone dans cette gamme de température, la nature des oxydes se formant semble faire débat de par les différences observées.

Ainsi, jusqu'à 100°C environ, l'oxyde formé serait très majoritairement composé de  $\text{PuO}_2$  avec des traces d' $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$  et de  $\text{PuO}$  selon Larson et Cash [40] qui ont étudié par ellipsométrie l'oxydation d'un alliage  $\text{PuGa}$  3,3%at. entre 30 et 90°C sous  $6,7 \cdot 10^{-5}$  bar de  $\text{O}_2$  durant 50 h. L'agencement de ces couches n'est pas précisé. Il est cependant raisonnable de supposer qu'il suit le diagramme d'Ellingham corrigé : métal,  $\text{PuO}$ ,  $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$  et enfin  $\text{PuO}_2$  à l'interface oxyde-gaz.

Au-delà de 100°C, la couche d'oxyde formée serait composée de  $\text{PuO}_{2-x}$  d'après les analyses DRX réalisées dans le cadre des travaux de Stakebake [43] et présenterait une porosité importante. Plus récemment, la présence des phases  $\text{PuO}_2$ ,  $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$  et  $\beta\text{-Pu}_2\text{O}_3$  a été révélée par Ravat et al. [47] via des analyses DRX in-situ réalisées au cours d'expositions isothermes d'un alliage de plutonium entre 150 et 200°C sous 100 mbar d' $\text{O}_2$  (cf Figure I-17)

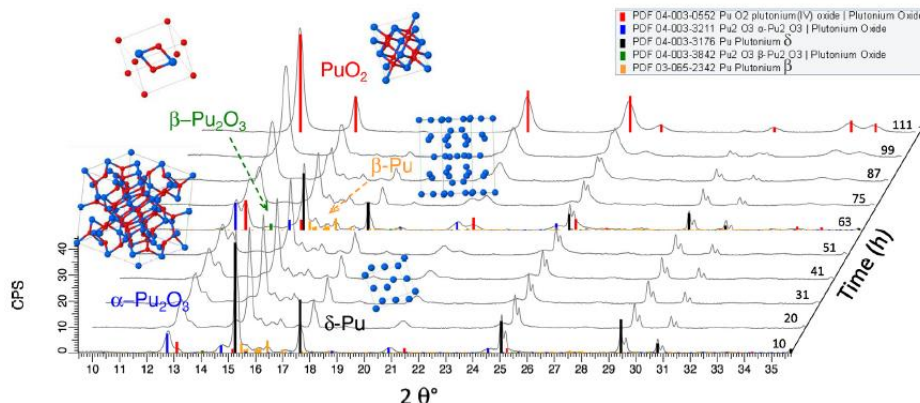


Figure I-17 : Diffractogrammes faisant apparaître les phases  $\text{PuO}_2$ ,  $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$  et  $\beta\text{-Pu}_2\text{O}_3$  obtenus lors d'un vieillissement à 150°C sous 100 mbar d' $\text{O}_2$  [47].

Cette composition de la couche d'oxyde se révèle assez similaire à la description faite par Schnizlein et Fischer [48] pour des températures inférieures à 300°C avec une couche d'oxyde constituée de  $\text{PuO}_2$  poreux en surface, et d'une couche de  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  hexagonal à l'interface avec le métal. D'un point de vue thermodynamique, les calculs présentés par Haschke et al. [1] montrent qu'il y a systématiquement du  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  sous  $\text{PuO}_2$ , et que la proportion de  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  dans la couche d'oxyde est dépendante de la température.

Comme le montre le profil de prise de masse présenté en Figure I-15, la cinétique de croissance de la couche d'oxyde présente tout d'abord une étape parabolique. Des données expérimentales de cinétique à des températures inférieures à 100°C, relatives aux travaux précédemment rapportés et illustrant ce mode de croissance sont présentées sur les Figures I-8 a et b.

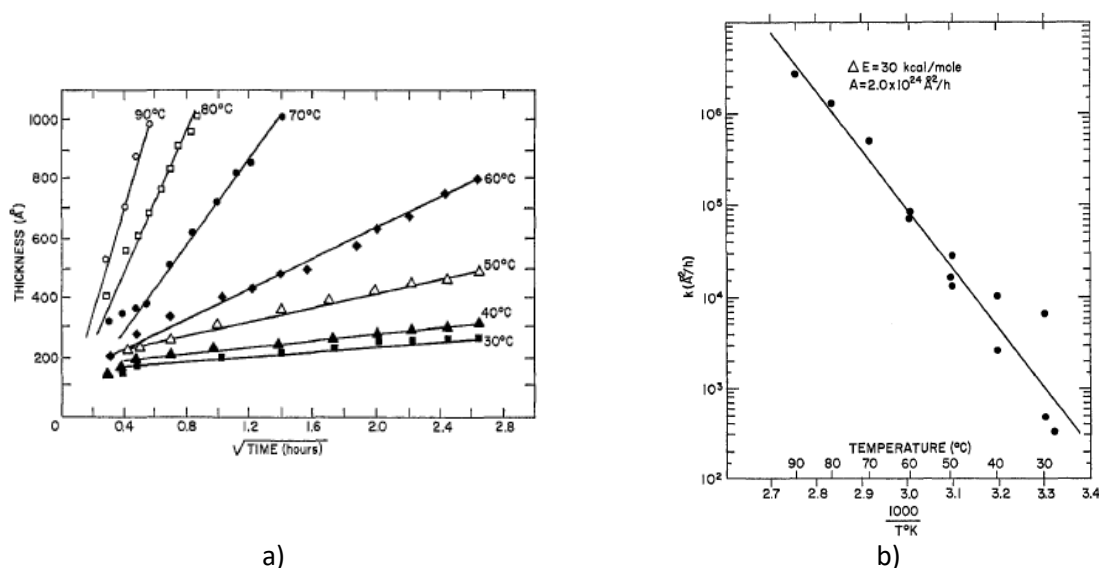


Figure I-18 : a) Epaisseur d'oxyde formé en fonction du temps et de la température et b) variation de la constante parabolique en fonction de la température [40].

D'un point de vue morphologique (selon Stakebake [43]), la croissance de la couche d'oxyde de 0 à 100 nm suit une cinétique parabolique contrôlée par un phénomène de diffusion. Puis entre 100 et 450 nm, une partie de la couche d'oxyde devient poreuse ou se fissure comme montré en Figure I-19, conduisant ainsi à une cinétique paralinéaire qui serait limitée par une réaction à l'interface oxyde/oxyde poreux.

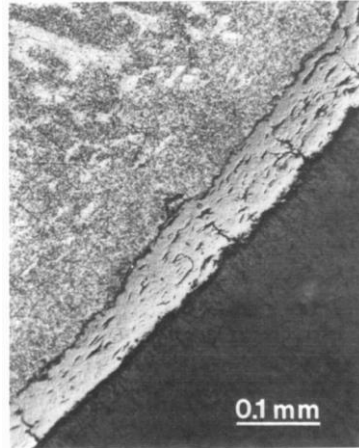


Figure I-19 : Couche de  $\text{PuO}_{2-x}$  formée pendant l'oxydation, ici à 257°C sous 0,67 bar d'air sec [43].

L'étape de transition comprise entre 500 nm et environ 2  $\mu\text{m}$  d'épaisseur d'oxyde résulterait de l'augmentation du nombre de fissures ou de la porosité de la couche d'oxyde, induisant une augmentation de la cinétique linéaire. Au-delà, une nouvelle et dernière étape interviendrait, laissant apparaître une cinétique de corrosion linéaire contrôlée par une réaction à l'interface plutonium/oxygène, et non plus oxyde/oxyde poreux. La cinétique de cette dernière étape est plus lente que la cinétique d'instauration de la couche d'oxyde, car les fissures n'exposent qu'une surface limitée de métal par rapport à la surface métallique initiale. Cette étape serait due à la fissuration et l'écaillage de la couche d'oxyde. L'ensemble du mécanisme, tel que proposé par Stakebake, est présenté Figure I-20.

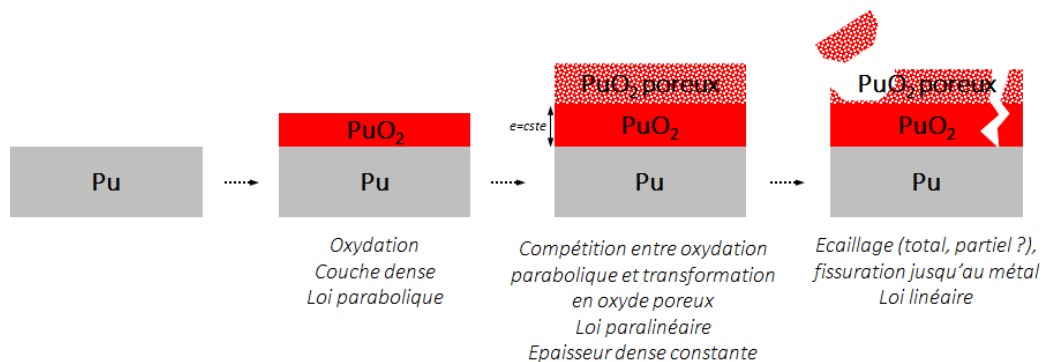


Figure I-20 : Mécanisme en trois étapes proposé par Stakebake [43], d'après [49].

Pour expliquer les différentes étapes de son mécanisme, Stakebake et al. se rapportent à d'autres études faites sur d'autres matériaux, tels que le cérium [50], le thorium [51] et le tungstène [52]. Cependant, l'apparition de la porosité dans ces études est due à un changement de la nature des oxydes, que Stakebake [43] ne fait pas apparaître dans son mécanisme. La corrélation entre le changement de mécanisme et la nature des oxydes a été établie par Ravat et al. [47]. Ils ont observé que la croissance parabolique de la couche d'oxyde correspond à la croissance de  $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$ , tandis que la croissance linéaire qui s'ensuit correspond à la croissance de  $\text{PuO}_2$  (Figure I-21). Notons que ce changement de régime de croissance où la cinétique de croissance de  $\text{PuO}_2$  dépasse celle de  $\text{Pu}_2\text{O}_3$

est comparable avec les résultats cinétiques présentés par Lindsay et al. [53] qui ont étudié la cinétique d'oxydation du plutonium pur en phase  $\beta$  à 175°C sous air sec.

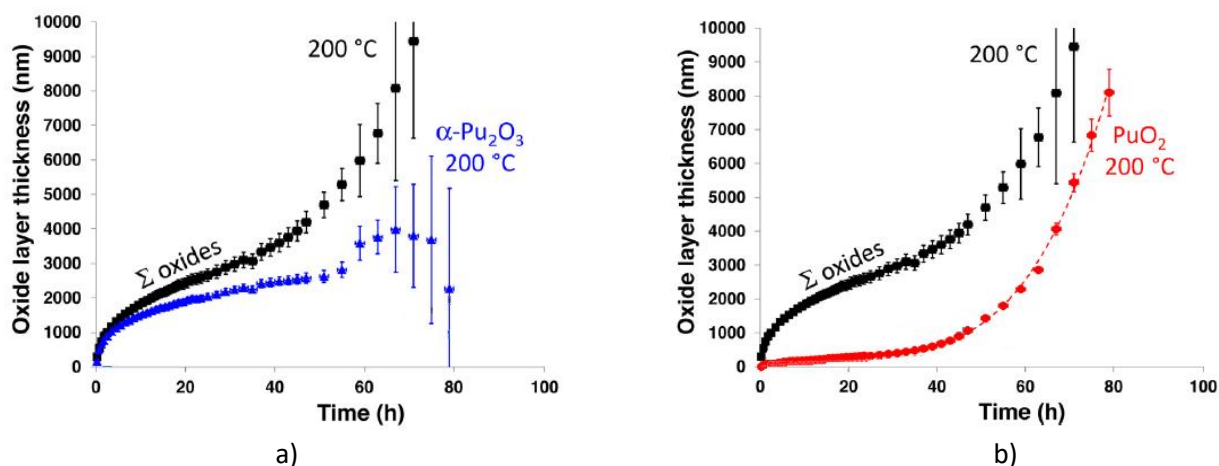


Figure I-21 : Epaisseur totale de la couche d'oxyde et a) de  $\alpha$ -Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et b) PuO<sub>2</sub> en fonction du temps [47].

Ce changement de la nature des oxydes se formant serait lié à un changement morphologique de la couche d'oxyde. En effet, la formation de fissures observées à la surface de l'oxyde permettrait une relaxation de l'état de contrainte de croissance de l'oxyde, et assurerait des court-circuits de diffusion pour l'oxygène, permettant d'accélérer l'oxydation. Les auteurs proposent un modèle schématisé Figure I-22, tout en précisant qu'aucune coupe transverse n'a été effectuée afin de le vérifier.

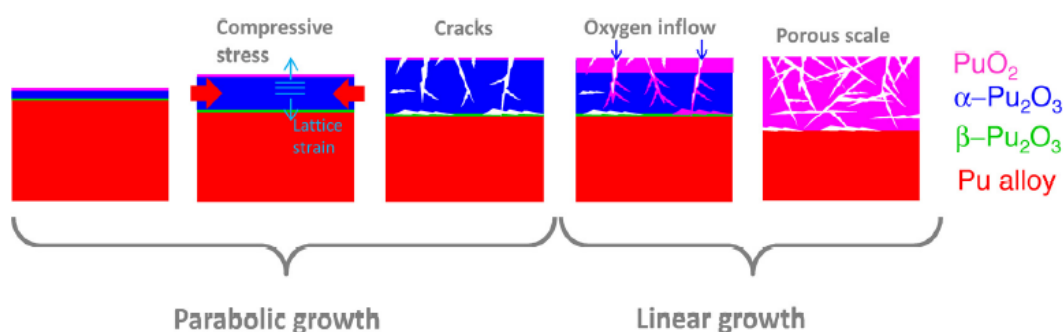


Figure I-22 : Mécanisme d'oxydation du Pu en phase  $\delta$  à 150 et 200°C sous oxygène sec [47].

Au-delà de leurs différences, les travaux présentés relatent une fragilisation de la couche d'oxyde au cours de son développement via l'apparition de pores et de fissures. Stakebake [43] a également noté la présence d'écaillage. Cet écaillage est causé par l'accumulation de contraintes, qui devient critique une fois atteinte une certaine épaisseur d'oxyde, ce qui rejoint également les travaux de Martz et al. [54]. Schnizlein et Fischer [48] ont observé que cette épaisseur d'oxyde critique augmente avec la température. Haschke et al. [1] déduisent un mécanisme de croissance où se forme en priorité du PuO<sub>2</sub> à la surface. Celui-ci se réduit ensuite en Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à l'interface oxyde/métal (Figure I-23). Si ce mécanisme est en désaccord avec les travaux de Pugmire et al. [38] qui observent la formation de Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puis de PuO<sub>2</sub>, il permet d'expliquer la dégradation de la couche d'oxyde par la différence de volume molaire entre les deux oxydes.

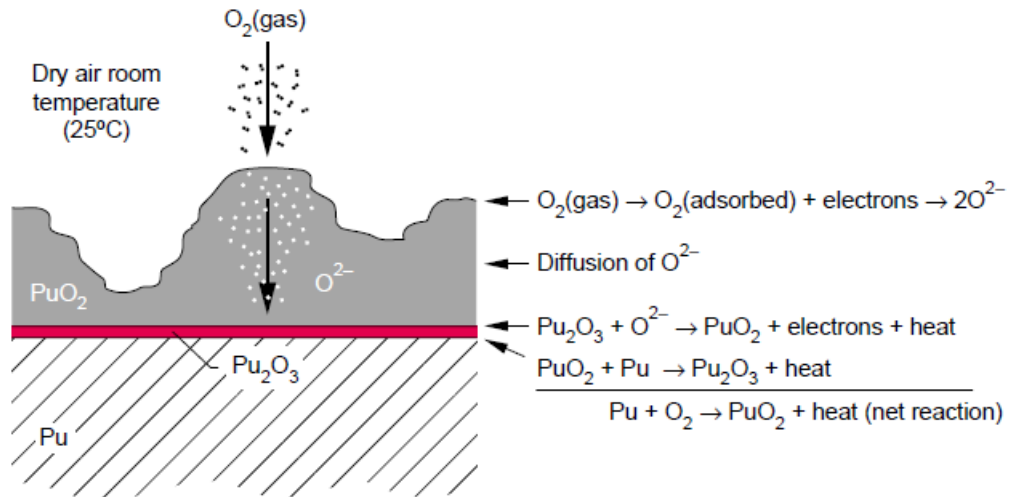
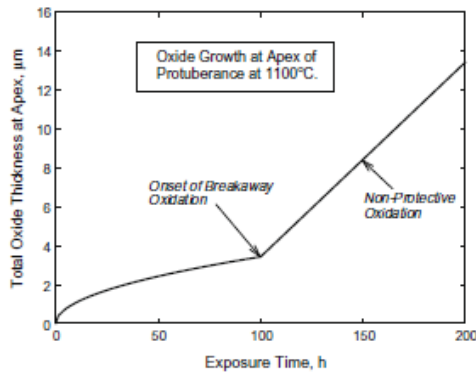


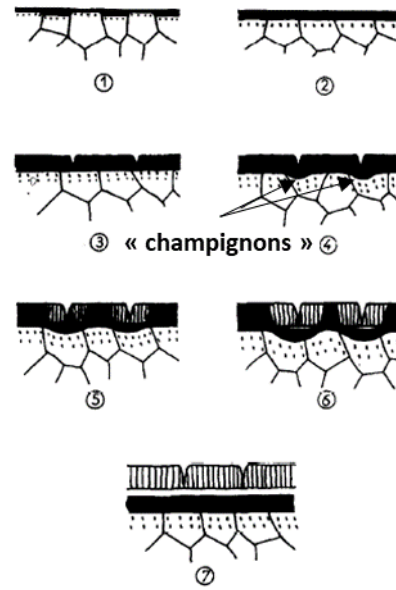
Figure I-23 : Mécanisme de croissance de la couche d'oxyde présenté par Haschke et al. [1].

Les cinétiques rapportées dans la littérature mettent en avant des processus d'oxydation accélérée impliquant un phénomène de « breakaway » [55, 56]. Ce phénomène a été observé lors de l'oxydation d'autres métaux tels que le zirconium [57] ou le titane [58]. Ce mécanisme présenté en Figure I-24 est transposé de la manière suivante pour le Pu (cf. étapes de la Figure I-15) :

- 1) Formation d'un film épitaxial pour les courtes durées d'oxydation : cette étape correspond aux premiers instants de l'oxydation du Pu.
- 2) Croissance d'un film continu d'oxyde : cette étape implique la loi parabolique Etape I et inclut l'Etape II qui est assimilée à l'Etape I.
- 3) Apparition de fissures : correspond à l'étape de transition.
- 4) Formation de nodules à l'aplomb des fissures : cette étape correspond à la transition et Etape III de l'oxydation du Pu.
- 5) Diffusion latérale de l'oxygène depuis les parois des fissures entraînant la formation d'un oxyde sur-stœchiométrique : cette étape correspond à la transition et Etape III de l'oxydation du Pu.
- 6) Début de la séparation de l'oxyde externe sur-stœchiométrique et de l'oxyde interne : cette étape n'est pas visible pour le Pu sur la Figure I-15.
- 7) Séparation complète des deux couches d'oxyde, écaillage de l'oxyde sur-stœchiométrique : cette étape n'est pas visible pour le Pu sur la Figure I-15.



a)



b)

Figure I-24 : a) Evolution de l'épaisseur d'oxyde d'un système MCrAlY/APS-YSZ à 1100°C sous air [55], b) mécanisme d'oxydation catastrophique du zirconium [57].

(b) De 300 à 400°C

Le changement de pente des cinétiques obtenues à des températures supérieures à 300°C (transition entre partie 1 et partie 3 sur la Figure I-16) est attribué, selon de nombreux auteurs [23, 43] à la formation d'un oxyde protecteur.

Une explication serait qu'une couche de  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  cubique se forme en plus de la couche de  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  hexagonal selon la proposition de Schnizlein et Fischer [48]. La diffusion serait plus lente dans  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  cubique que dans  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  hexagonal, entraînant ainsi un ralentissement de l'oxydation (Figure I-25 a)). Cette rupture de pente pour cette gamme de températures a été également observée par Stakebake [43]. Il se formerait, en plus de  $\text{PuO}_2$  observé à basse température, du  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  cubique et hexagonal (Figure I-25 b)). Cependant, contrairement à Schnizlein et Fischer qui observent que le nouvel oxyde n'a pas d'influence sur les cinétiques linéaires, Stakebake observe une influence de  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  sur les parties parabolique et linéaire de l'oxydation.

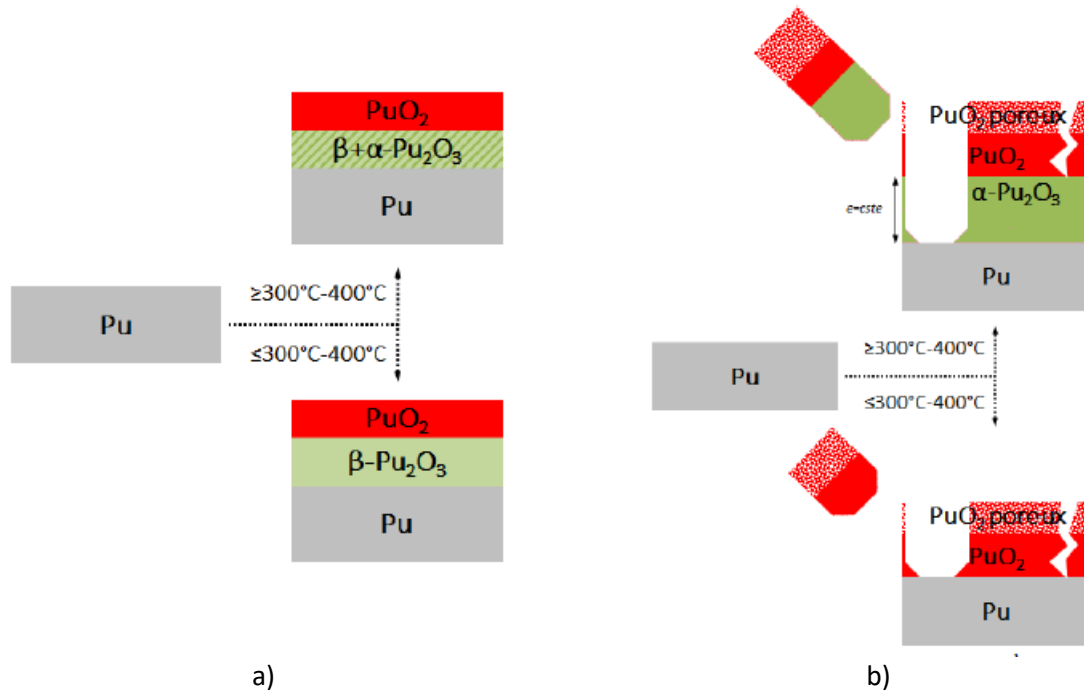


Figure I-25 : Changement du mécanisme d'oxydation entre 300 et 400°C, mettant en jeu α-Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> selon a) Schnizlein [48] et b) Stakebake [59], rapportés dans [49].

Un autre type d'oxyde pourrait affecter ce changement cinétique. Terada et al. [60] ont étudié l'oxydation du plutonium sous  $2,7 \cdot 10^{-6}$  bar d'oxygène à 305 et 420°C, afin d'observer l'évolution de Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cubique et de PuO<sub>2</sub> par DRX. Ils ont ainsi observé à 420°C une réduction partielle de Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cubique en PuO. Ils ont émis alors l'hypothèse que la différence de cinétique serait due à la présence de cet oxyde PuO qui contrôlerait la cinétique à partir de 400°C (Figure I-26).

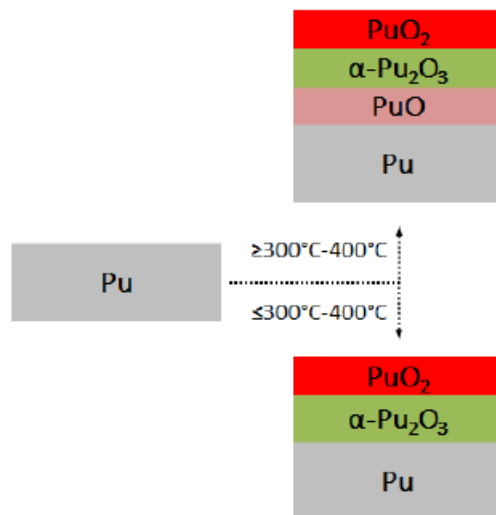


Figure I-26 : Changement de mécanisme d'oxydation entre 300 et 400°C par formation de PuO [60].

(c) De 400°C à 500°C

Pour Stakebake [59], cette accélération serait due à une dispersion des données. En effet, il observe que l'oxyde formé se fissure et s'écaille. L'écaillage entraîne un changement de l'état de surface qui engendre une incertitude sur les données. De plus, la proximité avec la température

d'auto-ignition du plutonium entraîne également de fortes variations des cinétiques. En effet, il observe qu'à partir de 435°C, l'auto-échauffement de l'échantillon n'est plus négligeable, celui-ci se trouvant environ 37°C au-dessus de la température du gaz (cf. Figure I-27). Cet auto-échauffement est également l'hypothèse reprise par Haschke et Martz [61] pour justifier l'accélération de cinétique dans cette période de transition entre le ralentissement observé dans la partie précédente et l'auto-ignition du plutonium.

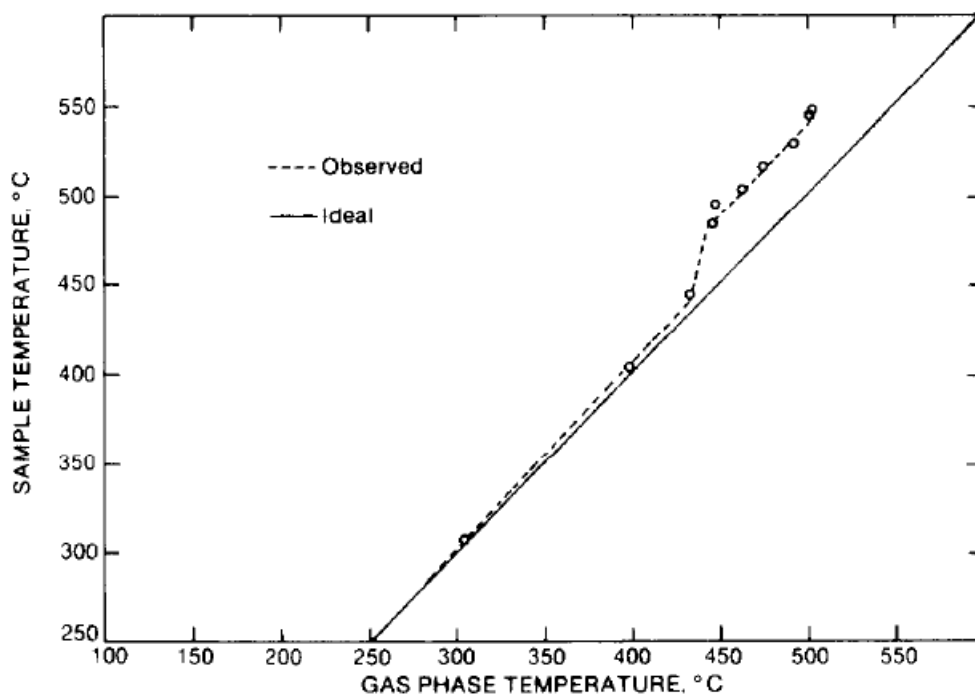


Figure I-27 : Variation de température entre le gaz et l'échantillon lors de l'oxydation sous 500 Torr d'O<sub>2</sub> [59].

(d) Au-delà de 500°C

Le point d'auto-ignition du plutonium est à 500°C [61]. Cette inflammation entraîne un changement radical dans les cinétiques comme montré Figure I-16. Lorsque Haschke et Martz [61] ont étudié l'oxydation du plutonium à des températures supérieures à 500°C, le barreau étudié s'est enflammé et a créé deux types d'échantillons : le barreau en lui-même, et les gouttelettes de plutonium fondu qui sont tombés. L'analyse de ces échantillons a montré que la cinétique d'oxydation du barreau (sous atmosphère statique) ne dépend pas de la température, tandis que la cinétique d'oxydation des gouttelettes fondues (atmosphère dynamique due à la chute des gouttelettes) augmente avec la température.

### 1. 3. 2. 5 Influence de la pression d'oxygène

(a) Défauts des oxydes de plutonium

Les défauts généralement considérés dans les oxydes de plutonium sont les lacunes et des interstitiels d'oxygène [1]. Stakebake et Lewis [62] considèrent que les défauts métalliques sont trop

peu mobiles pour contribuer au phénomène d'oxydation. La formation de ces défauts dans  $\text{PuO}_2$  a été étudiée par Lu et al. [63] par calculs de théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) montrant que l'énergie de formation des défauts liés à l'oxygène était bien plus faible que celle des défauts liés au plutonium. De plus, il est apparu qu'une sous-stœchiométrie de  $\text{PuO}_2$  ( $\text{PuO}_{2-x}$ ) comporterait majoritairement des lacunes d'oxygène, tandis qu'une sur-stœchiométrie ( $\text{PuO}_{2+x}$ ) impliquerait une prépondérance des oxygènes interstitiels (cf. Figure I-28) face aux lacunes de Pu.

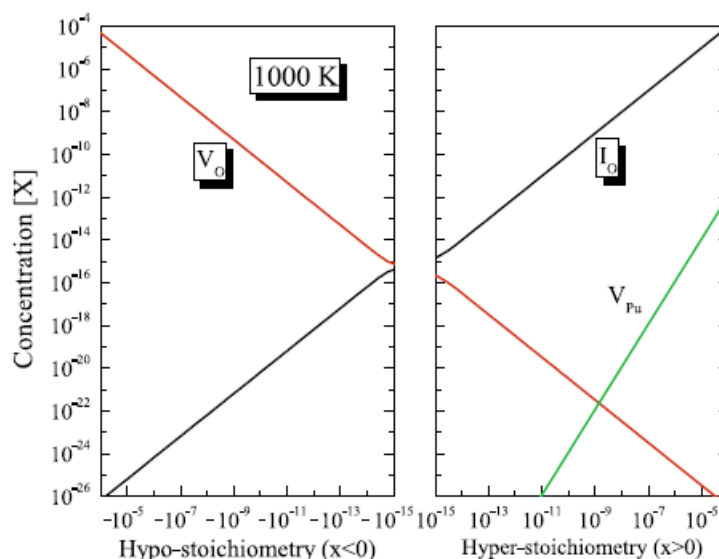


Figure I-28 : Analyse des défauts ponctuels à 1000 K, et concentration des lacunes et interstitiels d'oxygène ainsi que des lacunes de plutonium, déterminée par calcul DFT [63].

#### (b) Cinétique et nature des oxydes formés

Pendant l'établissement de la couche d'oxyde, Garcia Flores et Pugmire [64] ont montré que la pression d'oxygène avait une forte importance sur la croissance des 10 premiers nanomètres d'oxyde. La Figure I-29 représente l'évolution des concentrations relatives de  $\text{Pu}^0$  et  $\text{Pu}^{3+}$ . Les auteurs montrent que  $\text{Pu}^{3+}$  croît beaucoup plus vite sous  $10^{-7}$  Torr de  $\text{O}_2$  que sous  $10^{-8}$  Torr de  $\text{O}_2$ . L'augmentation de la pression entraîne une accumulation d'ions oxygène en surface, ce qui augmente le gradient de potentiel électrique entre le métal et la surface de l'oxyde. Cette augmentation du potentiel entraîne une accélération de la cinétique de formation des premières couches d'oxyde. Garcia Flores [42] a également montré que la pression avait une influence sur la stœchiométrie de la couche initiale de  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  cubique. Ainsi, sous  $10^{-7}$  Torr  $\text{O}_2$ ,  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  est en fait  $\text{Pu}_2\text{O}_{2,7}$ , tandis qu'à pression plus basse de  $10^{-8}$  Torr  $\text{O}_2$ , la stœchiométrie de  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  passe à  $\text{Pu}_2\text{O}_{2,16}$ .

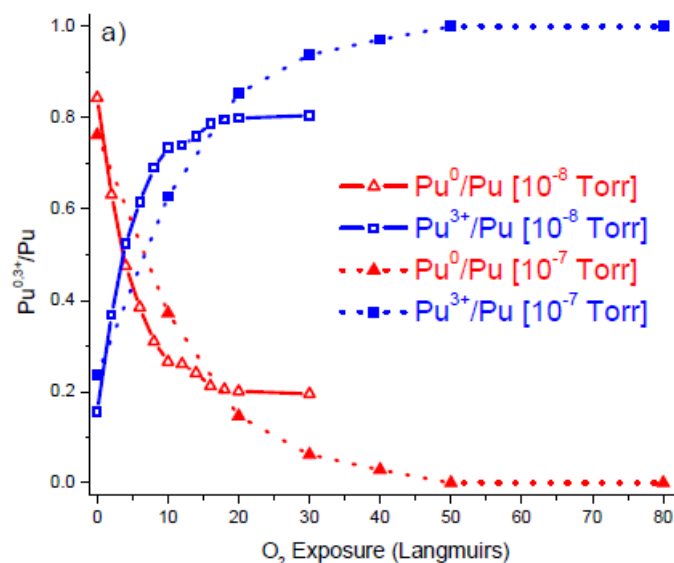


Figure I-29 : Concentrations relatives de  $\text{Pu}^0$  et  $\text{Pu}^{3+}$  pour différentes expositions [64].

Une fois que la couche d'oxyde est établie (épaisseur > 20 nm), très peu d'études ont été menées sur l'influence de la pression sur l'oxydation du plutonium. Seuls Stakebake et Lewis [62] ont étudié l'influence de la pression d'oxygène sur le plutonium à plusieurs températures. Leurs travaux ont mis en avant deux comportements distincts, au-dessus et en dessous d'une valeur seuil de pression dépendant de la température, que ce soit pour les parties parabolique et linéaire de l'oxydation. A basses pressions, la cinétique d'oxydation ne dépend pas de la pression, tandis qu'à hautes pressions, la cinétique d'oxydation est dépendante de la pression (cf. Figure I-30).

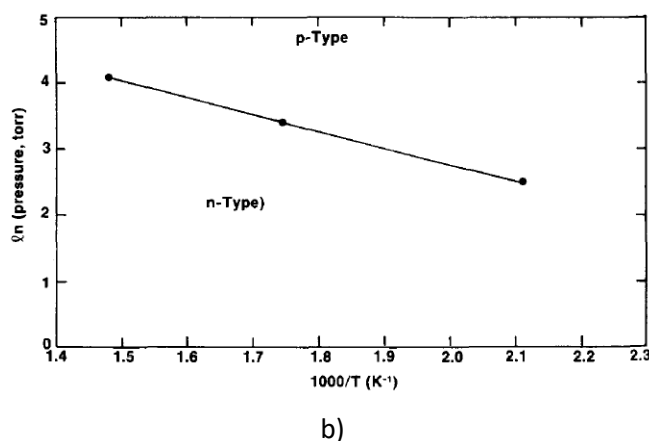
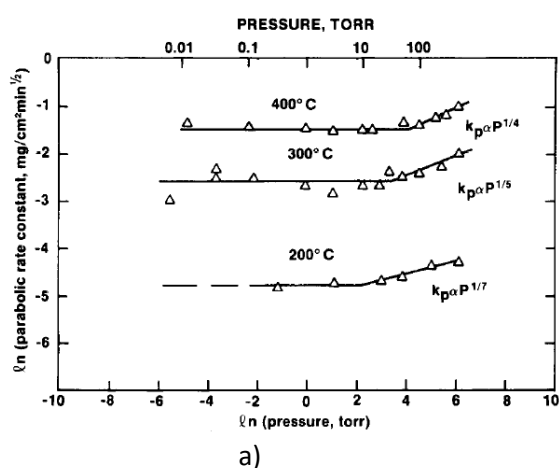


Figure I-30 : a) Dépendance de la cinétique d'oxydation parabolique en fonction de la pression et de la température et b) variation de la pression seuil en fonction de la température [62].

Il apparaît également que la pression seuil augmente avec la température, et que son influence augmente avec la température, passant d'une dépendance en  $P^{1/7}$  à  $200^\circ\text{C}$  à  $P^{1/4}$  à  $400^\circ\text{C}$ . Cette dépendance montre un changement de la nature de l'oxyde, passant d'un oxyde de type  $n$  (non dépendant de la pression) à un oxyde de type  $p$  (dépendant de la pression). La variation de la dépendance, de  $P^{1/7}$  à  $P^{1/4}$ , s'expliquerait par un changement de la nature du défaut, passant d'un défaut d'oxygène interstitiel doublement chargé  $\text{O}^{\text{ii}}$  à un défaut simplement chargé  $\text{O}^{\text{i}}$ . Pour la partie parabolique, deux possibilités sont mises en avant pour expliquer cette dépendance en pression et le passage d'un oxyde de type  $n$  à un oxyde de type  $p$ . La première hypothèse est que la quantité de

phase  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  cubique, oxyde de type  $p$ , devient suffisante une fois une certaine pression seuil atteinte pour que le défaut limitant de la couche d'oxyde soit de type  $p$ . La seconde possibilité est que la nature du défaut de l'oxyde  $\text{PuO}_2$  change une fois une pression seuil atteinte, ce qui signifierait d'après les travaux de Lu et al. [63] un changement dans la stœchiométrie de l'oxyde. Les auteurs précisent que des travaux sont encore nécessaires pour départager ces deux hypothèses.

### I. 3. 2. 6 Réduction des oxydes

$\text{PuO}_2$  apparaît comme l'oxyde stable en présence d'oxygène. En chauffant celui-ci sous vide, de nombreux travaux mentionnent son auto-réduction. Ainsi, Terada et al. [60] ont observé par DRX qu'en chauffant à  $200^\circ\text{C}$  sous vide un échantillon présentant une couche de  $\text{PuO}_2$  épaisse de 200 nm, celle-ci se réduisait en  $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$  cubique en l'espace de quelques minutes. Ce processus de réduction de  $\text{PuO}_2$  en  $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$  a également été observé par Ravat et al. [47] à  $150^\circ\text{C}$ . Il semble également pouvoir se produire à température ambiante dès que la pression en oxygène est trop basse (inférieure à  $1,3 \cdot 10^{-13}$  bar) [38]. La transformation en  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  pendant cette réduction suit une cinétique parabolique, comme l'ont montré Morrall et al. ainsi que Pugmire et al. [38, 65] (Figure I-31). Cette réduction est due au fait que les pressions d'oxygène utilisées ne sont pas suffisantes pour assurer un flux suffisant d'oxygène aux interfaces métal/oxyde et oxyde/métal.

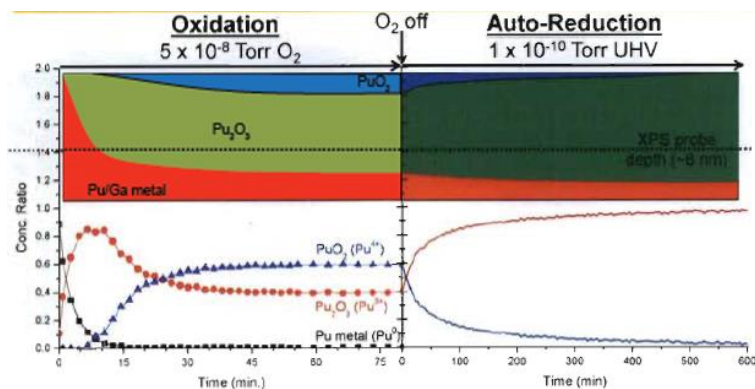


Figure I-31 : a) Ratio de chaque oxyde et représentation de la couche d'oxyde exposée à  $5 \cdot 10^{-8}$  Torr puis  $1 \cdot 10^{-10}$  Torr d' $\text{O}_2$  à  $25^\circ\text{C}$  via XPS [38].

Une autre réduction peut intervenir à partir de  $250^\circ\text{C}$  : l'oxyde  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  semble pouvoir se réduire en  $\text{PuO}$ , comme le montrent les diffractogrammes présentés sur la Figure I-32 [60]. Selon les auteurs cette réduction est due au métal qui joue le rôle de pompe à oxygène. Les auteurs indiquent également qu'il a été difficile de réduire entièrement la couche de  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  car la couche d'oxyde s'abîme.

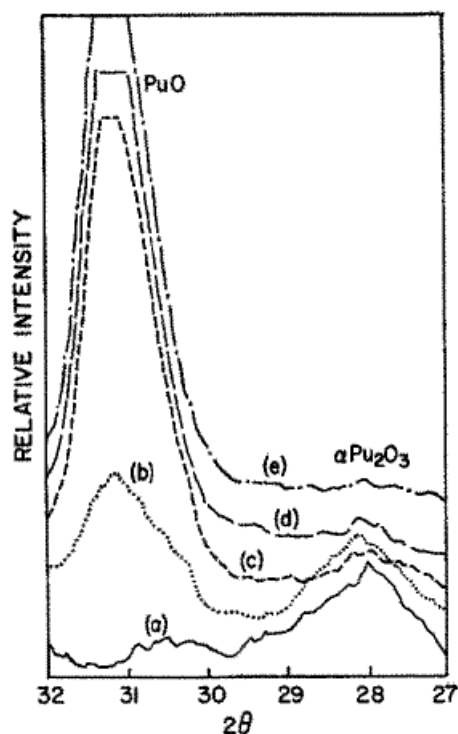


Figure I-32 : Diffractogrammes montrant l'évolution d'un échantillon initialement couvert d'une couche de  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  après a) 170°C 0 min, b) 350°C 10 min, c) 500°C 30min, d) 500°C 40 min et e) 500°C 170 min [60].

### I. 3. 2. 7 Comparaison des cinétiques

Si les cinétiques ont déjà été abordées d'un point de vue qualitatif, des données cinétiques quantitatives extraites des différents articles ont été regroupées dans le Tableau I-4 et la Figure I-33 pour les cinétiques paraboliques et dans le Tableau I-5 et Figure I-34 pour les cinétiques linéaires, ainsi que les conditions d'obtention de ces valeurs. Les expériences d'oxydation étant majoritairement suivies par analyse gravimétrique, les résultats seront donnés en  $\text{mg}^2/\text{cm}^4/\text{s}$  pour  $A_p$  et en  $\text{mg}/\text{cm}^2/\text{s}$  pour  $A_l$ , avec  $E_a$  en  $\text{kJ}/\text{mol}$  (Équation I-10).

$$k_{p,l}(T) = A_{p,l} e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Équation I-10

| Température (°C) | Nature du matériau | Pression (bar)                    | Mécanisme                                                 | $A_p$ ( $\text{mg}^2/\text{cm}^4/\text{s}$ ) | $E_a$ (kJ/mol) | Référence                  |
|------------------|--------------------|-----------------------------------|-----------------------------------------------------------|----------------------------------------------|----------------|----------------------------|
| 28 à 90          | Pu-Ga 1%           | $6,7 \cdot 10^{-5}$               | Croissance de $\text{PuO}_2$                              | $1,02 \cdot 10^{11}$                         | 125,5          | Larson et Cash [40]        |
| T < 400          | Pu pur             | Sous air                          | Croissance de $\text{Pu}_2\text{O}_3$ sous $\text{PuO}_2$ | $9,2 \cdot 10^8$                             | 122,2          | Schnizlein et Fischer [48] |
| T > 400          |                    |                                   |                                                           | $6,5 \cdot 10^9$                             | 159,0          |                            |
| T < 305          | Pu-Ga 1%           | 0,667                             | Croissance de $\text{PuO}_2$                              | $4,0 \cdot 10^4$                             | 92,0           | Stakebake [59]             |
| T > 380          |                    |                                   |                                                           | $1,42 \cdot 10^8$                            | 142,3          |                            |
| T < 350          | Pu-Ga 3,3%         | 0,4 bar d'air et 7 à 160ppm d'eau | $\text{Pu}_2\text{O}_3$ qui s'oxyde en $\text{PuO}_2$     | Non précisé                                  | 138            | Stakebake [66]             |
| T > 350          |                    |                                   |                                                           |                                              | 230            |                            |

Tableau I-4 : Données cinétiques pour l'oxydation parabolique.

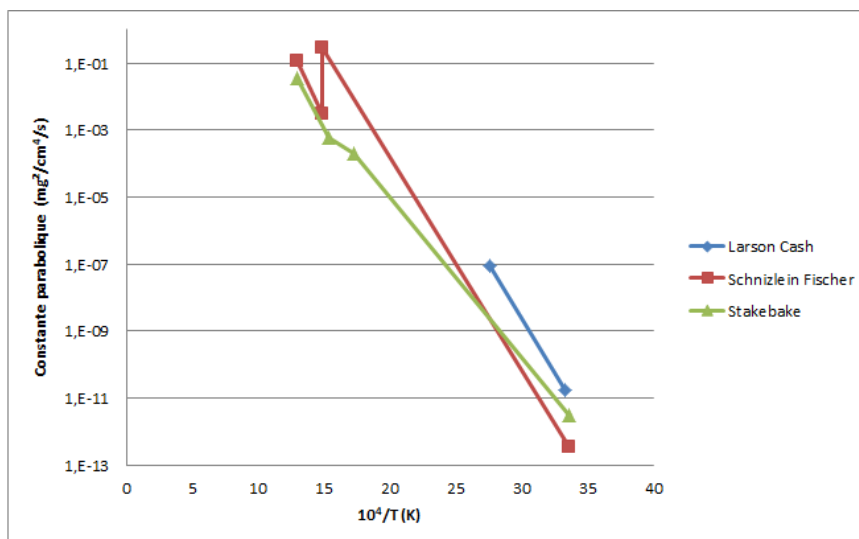


Figure I-33 : Evolution des constantes paraboliques en fonction de la température, d'après Larson et Cash [40], Schnizlein et Fischer [48] et Stakebake [59].

| Température (°C) | Nature du matériau | Pression (bar)                    | Mécanisme                                                                | $A_1$ (mg/cm²/s)    | $E_a$ (kJ/mol) | Référence                  |
|------------------|--------------------|-----------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|---------------------|----------------|----------------------------|
| T<400            | Pu pur             | Sous air                          | PuO <sub>2</sub>                                                         | $2,7 \cdot 10^4$    | 70,2           | Schnizlein et Fischer [48] |
| T>400            |                    |                                   |                                                                          | $1,5 \cdot 10^6$    | 110,5          |                            |
| T<305            | Pu-Ga 1%           | 0,667                             | Croissance de PuO <sub>2</sub>                                           | $1,1 \cdot 10^3$    | 75,3           | Stakebake [59]             |
| T>380            |                    |                                   |                                                                          | $4,7 \cdot 10^{14}$ | 225,9          |                            |
| T<350            | Pu-Ga 3,3%         | 0,4 bar d'air et 7 à 160ppm d'eau | Couche de Pu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> qui s'oxyde en PuO <sub>2</sub> | Non précisé         | 66,9           | Stakebake [66]             |
| T>350            |                    |                                   |                                                                          |                     | 188,3          |                            |

Tableau I-5 : Données cinétiques pour l'oxydation linéaire.

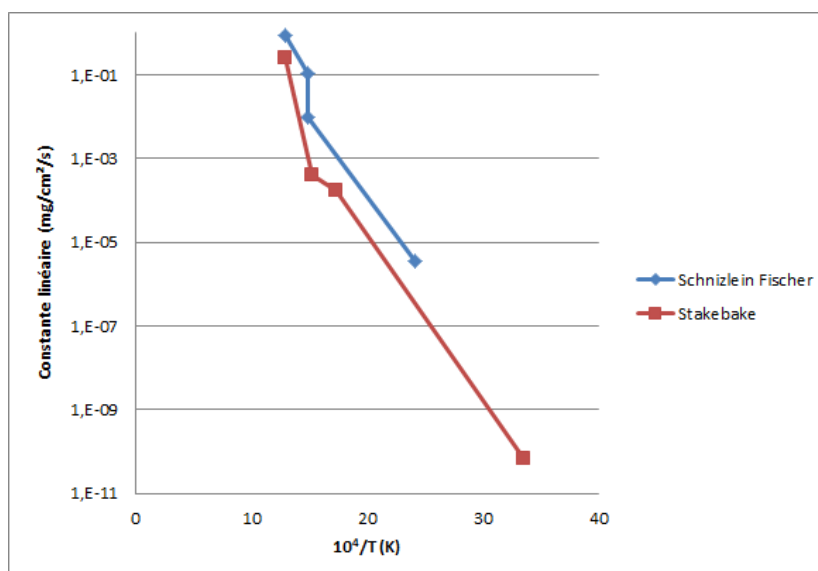


Figure I-34 : Evolution des constantes linéaires en fonction de la température, d'après Schnizlein et Fischer [48] et Stakebake [59].

Dans des conditions comparables de température, on peut observer que les énergies d'activation déterminées sont proches. En revanche, on observe de grandes différences pour le

paramètre pré-exponentiel. Ces différences peuvent être dues aux conditions différentes d'étude pour chaque série d'expérience. Ces conclusions sont valables pour les étapes de croissance parabolique et linéaire de l'oxydation.

### I. 3. 3 Influence du gallium sur l'oxydation du plutonium

Comme indiqué dans la partie I. 1. 2, le gallium est le principal élément d'alliage utilisé pour stabiliser le plutonium en phase  $\delta$ . Pour illustrer l'influence du gallium sur la cinétique, le diagramme d'Arrhenius de la Figure I-16 a été complété avec les données cinétiques des alliages de plutonium (Figure I-35 [1]). On observe que jusqu'à environ 350°C, le plutonium pur (courbe 1) s'oxyde plus vite que l'alliage PuGa (courbe 1'), avant que les cinétiques ne deviennent les mêmes pour des températures supérieures à 400°C (courbe 3). Notons que la présence du gallium ne modifie pas les étapes successives du processus d'oxydation, soit une première étape parabolique suivie d'une étape d'oxydation accélérée linéaire.

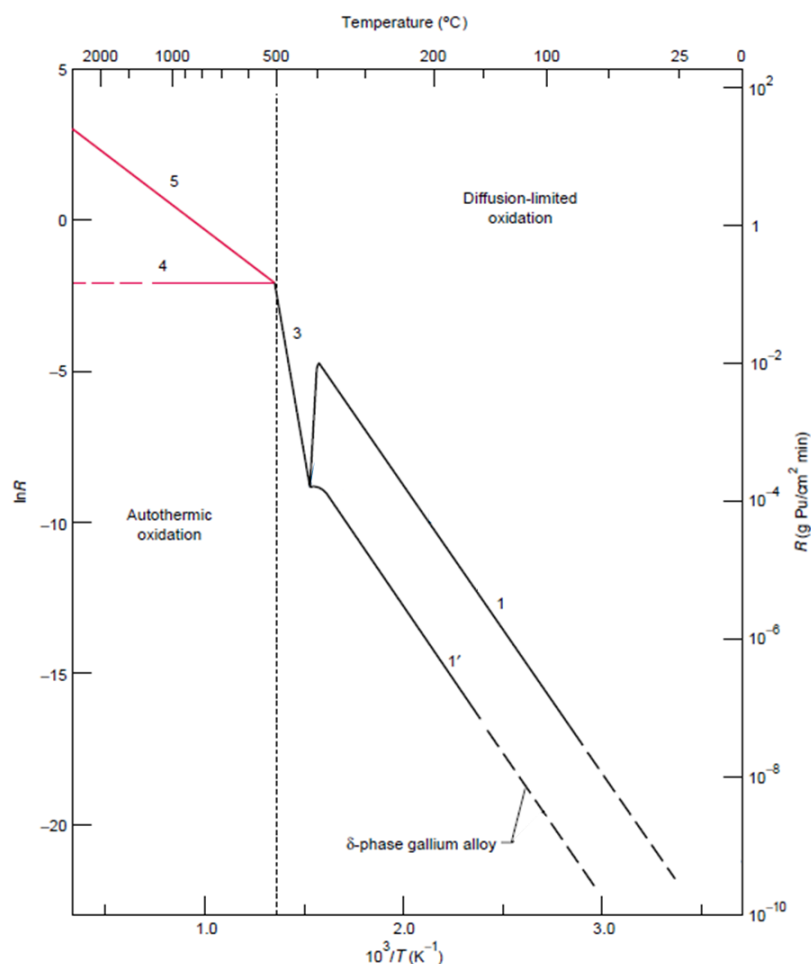


Figure I-35 : Courbes d'Arrhenius comparant les cinétiques d'oxydation du plutonium métal et du plutonium sous phase  $\delta$  (stabilisée au Ga) sous atmosphère oxydante sèche [1].

De plus l'étude réalisée par Waber [67] sur l'oxydation de plusieurs nuances d'alliage de Pu (0 à 3,5% de gallium) sous air à 75°C a également montré que la présence du Ga ralentissait la

cinétique d'oxydation (Figure I-36). En revanche, la quantité de gallium dans l'alliage ne semblerait que très peu l'affecter.

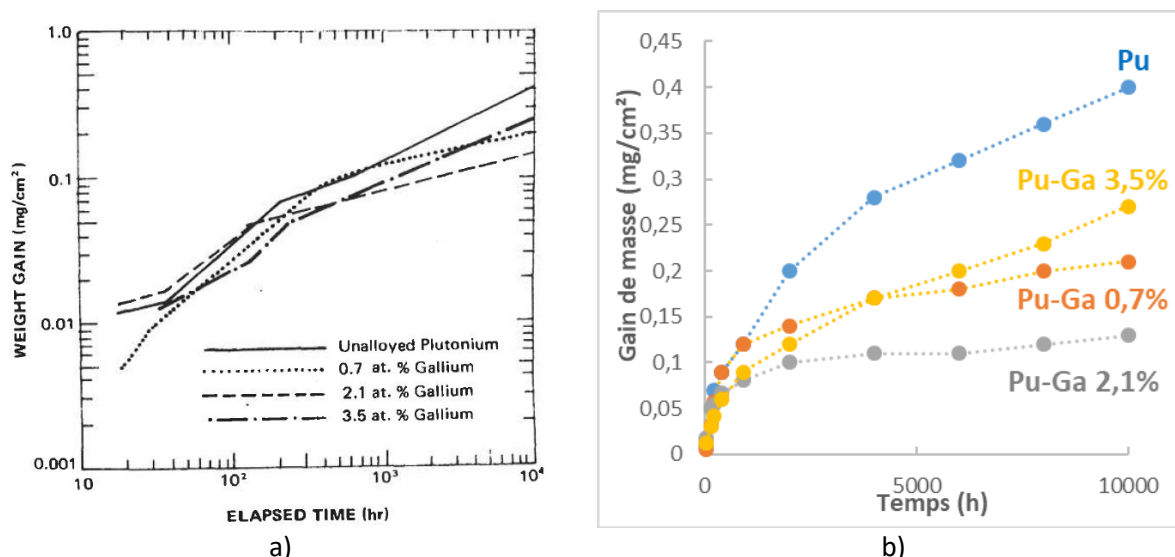


Figure I-36 : a) Prise de masse de différents alliages de plutonium en fonction de la teneur en gallium lors de l'exposition à 75°C [67], b) représentation de la prise de masse en fonction du temps.

Plusieurs mécanismes peuvent expliquer l'effet bénéfique de la présence du gallium. Tout d'abord, le gallium vient stabiliser le plutonium en phase  $\delta$  sur un domaine de températures plus large que le plutonium pur. La Figure I-36 montre que la phase  $\delta$  (alliage PuGa) résiste mieux à la corrosion que la phase  $\alpha$  (plutonium non allié). Cependant, il apparaît que sur la plage d'existence de la phase  $\delta$  du plutonium pur ( $320^{\circ}\text{C} < T < 465^{\circ}\text{C}$ ), la cinétique d'oxydation du plutonium allié est environ 100 fois plus faible que celle du plutonium métal (Figure I-35). Le meilleur comportement en oxydation induit par le gallium ne peut donc pas être seulement expliqué par une plus faible sensibilité à l'oxydation de la phase  $\delta$ . Cela signifie que le gallium peut présenter une affinité différente du plutonium vis-à-vis de l'oxygène. Cependant, les mécanismes permettant d'expliquer cette influence du gallium sur les cinétiques d'oxydation ne sont pas encore connus. Actuellement, trois hypothèses sont débattues [23] : soit le gallium s'oxyde préférentiellement et forme une couche protectrice (comme le chrome dans les aciers inoxydables), soit le gallium forme un oxyde mixte avec le plutonium, changeant ainsi la valence du plutonium, soit le gallium s'accumule à l'interface métal oxyde, entraînant un appauvrissement en plutonium à l'interface.

Les données thermodynamiques indiquent que l'énergie de formation du  $\text{PuO}_2$  a une valeur de  $-500 \text{ kJ.mol}^{-1}$  [8], plus faible que celle de formation du  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  de  $-330 \text{ kJ.mol}^{-1}$  [67]. Ces données démontrent donc que le plutonium devrait s'oxyder préférentiellement au gallium. Néanmoins, Waber et al. [67] déclarent avoir observé la présence de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  en surface de l'oxyde. La présence de cet oxyde de Ga aurait également été détectée par des analyses EXAFS menées par Pugmire et al. [68]. D'autre part, en se basant sur l'observation expérimentale par DRX du composé  $\text{CeGaO}_3$ , Stan et al. [69] ont démontré théoriquement l'existence d'un domaine de stabilité thermodynamique du composé  $\text{PuGaO}_3$ .

Certains résultats signalent également la présence du gallium dans la couche d'oxyde mais en quantité inférieure à la teneur initiale dans l'alliage comme le montrent les analyses en spectroscopie Auger réalisées par Broach et al. [70] (Figure I-37).

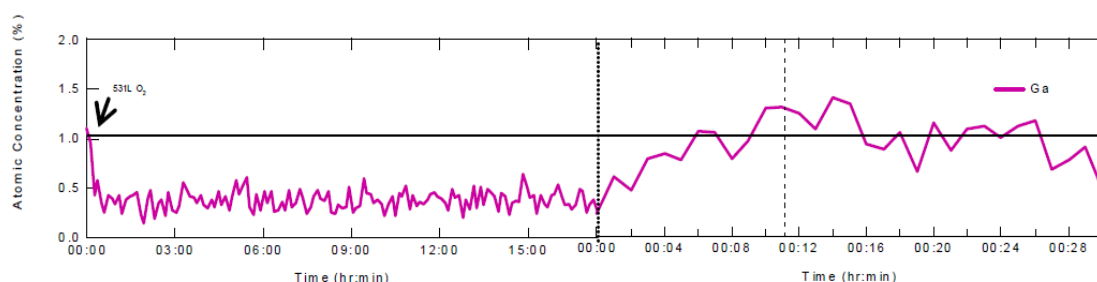


Figure I-37 : Profil de concentration en gallium par spectroscopie Auger [70]. L'oxyde correspond à la partie à gauche des pointillés, le métal à la partie de droite.

Ces résultats tendent à montrer qu'un processus de diffusion du gallium peut s'opérer au cours de l'oxydation. Cette hypothèse est également soutenue avec la mise en évidence d'un processus d'enrichissement en gallium à l'interface gaz/oxyde à la suite d'analyses XPS en suivi continu de l'oxydation [68]. Cet enrichissement en gallium à la surface a également été observé par Donald et al.[71], via des analyses en spectroscopie Auger sur des coupes transverses obtenues par FIB de la couche d'oxyde présente sur un alliage PuGa 1,5%at. oxydé à l'air à température ambiante. Les auteurs proposent la formation d'une très fine couche de  $Ga_2O_3$  à l'interface  $PuO_2$ /gaz (Figure I-38 e). La similarité des spectres Auger du Ga à l'interface  $PuO_2$ /gaz et dans le  $PuO_2$  suggérerait également la présence du composé  $Ga_2O_3$  au sein de la couche de  $PuO_2$ . De plus, les analyses mettent également en évidence la présence d'une couche de Pu  $\alpha'$  appauvrie en gallium à l'interface entre l'oxyde et l'alliage en phase  $\delta$  (Figure I-38). Les auteurs proposent donc un mécanisme impliquant une oxydation préférentielle du gallium.

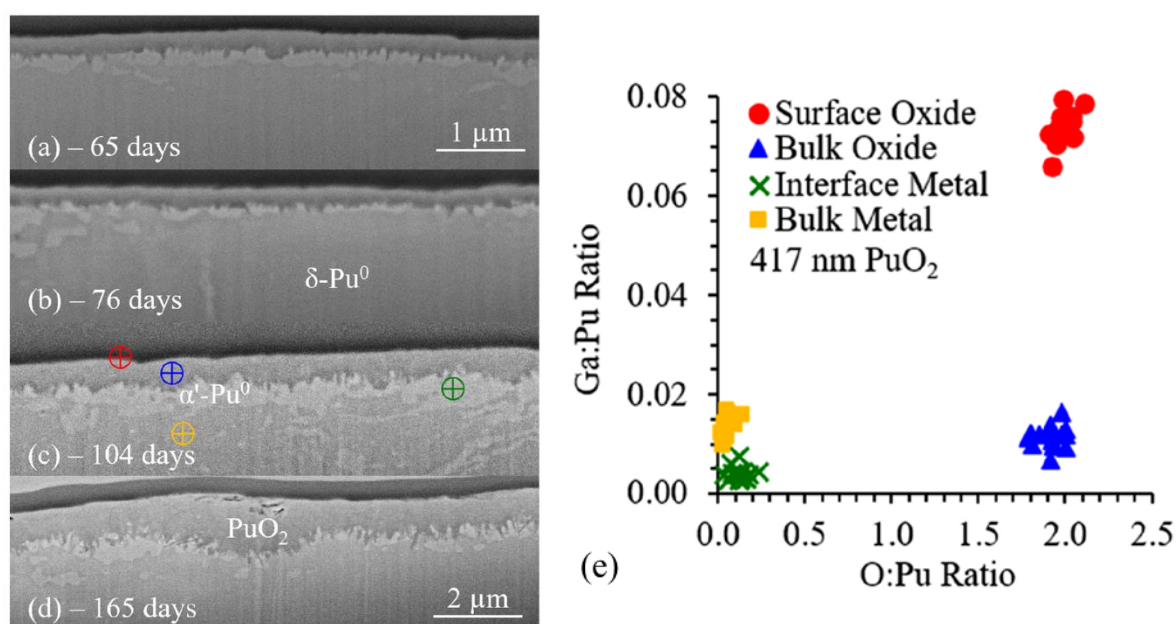


Figure I-38 : a-d) Images MEB représentatives de coupes transverses obtenues par FIB de la couche d'oxyde formée sur un échantillon de Pu en phase  $\delta$  pour des temps d'expositions croissants. Les échelles des images a, b et c sont identiques. e) Ratio Ga:Pu en fonction du ratio O:Pu pour les zones d'intérêt présentes sur la figure c), obtenus partir des spectres Auger [71].

En parallèle de ces résultats expérimentaux montrant la présence du gallium dans la couche d'oxyde, des calculs DFT ont été effectués afin d'évaluer quels sites cristallographiques d'occupation du Ga au sein des différents oxydes pouvaient être énergétiquement favorables. Ainsi, Ao et al. [72] ont étudié les énergies d'incorporation du Ga en substitution du Pu et de l'O dans  $\alpha$ - $Pu_2O_3$  et  $PuO_2$ ,

ainsi qu'en insertion dans le site octaédrique du  $\text{PuO}_2$  et en insertion dans  $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$ . Les auteurs ont ainsi montré que le gallium pouvait favorablement se substituer au Pu dans  $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$  et  $\text{PuO}_2$ , et que les autres sites n'étaient pas stables (Figure I-39). Ces résultats ont également été corroborés par les travaux de Hernandez et al. [73] sur le  $\text{PuO}_2$ .

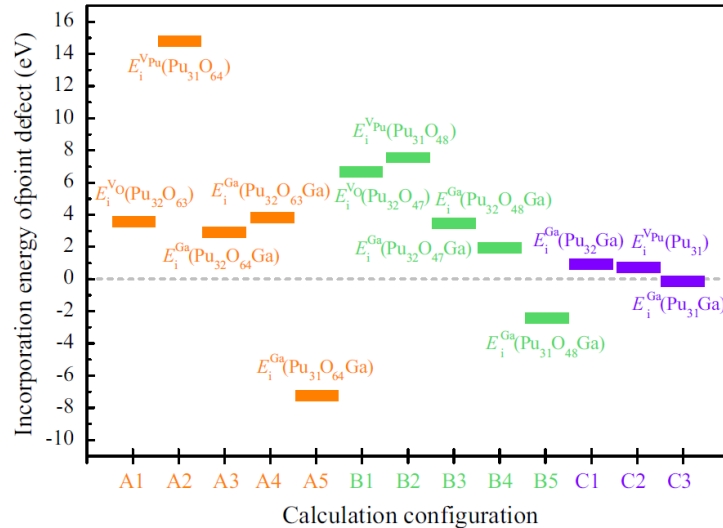


Figure I-39 : Energie d'incorporation de défauts ponctuels dans Pu,  $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$  et  $\text{PuO}_2$  [72].

La diversité des résultats présents dans la littérature démontre que le comportement du gallium dans le processus d'oxydation n'est pas encore bien compris ; une compétition entre équilibre thermodynamique et cinétique des mécanismes pourrait en être à l'origine.

### 1. 3. 4 Croissance de la couche d'oxyde en atmosphère humide

#### 1. 3. 4. 1 Influence de la température sur les cinétiques d'oxydation du plutonium sous atmosphère humide

Comme pour l'oxydation du plutonium sous atmosphère sèche, le processus d'oxydation sous atmosphère humide dépend aussi de la température. Les Figures I-16 et I-35 ont ainsi été complétées par l'influence de la vapeur d'eau sur la cinétique d'oxydation du plutonium (Figure I-40, courbes bleues [1]). On observe deux comportements très différents pour le plutonium pur ou pour l'alliage PuGa. Pour l'alliage PuGa, la vapeur d'eau accélère la cinétique d'oxydation pour des températures allant jusqu'à 400°C (courbe 2'). Pour le plutonium pur, l'influence de la vapeur d'eau sur la cinétique est très forte (courbes 2a, 2b) avec une variation de quasiment 5 ordres de grandeur pour la valeur maximale de la vitesse de réaction. Cependant, une forte diminution de la cinétique se produit entre 100 et 200°C (courbe 2c). A 200°C, l'impact de l'humidité semble avoir complètement disparu pour le plutonium pur.

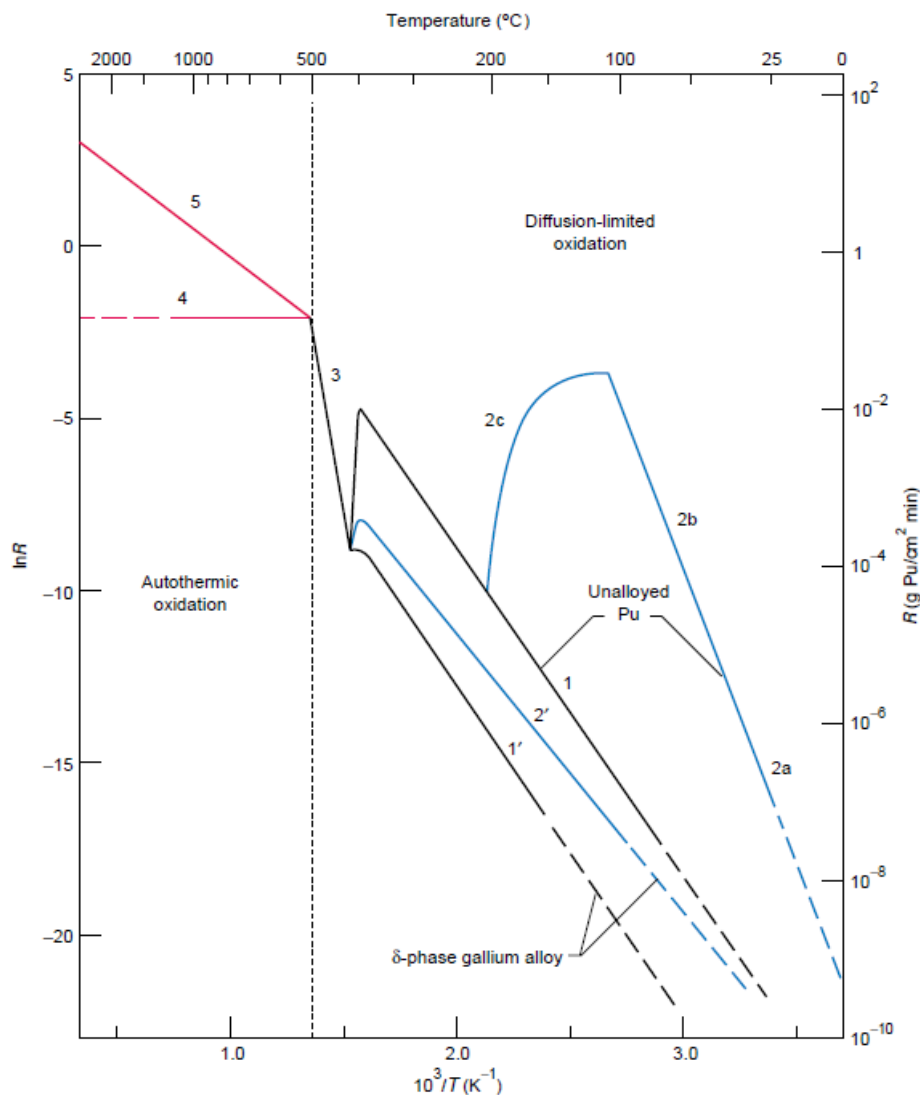


Figure I-40 : Courbes d'Arrhenius comparant les cinétiques d'oxydation du plutonium pur et d'un alliage de plutonium en phase  $\delta$  sous atmosphère sèche et humide [1].

#### 1. 3. 4. 2 Système plutonium-hydrogène-oxygène

La présence de vapeur d'eau dans l'atmosphère oxydante oblige à prendre en compte l'hydrogène et à envisager la formation d'hydrures ou d'hydroxydes. Haschke et al. [25] ont déterminé un diagramme ternaire (Figure I-41) dans lequel ils montrent l'existence des hydroxydes  $\text{PuOH}$ ,  $\text{Pu}_2\text{O}_2\text{H}$  ou  $\text{Pu}_7\text{O}_9\text{H}_3$ . Les hydrures  $\text{PuH}_2$  et  $\text{PuH}_3$ , quant à eux, ne se forment qu'en présence d'hydrogène pur. Il est important de souligner que ces résultats ont été obtenus en plongeant du plutonium dans de l'eau liquide, et non pas en étudiant le plutonium sous vapeur d'eau.

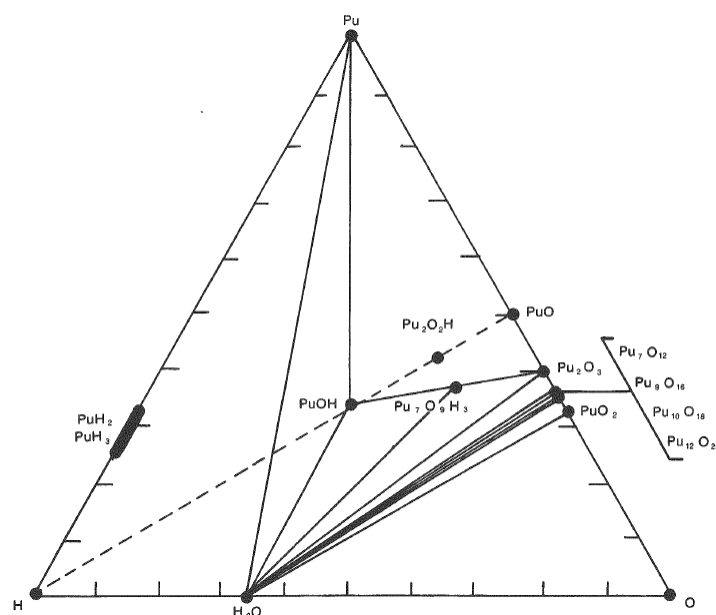


Figure I-41 : Diagramme ternaire Pu-O-H à 25°C [25].

### 1. 3. 4. 3 Influence de la vapeur d'eau sur l'oxydation du plutonium sous atmosphère humide

L'oxydation du plutonium en atmosphère humide est largement étudiée dans la littérature. Ainsi, de nombreux auteurs sont parvenus à tirer des conclusions sur l'influence de la vapeur d'eau sur la cinétique d'oxydation du plutonium, certaines étant contradictoires. Dès le début du projet Manhattan, Kolodney [23] avait remarqué que le plutonium s'oxydait très rapidement, et qu'une variation du taux d'humidité de 4 à 100% de la pression de vapeur saturante, pour des températures inférieures à 100°C, multipliait par 92 la cinétique d'oxydation du plutonium. La majorité des auteurs s'accorde à dire que le plutonium s'oxyde plus rapidement sous vapeur d'eau que sous air humide, et plus vite sous air humide que sous air sec. Raynor et Sackman [74] ont également observé à 25°C une cinétique plus rapide sous argon humide que sous air humide à température ambiante (Figure I-42).

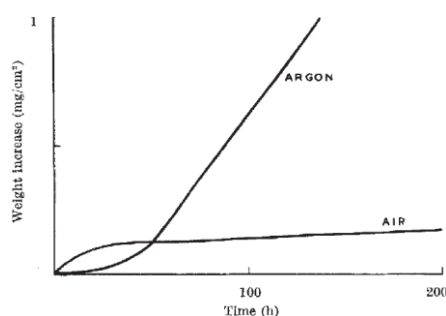


Figure I-42 : Prise de masse du plutonium sous air humide et sous argon humide à 25°C [74].

A des températures plus élevées, il a été observé que la tendance entre l'exposition sous azote humide et sous air humide s'inversait. Stakebake et Steward [75] ont observé à 90°C que la cinétique d'oxydation est plus élevée sous air humide que sous azote humide, lui-même plus élevé que sous air sec (Figure I-43). Selon les auteurs, cette différence pourrait venir d'un effet de la température qui inverserait la tendance entre 25 et 90°C.

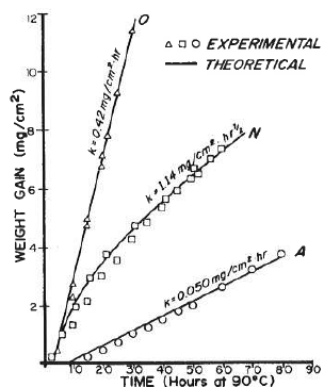


Figure I-43 : Variation de masse du plutonium sous air humide (courbe O) ; sous azote humide (courbe N) et sous air sec (courbe A) [75].

L'impact de la concentration en vapeur d'eau a également été étudié. Raynor et Sackman [76] ont montré qu'à 90°C, la cinétique d'oxydation du plutonium augmente avec l'augmentation du taux d'humidité (Figure I-44 a)). Schnizlein et Fischer [48] ont obtenu le même résultat lors de leur étude à 190°C (Figure I-44 b)).

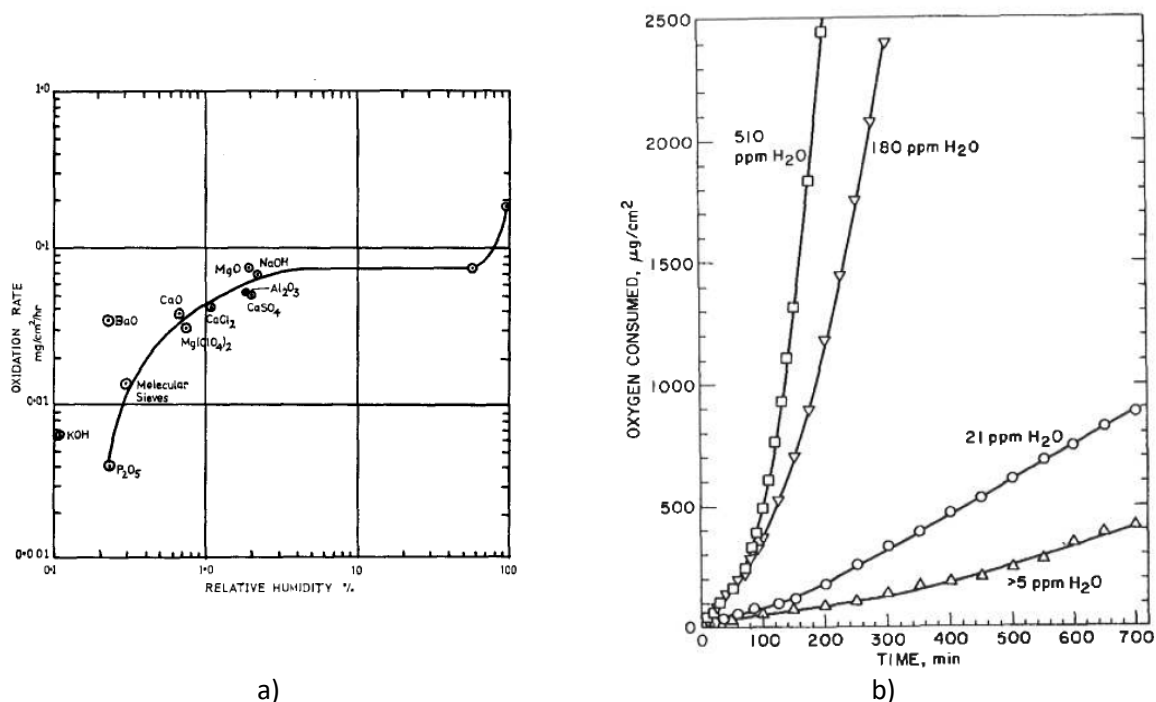


Figure I-44 : a) Evolution de la cinétique d'oxydation du plutonium à 90°C en fonction de l'humidité relative [76] et b) consommation d'oxygène en fonction du temps et de la concentration en vapeur d'eau [48].

#### 1. 3. 4. 4 Influence de la vapeur d'eau sur les mécanismes d'oxydation du plutonium

##### (a) Nature des produits de corrosion

Les produits de corrosion observés lors de l'étude de l'oxydation du plutonium sous atmosphère humide sont différents par rapport à ceux observés sous atmosphère sèche. Les oxydes  $\alpha$ -Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cubique, et PuO<sub>2</sub> ont été observés par Stakebake [34] par DRX, ainsi que la présence d'hydrures PuH<sub>2</sub>. L'analyse de l'hydrogène présent dans l'atmosphère a permis d'envisager la

présence d'oxydes de la série homologue  $\text{Pu}_n\text{O}_{2n-2}$  ( $n=7, 9, 10, 12$ ). Stakebake a également observé par XPS la présence d'une couche présentant des états de valence mixtes définie comme  $\text{Pu(IV)}_3 \cdot x\text{Pu(VI)}_x\text{O}_{6+x}$ . Cette couche de valence mixte est cependant controversée [1].

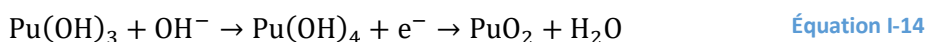
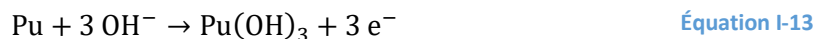
De nombreux mécanismes, présentés dans la partie suivante, font apparaître des hydroxydes  $\text{Pu(OH)}_3$  et  $\text{Pu(OH)}_4$  pour Waber et al. [67]. Draley [78] et Thompson [79] font apparaître le dihydrure de plutonium  $\text{PuH}_2$ . Cependant, ces composés contenant de l'hydrogène n'ont jamais été observés expérimentalement lors d'oxydation de plutonium sous atmosphère humide.

#### (b) Phénoménologie de la croissance de la couche d'oxyde

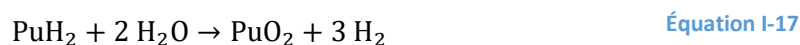
Comme montré précédemment sur la Figure I-40, la vapeur d'eau accélère la cinétique d'oxydation du plutonium, mais de façon différente selon que le plutonium est pur ou allié. Pour l'alliage de plutonium PuGa, plusieurs mécanismes ont été proposés pour expliquer comment la vapeur d'eau accélérerait l'oxydation. Stakebake et Steward [75] ont fait la synthèse de plusieurs mécanismes rapportés dans la littérature. Les auteurs rapportent d'abord un mécanisme sous contrôle anodique, avec formation d'hydroxydes, proposé par Waber [67]. A l'interface oxyde/gaz ont lieu les réactions cathodiques suivantes :



Tandis qu'à l'anode (interface métal/oxyde) se forment des hydroxydes et du  $\text{PuO}_2$  :

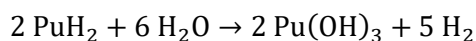


Un deuxième mécanisme, cathodique, passe cette fois par la formation d'hydrures plutôt que d'hydroxydes. Draley [78] propose un mécanisme général d'oxydation en présence d'eau, qui peut être appliqué au plutonium comme suit :

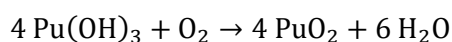


Cependant, comme précisé précédemment, les différents composés contenant de l'hydrogène apparaissant dans ces mécanismes n'ont pas été observés expérimentalement. Stakebake et Steward [75] rapportent le mécanisme développé par Thompson, qui est un compromis entre les mécanismes de Waber et Draley et fait apparaître un hydrure et un hydroxyle. Il se base sur des observations faites sur l'uranium qui montrent que lors de la réaction entre l'uranium et la vapeur d'eau, environ 80% d'hydrogène est consommé et que la présence d'hydrures d'uranium est observée dans la couche d'oxydes. Thompson [79] propose alors ce mécanisme dont l'oxydation de l'hydrure serait l'étape limitante :





Équation I-20



Équation I-21

Ces mécanismes indiquent que les cinétiques d'hydruration du plutonium et d'oxydation des hydrures sont plus élevées que celles d'oxydation du plutonium.

Pour le plutonium pur, la cinétique d'oxydation est très différente de celle de l'alliage PuGa (Figure I-40 2a, 2b, 2c). La cinétique d'oxydation du plutonium pur sous air humide a été étudiée par Haschke et al. [80] sur une large gamme de température, et les auteurs ont observé trois régimes distincts en fonction de la température (Figure I-45). Pour des températures inférieures à 110°C, la cinétique d'oxydation du plutonium augmente lorsque la température augmente, pour atteindre un plateau de transition autour de 110-130°C. Puis cette cinétique diminue avec la température pour des températures comprises entre 130 et 200°C, pour enfin rejoindre une valeur très proche de la cinétique observée sous air sec.

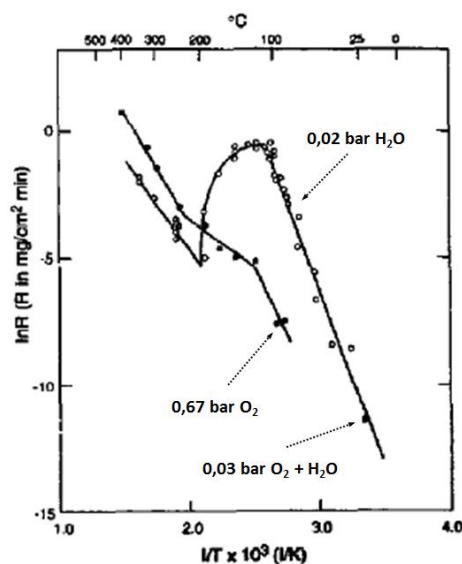


Figure I-45 : Evolution de la cinétique d'oxydation du plutonium sous air humide en fonction de la température [80].

La variation de ces mécanismes est due à l'adsorption de l'eau à la surface de l'oxyde. Des études menées par Stakebake et Steward [81] ont montré que sous vapeur d'eau, la prise de masse réelle des échantillons était supérieure à la prise de masse attendue en se basant sur la formation de  $\text{PuO}_2$ . Cette prise de masse était initialement attribuée à l'adsorption d'eau sur l'oxyde, mais les expériences de désorption entre 100°C et 200°C n'ont pas permis de faire totalement disparaître cette prise de masse, et ont montré une perte de masse en deux étapes, comme montré Figure I-46. Il apparaît donc qu'en plus de l'eau adsorbée sur l'oxyde, il y aurait également de l'eau chimisorbée dans la couche de  $\text{PuO}_2$ .

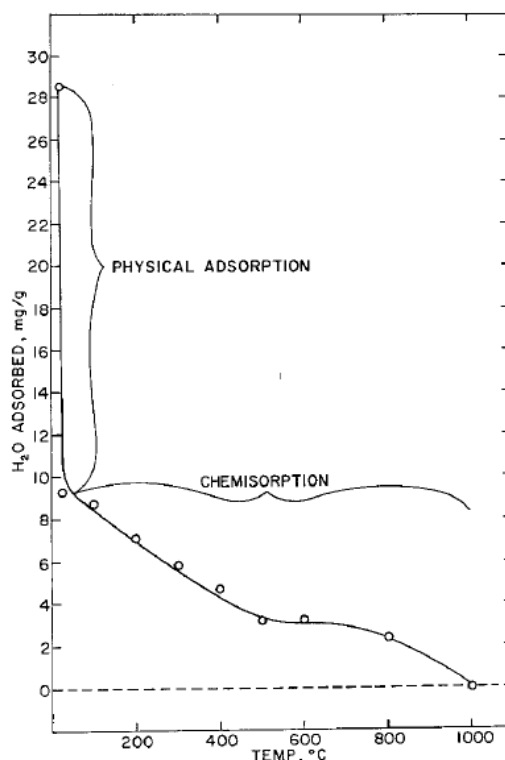


Figure I-46 : Perte de masse due à la désorption de l'eau des échantillons de Pu oxydés sous air humide [81].

Cette adsorption d'eau sur la couche d'oxyde entraîne alors la formation de l'oxyde sur-stœchiométrique  $\text{PuO}_{2+x}$  (Figure I-47). L'eau s'adsorbe puis se dissocie pour oxyder  $\text{PuO}_2$  en  $\text{PuO}_{2+x}$ . L'hydrogène résultant de cette oxydation va ensuite réagir avec l'oxygène de l'atmosphère pour reformer de l'eau. La concentration en eau reste donc constante tant qu'il y a de l'oxygène disponible.

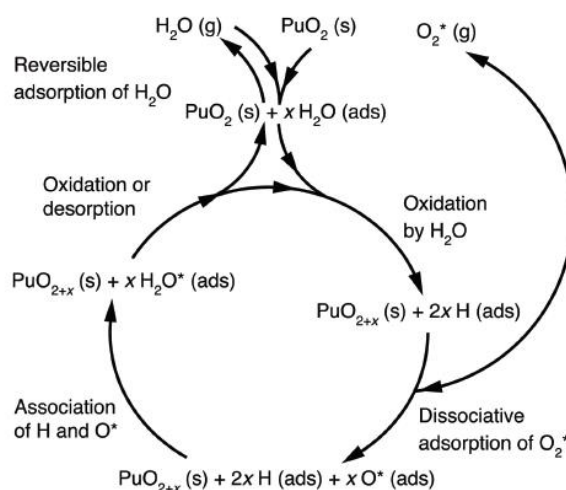


Figure I-47 : Cycle catalytique d'oxydation de  $\text{PuO}_2$  en  $\text{PuO}_{2+x}$  selon Haschke [1].

Haschke et al. [33] proposent également que l'accélération de cinétique de croissance de la couche d'oxyde soit liée à quantité d'eau adsorbée à la surface de la couche d'oxyde qui catalyserait l'oxydation. L'eau adsorbée se dissocie pour former des ions  $\text{OH}^-$ . Ces ions peuvent alors former l'ion  $\text{O}^{2-}$  en ne nécessitant l'apport que d'un seul électron, comparé aux deux électrons nécessaires pour passer de  $\text{O}_2$  à  $\text{O}^{2-}$ . La concentration en  $\text{O}^{2-}$  dans la couche d'oxyde est alors plus élevée, entraînant

une diffusion plus rapide. Une fois la température de 120°C atteinte, Gouder et al. [82] ont montré que l'eau se désorbe de la surface de l'oxyde. Cette désorption diminue la concentration en  $\text{OH}^-$  à la surface et, par conséquent, la concentration en  $\text{O}^{2-}$  dans la couche d'oxyde. A 200°C, l'eau est entièrement désorbée de la surface, ce qui explique que les cinétiques sous atmosphères sèche et humide soient identiques sur cette plage de températures.

### I. 3. 5 Oxycarbure de plutonium $\text{PuCO}$

Comme il a été mentionné précédemment, un ralentissement de la cinétique pour des températures supérieures à 400°C s'opère (Figure I-41). Ce ralentissement a été attribué à la formation d'un oxyde  $\text{PuO}$  selon Larson et Cash [83] et Terada et al. [60]. Quelques années plus tard, l'observation de carbone en XPS (Figure I-48) par Larson et Haschke [84] mène à une requalification du monoxyde de plutonium  $\text{PuO}$  en oxycarbure de plutonium  $\text{PuO}_x\text{C}_y$ .

En effet, comme le montre la Figure I-48, les spectres XPS révèlent l'apparition d'un pic de carbone à partir de 300°C attribué à la présence d'un carbure de plutonium et, en parallèle, au seuil d'énergie  $\text{Pu}_{4f}$ , l'apparition d'un épaulement en lien avec la présence de  $\text{PuO}_x\text{C}_y$ .

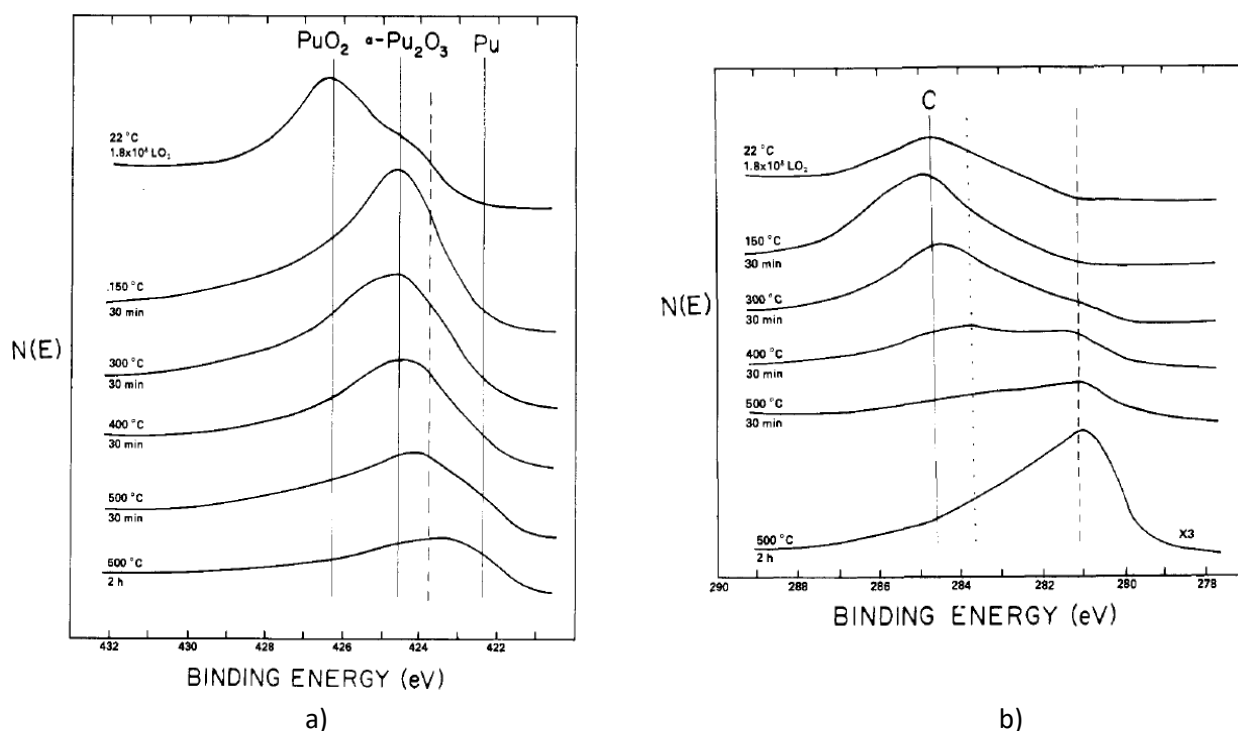


Figure I-48 : Spectres XPS obtenus après différents temps à différentes températures de réduction de la couche d'oxyde, a) au seuil d'énergie  $\text{Pu}_{4f}$  et b)  $\text{C}_{1s}$ .

D'autre part, le paramètre de maille de cet oxycarbure  $\text{PuO}_x\text{C}_y$  s'est révélé être similaire au paramètre de maille de l'oxyde identifié comme  $\text{PuO}$  par Terada et al. [60]. Que les deux phases aient le même paramètre de maille permet de penser que  $\text{PuO}$  était effectivement du  $\text{PuO}_x\text{C}_y$ . Plusieurs possibilités sur l'origine du carbone dans cet oxycarbure ont été proposées. La première viendrait des impuretés présentes dans le matériau, inhérentes au procédé de fabrication et qui ne peuvent être totalement enlevées. La seconde serait liée au carbone de pollution présent à la surface et qui

proviendrait du CO ou CO<sub>2</sub> de l'atmosphère. La faible quantité de carbone disponible expliquerait l'incapacité des auteurs à obtenir une couche épaisse de PuO<sub>x</sub>C<sub>y</sub> dépassant 1 µm après oxydation.

La composition et la structure cristalline de PuO<sub>x</sub>C<sub>y</sub> ont été étudiées par de nombreux auteurs. Potter [85] a montré que la phase PuO<sub>x</sub>C<sub>y</sub> existait grâce à la substitution du carbone dans le monocarbure par l'oxygène. Mulford et al. [27] ont montré dans leur étude du système Pu-C-O l'existence d'un composé de structure cristallographique de type NaCl, avec un paramètre de maille de 0,4956 nm ou 0,4958 nm [85], de composition variable allant jusqu'à PuO<sub>0,65</sub>C<sub>0,35</sub> pour la teneur en oxygène la plus élevée. Finalement, des calculs thermodynamiques menés par Besseman et Lindner [86] ont abouti à une solution solide idéale de PuO et PuC<sub>0,88</sub>.

La formation de PuO<sub>x</sub>C<sub>y</sub> a été observée sous différentes conditions expérimentales. Toutes ces observations montrent que ce composé se forme via un processus de réduction à des températures supérieures à 250°C et sous un vide plus ou moins poussé. Ainsi, cet oxycarbure de plutonium a été obtenu par Larson et Haschke [84] en réduisant un échantillon pré-oxydé en PuO<sub>2</sub> à température ambiante exposé à 10<sup>8</sup> L d'O<sub>2</sub> (L : Langmuir. 1 L = 10<sup>-8</sup> Torr\*100 s), en le chauffant à 350°C sous vide secondaire (1,3.10<sup>-7</sup> mbar) pendant 3 h. De la même manière, il a été observé par Delaunay et al. [87] à la suite d'un recuit sous vide secondaire (2.10<sup>-7</sup> mbar) pendant 6 h à 360°C. Enfin, une réduction de Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cubique en PuO (qualifiée ainsi par Terada et al. [60]) s'est produite à partir de 250°C sous vide secondaire (10<sup>-7</sup> mbar) et s'est poursuivie sous 2,6.10<sup>-3</sup> bar d'O<sub>2</sub>.

La formation de PuO<sub>x</sub>C<sub>y</sub> s'est également révélée avoir un impact non négligeable sur la cinétique d'oxydation du plutonium. En effet, Larson et Cash [83] ont observé qu'à 80°C, la présence d'une couche initiale de 50 nm de PuO<sub>x</sub>C<sub>y</sub> ralentissait fortement les cinétiques d'oxydation par rapport à un échantillon ne présentant pas cette couche initiale (cf. Figure I-49).

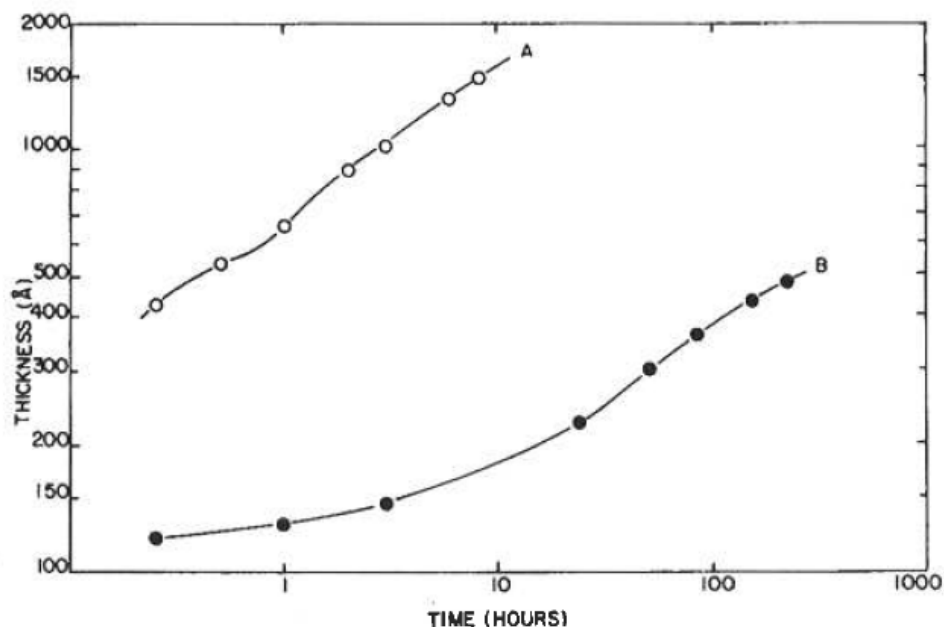


Figure I-49 : Oxydation de deux échantillons d'alliage de plutonium sous  $6,5 \cdot 10^{-3}$  bar d'O<sub>2</sub>. La courbe A représente un échantillon propre tandis que la courbe B représente un échantillon pré-oxydé avec une couche initiale de PuO<sub>x</sub>C<sub>y</sub> de 50 nm [83].

## I. 4 Conclusions sur la littérature

Le plutonium, contrairement au fer ou à l'aluminium, est un élément découvert récemment et relativement peu utilisé dans l'industrie. De plus, sa radio-toxicité nécessite des moyens expérimentaux adaptés, limitant le nombre de laboratoires équipés pour l'étudier. Il présente six phases allotropiques avec des propriétés très différentes, et ce sur une plage de température réduite (jusque 640°C). La phase  $\delta$ , utilisée en métallurgie, n'est pas stable à température ambiante. Le plutonium est donc généralement allié au gallium ou à l'aluminium afin de la stabiliser.

La nature des oxydes de plutonium a fait et fait encore débat. Le dioxyde  $\text{PuO}_2$  est largement observé, mais la zone de composition comprise entre  $\text{PuO}_{1,5}$  et  $\text{PuO}_2$  est encore incertaine. La phase  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  a été observée rapidement, sous deux formes différentes, une stœchiométrique et de structure hexagonale,  $\beta\text{-Pu}_2\text{O}_3$ , et une forme sur-stœchiométrique de structure cubique  $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$ . La composition précise de  $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$  n'est toujours pas formellement définie, mais les derniers travaux menés par Haschke et al. [29] indiquent que  $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$  serait en fait une forme métastable du  $\beta\text{-Pu}_2\text{O}_3$ , et donc de composition  $\text{PuO}_{1,5}$ .

Toutes les études s'accordent cependant à diviser le processus de corrosion du plutonium en deux étapes. Une première étape de croissance parabolique, avec la formation d'une couche d'oxyde compacte, suivie d'une étape de croissance linéaire durant laquelle la couche d'oxyde s'abîme, avec notamment la formation de fissures et de porosité. Cependant, les études ont été menées dans des conditions variées de température, de pression et de nature de gaz oxydant ainsi que de nature d'échantillon (plutonium pur ou allié). Le large éventail de conditions a entraîné des disparités dans les résultats, que ce soit dans la nature des oxydes observés ou dans les mécanismes proposés.

La température a une grande influence sur l'oxydation du plutonium, et plusieurs domaines peuvent être distingués. En dessous de -75°C, l'oxygène ne peut pas diffuser et l'oxydation n'a pas lieu. Entre -75°C et 300°C, la cinétique d'oxydation du plutonium pur augmente rapidement avec la température, avant de chuter entre 300°C et 400°C pour rejoindre la cinétique d'oxydation du plutonium allié. La cinétique augmente ensuite avec la température jusqu'à 500°C, température d'auto-ignition du plutonium.

La pression en oxygène a également son importance. Lors de l'établissement de la couche d'oxyde, une première couche de  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  se forme plus vite quand la pression augmente. De plus, la stœchiométrie de cette couche initiale de  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  dépend également de la pression en oxygène. Plus la pression est basse, plus l'oxyde est sous-stœchiométrique. Une fois la couche d'oxyde établie, il existe une pression seuil, augmentant avec la température, en dessous de laquelle la cinétique d'oxydation du plutonium ne dépend pas de la pression. Cette pression seuil indique un changement dans le mécanisme d'oxydation du plutonium, passant d'un mécanisme limitant de type  $n$  à un mécanisme limitant de type  $p$ .

Le gallium, élément d'alliage principalement utilisé pour stabiliser la phase  $\delta$  du plutonium à température ambiante, augmente également la résistance du plutonium à la corrosion. Cependant, les mécanismes permettant cette amélioration ne sont pas bien connus. Certains auteurs ont observé la présence d'oxydes de gallium dans la couche d'oxyde, tandis que d'autres ont montré que la couche d'oxyde présentait une composition en gallium plus faible que l'alliage.

Les premiers travaux d'oxydation du plutonium mettaient en avant la présence d'un monoxyde  $\text{PuO}$ . Cependant, les travaux plus récents ont montré que ce monoxyde est en fait un

carboxyde  $\text{PuO}_x\text{C}_y$ . La composition précise de ce carboxyde est encore inconnue, car il n'a pas été possible d'obtenir expérimentalement une quantité suffisante de carboxyde pour la déterminer. Cependant, des études sur le paramètre de maille ont montré que la composition pouvait aller jusque  $\text{PuO}_{0,65}\text{C}_{0,35}$  pour la teneur en oxygène la plus élevée.





# Chapitre II Matériaux et méthodes expérimentales et numériques

## Table des matières

|                                                                                                                                                |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Chapitre II Matériaux et méthodes expérimentales et numériques .....                                                                           | 58 |
| II. 1 Matériau et échantillons.....                                                                                                            | 59 |
| II. 1. 1 Composition .....                                                                                                                     | 59 |
| II. 1. 2 Préparation des échantillons.....                                                                                                     | 59 |
| II. 1. 3 Etat métallurgique .....                                                                                                              | 60 |
| II. 2 Oxydation à haute température .....                                                                                                      | 61 |
| II. 2. 1 Conditions d'essai .....                                                                                                              | 61 |
| II. 2. 2 Etude des cinétiques d'oxydation par diffraction X.....                                                                               | 62 |
| II. 3 Etude des premiers instants d'oxydation par spectroscopie de photoémission .....                                                         | 65 |
| II. 3. 1 Détermination de l'épaisseur de la couche d'oxyde .....                                                                               | 66 |
| II. 3. 2 Caractérisation de la morphologie de la couche d'oxyde .....                                                                          | 66 |
| II. 3. 3 Dispositif expérimental .....                                                                                                         | 67 |
| II. 4 Caractérisation de la couche d'oxyde et identification de la distribution des différentes phases à l'intérieur de la couche d'oxyde..... | 68 |
| II. 4. 1 Microscopie électronique à balayage .....                                                                                             | 68 |
| II. 4. 2 Diffraction à faible angle d'incidence .....                                                                                          | 71 |
| II. 4. 3 Spectrométrie Raman .....                                                                                                             | 72 |
| II. 5 Etude par spectrométrie d'absorption X (EXAFS) de l'influence du gallium sur l'oxydation du plutonium .....                              | 73 |
| II. 5. 1 Principe .....                                                                                                                        | 73 |
| II. 5. 2 Méthode d'analyse .....                                                                                                               | 75 |
| II. 5. 3 Dispositif expérimental .....                                                                                                         | 77 |
| II. 6 Calculs thermodynamiques avec la méthode CALPHAD .....                                                                                   | 79 |

Les travaux expérimentaux effectués sur l'alliage PuGa 1%at. nécessitent de disposer d'appareils nucléarisés dédiés à la préparation et à la caractérisation d'échantillons radioactifs. Ces dispositifs sont intégrés dans des boîtes à gants (BàG) permettant d'éviter toute contamination des opérateurs et de l'environnement. L'atmosphère à l'intérieur des boîtes à gants est composée d'un gaz neutre (azote) pour minimiser la corrosion et est en dépression par rapport à l'environnement extérieur afin d'éviter toute dissémination de matière nucléaire à l'extérieur de la BàG.

## II. 1 Matériau et échantillons

### II. 1. 1 Composition

Le matériau utilisé lors de cette étude est un alliage de plutonium contenant 1 % at. de gallium. Les principales impuretés sont regroupées dans le Tableau II-1.

| Elément           | C    | Al   | U    | Am   | Fe   | Ni   |
|-------------------|------|------|------|------|------|------|
| Chargement (at.%) | 0,14 | 0,08 | 0,04 | 0,04 | 0,02 | 0,02 |

Tableau II-1 : Impuretés présentes dans le matériau étudié.

### II. 1. 2 Préparation des échantillons

Pour mettre en forme les échantillons, l'alliage est tout d'abord coulé sous forme de barreaux de 10 cm de hauteur, avec des diamètres de 10 à 15 mm. Après solidification, la concentration en gallium n'est pas homogène dans le matériau. En effet, la traversée du fuseau  $\varepsilon \rightarrow \varepsilon + \delta$  (cf. diagramme de phase en Figure I-4) conduit à une forte ségrégation du gallium à l'échelle du grain. Il est alors nécessaire de procéder à un recuit d'homogénéisation pendant 1000 h à 460°C sous vide secondaire permettant une distribution homogène en Ga de 1 % at. (Figure II-1) et ainsi de garantir que l'alliage est composé uniquement de phase  $\delta$ .

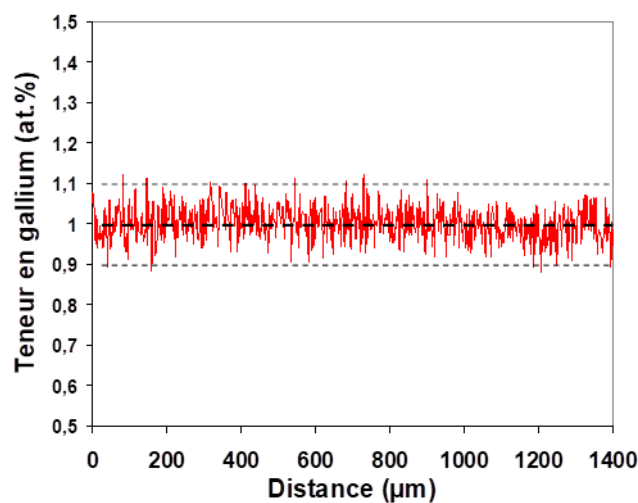


Figure II-1 : Profil de répartition du gallium dans l'alliage PuGa 1%at. après recuit d'homogénéisation, réalisé par microsonde de Castaing.

Tous les échantillons sont prélevés par microtrouçonnage à l'aide d'une scie à fil. Après cette étape de découpe, les échantillons sont polis manuellement sur papiers SiC de grade allant de 400 à 2400, puis sur feutrine avec une pâte diamantée de 3  $\mu\text{m}$ . Il faut noter que les contraintes relatives au microtrouçonnage et au polissage entraînent une déstabilisation de la phase  $\delta$  (Figure IV-1). Il est alors nécessaire de recuire les échantillons afin de restaurer cette phase. L'étude qui a été réalisée pour définir le protocole de recuit est détaillée dans le Chapitre IV.

En fonction des moyens de caractérisation employés, différentes formes d'échantillons ont été retenues. Les caractéristiques géométriques ainsi que la masse des échantillons sont regroupées dans le Tableau II-2. Il est à noter que les échantillons destinés à des caractérisations hors du laboratoire présentent des géométries limitant leur activité afin de respecter la réglementation et les contraintes propres à chaque installation nucléaire.

| Géométrie et dimensions                    | Masse (g) | Expérience correspondante    |
|--------------------------------------------|-----------|------------------------------|
| Pastille, diamètre 15 mm, épaisseur 1,5 mm | 3,8       | DRX                          |
| Parallélépipède, 7,5*5*0,5 mm <sup>3</sup> | 0,2       | XPS                          |
| Parallélépipède, 7,5*5*1,5 mm <sup>3</sup> | 0,6       | Spectroscopie Raman, MEB-FIB |
| Parallélépipède, 10*2*0,8 mm <sup>3</sup>  | 0,25      | Spectroscopie Raman          |
| Parallélépipède, 15*5*0,8 mm <sup>3</sup>  | 0,6       | EXAFS                        |

Tableau II-2 : Géométrie des différents échantillons utilisés.

### II. 1. 3 Etat métallurgique

Après le polissage, l'échantillon est recuit à 300°C sous vide. Ce recuit permet la restauration de la phase  $\delta$ , ainsi qu'une légère oxydation de la surface. La microstructure de l'échantillon a été caractérisée après ce recuit et est présentée sur la Figure II-2. Deux types de grains apparaissent, des grains assez longs, d'environ 40  $\mu\text{m}$  de largeur et de longueur pouvant atteindre 250  $\mu\text{m}$ , et des grains globulaires d'environ 50  $\mu\text{m}$ . Ces deux formes de grain sont dues à la déstabilisation en surface de la phase  $\delta$  pendant le polissage et à l'apparition de phase  $\alpha$ . Les joints longs correspondent à d'anciens grains de phase  $\alpha$ .

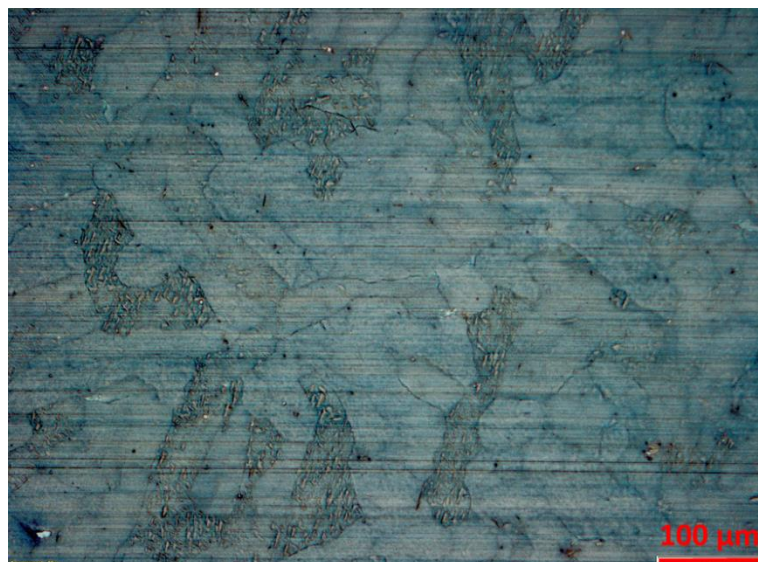


Figure II-2 : Métallographie optique d'un échantillon recuit afin de restaurer la phase  $\delta$ .

## II. 2 Oxydation à haute température

### II. 2. 1 Conditions d'essai

Les échantillons en phase  $\delta$  ont été oxydés sous 100 mbar d' $O_2$  à des températures allant de 100°C à 300°C dans une chambre réactionnelle Anton Paar montée sur un diffractomètre Bruker Advance. La durée des essais a été variable selon la température avec un maximum de 630 heures.

L'impact de la pression d'oxygène a également été étudié lors d'expositions effectuées à 150°C pour des pressions partielles d'oxygène allant de  $10^{-4}$  à 500 mbar. Ces différentes pressions partielles en oxygène ont été obtenues en utilisant différents mélanges oxygène-argon et en ajustant la pression totale dans la chambre d'exposition. L'ensemble des caractéristiques des mélanges utilisés pour couvrir la gamme de pression partielle en oxygène mentionnée précédemment est détaillé dans le Tableau II-3.

| Pression partielle $O_2$ (mbar) | $10^{-4}$     | $10^{-3}$      | $10^{-2}$       | $10^{-1}$        | 1           | 10           | 50        | 100       | 500       |
|---------------------------------|---------------|----------------|-----------------|------------------|-------------|--------------|-----------|-----------|-----------|
| Mélange utilisé                 | 1ppm $O_2/Ar$ | 10ppm $O_2/Ar$ | 100ppm $O_2/Ar$ | 1000ppm $O_2/Ar$ | 1% $O_2/Ar$ | 10% $O_2/Ar$ | $O_2$ pur | $O_2$ pur | $O_2$ pur |

Tableau II-3 : Composition des mélanges utilisés pour obtenir les différentes pressions partielles d'oxygène.

Afin d'étudier les premiers instants d'oxydation, les échantillons subissent un décapage ionique sous faisceau d'argon dans la chambre d'analyse d'un spectromètre de photoémission X. Ils sont ensuite transférés dans la chambre de préparation afin d'être exposés à température ambiante sous flux d'oxygène avec une pression partielle de  $10^{-7}$  mbar, pour des durées allant de 30 s à 45 min. Les échantillons sont ensuite transférés directement de la chambre de préparation à la chambre d'analyse de façon à ne pas être exposés à l'atmosphère extérieure. Ce transfert ne pouvant se faire que lorsque la pression dans la chambre de préparation atteint  $5 \cdot 10^{-8}$  mbar, environ 3 min s'écoulent avant de pouvoir procéder à l'analyse par XPS des premiers instants d'oxydation.

## II. 2. 2 Etude des cinétiques d'oxydation par diffraction X

La variation de la masse des échantillons dans le temps n'étant pas possible à suivre à l'aide des moyens expérimentaux disponibles pour ce travail de thèse, les cinétiques d'oxydation ont été étudiées à partir de l'évolution des épaisseurs des couches d'oxyde en fonction du temps. Ces épaisseurs ont été déterminées par affinement Rietveld des diffractogrammes de rayons X acquis *in-situ* au cours des expositions à haute température.

### II. 2. 2. 1 Intensité des raies de diffraction

L'intensité d'une raie de diffraction (hkl) mesurée en géométrie classique Bragg-Brentano est donnée par la relation suivante :

$$I_{(h,k,l)} = \left( \frac{I_0 \lambda^3 I_s}{64\pi R} \right) \frac{1}{\mu} \left( \frac{e^2}{m_e c^2} \right)^2 \frac{j_{(h,k,l)}}{V_c^2} Lp |F_{(h,k,l)}|^2 \quad \text{Équation II-1}$$

avec  $I_0$  l'intensité du faisceau incident,  $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau,  $I_s$  la hauteur des fentes du détecteur,  $R$  la distance entre l'échantillon et le détecteur,  $\mu$  le coefficient d'absorption linéaire de l'échantillon,  $e$  la charge de l'électron et  $m_e$  sa masse,  $c$  la vitesse de la lumière,  $j_{(h,k,l)}$  la multiplicité de la réflexion,  $V_c$  le volume de maille,  $Lp$  le facteur de Lorentz-polarisation et  $F_{(h,k,l)}$  le facteur de structure.

Le facteur de structure correspond à la transformée de Fourier de la densité électronique. Il dépend de la position des atomes dans la maille ( $\vec{h} \cdot \vec{x}_i$ ) et de leur nature ( $f_i$ ) et s'exprime :

$$F_{(h,k,l)} = \sum_i f_i \sigma_i \exp(2\pi i \vec{h} \cdot \vec{x}_i) \quad \text{Équation II-2}$$

où  $\sigma_i$  est le facteur de Debye-Waller, qui permet de prendre en compte à la fois le désordre structural du réseau cristallin et le mouvement Brownien des atomes.  $\vec{h}$  représente le vecteur de diffusion et  $\vec{x}_i$  la position des atomes dans la maille, et  $f_i$  est le facteur de diffusion atomique de l'atome  $i$ .

Le facteur de Lorentz correspond au temps durant lequel un plan (hkl) est en condition de diffraction, pour une variation constante de l'angle de diffraction  $2\theta$  et le facteur de polarisation permet de prendre en compte une éventuelle polarisation du faisceau de rayons X lors de sa diffraction par une famille de plans (hkl).

Si les cristallites ne sont pas orientées de façon parfaitement aléatoire, comme en diffraction de poudre, il faut corriger l'Équation II-1 avec des facteurs traduisant ces orientations préférentielles. Ces termes de corrections se présentent généralement sous forme d'harmoniques sphériques.

## II. 2. 2. 2 Affinement Rietveld

### (a) Principe générale de l'affinement Rietveld

L'affinement Rietveld [88] consiste à reproduire le diffractogramme expérimental à partir d'un modèle cristallin et de l'affinement des paramètres structuraux ainsi que de la quantification de chaque phase, tout en prenant en compte également les paramètres instrumentaux. Cet affinement se fait par une minimisation de type « moindres carrés ».

L'intensité est ensuite calculée, en tout point  $i$  du diffractogramme, à partir de l'Équation II-3.

$$Y_{ci} = Y_{bi} + \sum_{\Phi=1}^N S_{\Phi} \sum_{k=1}^{k2} j_{\Phi k} * Lp_{\Phi k} * O_{\Phi k} * M * |F_{\Phi k}|^2 * \Omega_{i\Phi k} \quad \text{Équation II-3}$$

|    |                    |                                                                                                       |
|----|--------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| où | $Y_{ci}$           | est l'intensité mesurée à la position $2\theta_i$ ;                                                   |
|    | $Y_{bi}$           | est l'intensité du bruit de fond à la position $2\theta_i$ ;                                          |
|    | $S_{\Phi}$         | est le facteur d'échelle pour la phase $\Phi$ ;                                                       |
|    | $j_k$              | est le facteur de multiplicité de la $k^{\text{ième}}$ réflexion ;                                    |
|    | $Lp_{\Phi k}$      | est le facteur de Lorentz-polarisation ;                                                              |
|    | $O_{\Phi k}$       | est un facteur de correction décrivant l'effet de l'orientation préférentielle ;                      |
|    | $M$                | est une fonction de correction de l'absorption et/ou de la micro-absorption ;                         |
|    | $ F_{\Phi k} $     | est le facteur de structure ;                                                                         |
|    | $\Omega_{i\Phi k}$ | décrit la fonction de profil des pics appelée Pseudo-Voigt ; l'expression dépend de l'étude réalisée. |

Afin de rendre compte de la progression et de la qualité de l'affinement, différents facteurs d'accord ont été considérés. Ces facteurs sont calculés entre l'intensité observée expérimentalement  $Y_i$  et l'intensité calculée  $Y_{ci}$  :

- Les facteurs de profil  $R_p$  et de profil pondéré  $R_{wp}$  concernent l'affinement de l'intensité en chaque point du diagramme de diffraction.

$$R_p = \frac{\sum_i |Y_i - Y_{ci}|}{\sum_i Y_i} \quad \text{Équation II-4}$$

$$R_{wp} = \left[ \frac{\sum_i w_i \cdot (Y_i - Y_{ci})^2}{\sum_i w_i \cdot Y_i^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{Équation II-5}$$

- Le facteur  $R_{Bragg}$  permet d'estimer la qualité du modèle structural en isolant, un à un, les  $k$  pics de diffraction.

$$R_{Bragg} = \frac{\sum_k |Y_i - Y_{ci}|}{\sum_k Y_i} \quad \text{Équation II-6}$$

- Le contrôle visuel.

## (b) Application aux couches superposées

La méthode d'affinement Rietveld communément implémentée dans les codes d'affinement structuraux est adaptée aux mélanges homogènes de phases. Or, les oxydes se répartissent généralement sous forme de couches distinctes (Figure II-3). Il est donc nécessaire de modifier cette approche classique.



Figure II-3 : Schéma d'empilement de couches d'oxyde.

Une telle adaptation a précédemment été développée [47] et intégrée au logiciel TOPAS [89], permettant ainsi de considérer comme paramètre d'affinement l'épaisseur de chaque phase plutôt que sa proportion. Pour cela, il a été pris en compte le fait que, dans un empilement de couches, l'intensité diffractée par une couche dépend de sa position dans l'empilement. Les modifications d'intensité des pics de diffraction d'une couche d'oxyde donnée résultent des variations des coefficients d'absorption ainsi que de l'épaisseur des autres phases sus-jacentes. Ainsi, il est possible d'ajouter une fonction de correction de l'intensité diffractée par chaque phase en fonction de son positionnement (Équation II-7). L'intensité diffractée par le substrat considéré comme infiniment épais est donnée dans l'Équation II-8:

$$C_{Abs}^{L_i}(\theta) = \prod_{j=1}^{i-1} \exp\left(-2 \frac{\mu_{L_j} \cdot t_{L_j}}{\sin \theta}\right) \left[1 - \exp\left(-2 \frac{\mu_{L_i} \cdot t_{L_i}}{\sin \theta}\right)\right] \quad \text{Équation II-7 : Correction de l'intensité diffractée par la couche } i.$$

$$C_{Abs}^{Sub}(\theta) = \prod_{j=1}^n \exp\left(-2 \frac{\mu_{L_j} \cdot t_{L_j}}{\sin \theta_i}\right) \quad \text{Équation II-8 : Correction de l'intensité diffractée par le substrat.}$$

avec  $C_{abs}$  le coefficient correcteur pour la couche  $L_i$  et pour le substrat,  $\mu_{L_j}$  le coefficient d'absorption de la couche  $L_j$  et  $t_{L_j}$  l'épaisseur de la couche.

Une feuille de commande typique (fichier d'entrée pour le logiciel TOPAS) annotée, prenant en compte l'ensemble des paramètres instrumentaux et structuraux de chaque phase ainsi que la microstructure en empilement, est fournie en Annexe A.

### II. 2. 2. 3 Dispositif expérimental

Les diffractogrammes des rayons X utilisés dans l'affinement Rietveld ont été acquis à l'aide d'un goniomètre  $\theta/\theta$  BRUKER AXS Advance couplé avec une chambre d'analyse TTK 450 Anton Paar. Le diffractomètre est équipé d'un détecteur LynxEye. L'ensemble de ce dispositif est placé en BâG (Figure II-4).

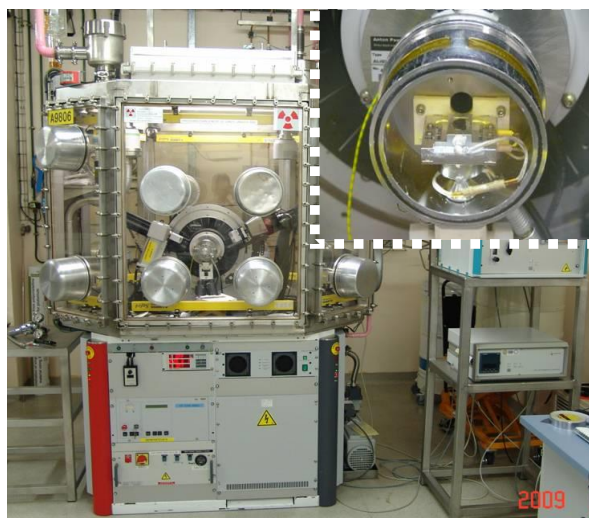


Figure II-4 : Diffractomètre de rayons X situé en BâG et la chambre réactionnelle.

La source de rayons X est constituée d'une anticathode en molybdène délivrant les rayonnements  $K_{\alpha 1}$  et  $K_{\alpha 2}$  d'énergie 17,48 et 17,36 keV après filtration par une feuille de Zr. L'intensité de la source et l'alignement de l'appareil ont été vérifiés à l'aide d'une poudre standard de  $LaB_6$ . La chambre permet de réaliser des expositions sous différentes atmosphères gazeuses jusqu'à une température maximale de 450°C. Le porte échantillon est en cuivre chromé afin d'assurer une bonne conductivité thermique. Une pate spécifique est utilisée afin d'assurer le contact entre le bloc chauffant et le porte échantillon, ainsi qu'entre le porte-échantillon et l'échantillon. Un thermocouple est installé à l'intérieur du porte échantillon afin de pouvoir réguler la température.

En vue de l'analyse Rietveld, l'identification des phases a été réalisée sur chaque diffractogramme via le logiciel Diffrac EVA [90], par inter-comparaison des raies de diffraction expérimentales avec les pics de référence issus des fiches ICDD (International Centre for Diffraction Data).

## II. 3 Etude des premiers instants d'oxydation par spectroscopie de photoémission

La spectroscopie de photoémission X (XPS) permet d'analyser la surface d'un matériau jusqu'à une profondeur de quelques nanomètres. Cette méthode est donc parfaitement adaptée à l'analyse des premiers instants d'oxydation, quand les épaisseurs d'oxyde sont nanométriques. Les spectres XPS ont été analysés afin de déterminer la nature chimique des éléments présents en surface et d'estimer l'épaisseur de la couche d'oxyde ainsi que sa morphologie.

### II. 3. 1 Détermination de l'épaisseur de la couche d'oxyde

La méthode Thickogram, développé par P. Cumpson [91], permet de déterminer l'épaisseur d'une couche homogène sur un substrat. Cette épaisseur est déterminée à partir des intensités des pics photoélectriques. Ces intensités sont proportionnelles au nombre de photoélectrons élastiques issus des niveaux électroniques correspondants des atomes constitutifs de la couche et du substrat. Pour calculer l'épaisseur d'une couche, l'Équation II-9 est utilisée :

$$t = -\lambda \cos\theta \ln\left(1 + \frac{I_0/S_0}{I_s/S_s}\right) \quad \text{Équation II-9}$$

avec  $t$  l'épaisseur de la couche,  $\lambda$  la distance d'atténuation des électrons,  $\theta$  l'angle d'émission,  $I_0$  et  $I_s$  respectivement les intensités des pics photoélectriques des niveaux choisis des atomes de la couche et du substrat, et  $S_0$  et  $S_s$  leurs facteurs de sensibilité relative, liés à la section efficace du niveau électronique. Cette méthode ne permet donc de déterminer l'épaisseur d'une phase que si la phase sous-jacente est observable. Cependant, l'Équation II-9 ne peut être utilisée que si les niveaux électroniques des éléments du substrat et de la couche ont des énergies de liaison très proches (quelques dizaines d'eV de différence) proches. Pour des niveaux électroniques présentant des énergies très différentes, Cumpson a modifié cette équation afin de pouvoir l'appliquer à tous les cas de figure :

$$\ln\left(\frac{I_0/S_0}{I_s/S_s}\right) - \left(\left(\frac{E_0}{E_s}\right)^{0.75} - 0.5\right) \frac{t}{\lambda \cos\theta} - \ln 2 = \ln\left(\sinh\left(\frac{t}{2\lambda \cos\theta}\right)\right) \quad \text{Équation II-10}$$

avec  $E_0$  et  $E_s$  les énergies de liaison des éléments de la couche et du substrat.

Pour déterminer l'épaisseur d'une couche d'oxyde, les pics photoélectriques choisis pour les oxydes et le métal sont issus du même niveau électronique de l'atome de métal. En effet, la résolution énergétique de la spectroscopie de photoémission permet de différencier les pics photoélectriques d'un même niveau électronique d'atomes dont les degrés d'oxydation sont différents. Ces pics se superposant partiellement, il est donc nécessaire de séparer le signal en composantes issues des oxydes et du substrat avant de pouvoir déterminer leurs épaisseurs. Cette méthode s'appuyant sur l'analyse des photoélectrons élastiques, les épaisseurs mesurées peuvent atteindre au maximum jusqu'à trois fois le libre parcours moyen de l'électron dans la couche étudiée.

La caractérisation des phases et la détermination des épaisseurs par les deux méthodes décrites ci-dessous se font avec le logiciel CasaXPS [92] en utilisant la méthode des moindres carrés.

### II. 3. 2 Caractérisation de la morphologie de la couche d'oxyde

Classiquement, les analyses XPS s'intéressent au pic photoélectrique, comme la méthode Thickogram présentée ci-dessus. Cependant, Tougaard [93] a développé une méthode permettant de caractériser la morphologie des couches par traitement du fond continu créé par les photoélectrons ayant subi des chocs inélastiques. La forme et l'intensité du fond continu engendré par ces photoélectrons inélastiques sont caractéristiques de la nature et de la morphologie des couches

traversées. Les photoélectrons inélastiques ayant un libre parcours moyen plus grand que les photoélectrons élastiques, la méthode de Tougaard permet d'étudier de plus grandes profondeurs.

Plus un photoélectron parcourt de distance dans la matière, plus son énergie est atténuée. La Figure II-5 présente différentes configurations du cuivre au sein d'une matrice d'or qui permettent d'avoir la même intensité de pic photoélectrique, pour des fonds continus différents [93]. En effet, dans le cas a, il n'y a quasiment pas de photoélectrons inélastiques, car le cuivre est très proche de la surface. En revanche, pour le cas d, les photoélectrons doivent traverser une couche d'or. Il faut donc beaucoup plus de cuivre pour obtenir la même intensité au pic photoélectrique, ce qui implique un fond continu important. Cet exemple permet d'illustrer les évolutions du fond continu en fonction de la morphologie et l'épaisseur des couches.

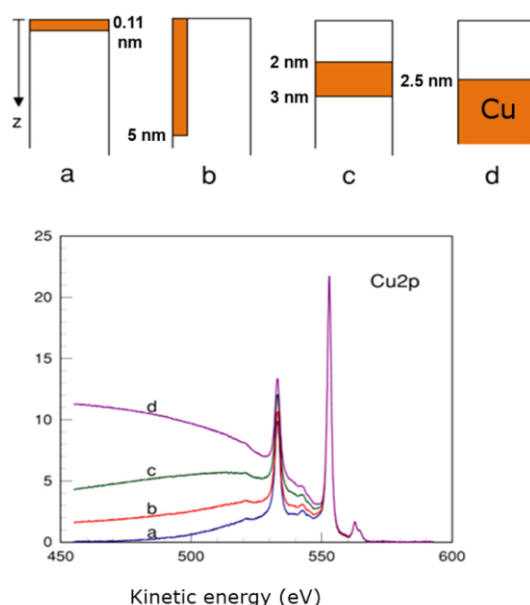


Figure II-5 : Spectres Cu2p pour des atomes de cuivre dans différentes distribution au sein d'une matrice Au [12].

Cette approche est formalisée dans le logiciel QUASES [94] qui permet d'analyser les fonds continus. Le module GENERATE du logiciel permet, à l'aide de spectres de référence des différents éléments, de recalculer le fond continu obtenu pour une morphologie donnée. Il est alors possible de comparer le spectre simulé au spectre expérimental pour identifier la microstructure de surface de l'échantillon.

### II. 3. 3 Dispositif expérimental

Les spectres de spectroscopie de photoémission X ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre ThermoFischer Scientific Escalab 250, équipé d'une source monochromatique  $K_{\alpha}$  de l'aluminium (1486,6 eV). Le dispositif expérimental est équipé d'une chambre de préparation hors BâG dans laquelle il est possible de réaliser des expositions en contrôlant la pression et la nature de l'atmosphère d'exposition (de la pression ambiante à  $10^{-7}$  mbar) à température ambiante. Il est également possible de chauffer l'échantillon dans la chambre d'analyse dans laquelle le niveau de vide de base est de l'ordre de  $10^{-9}$  mbar (Figure II-6).

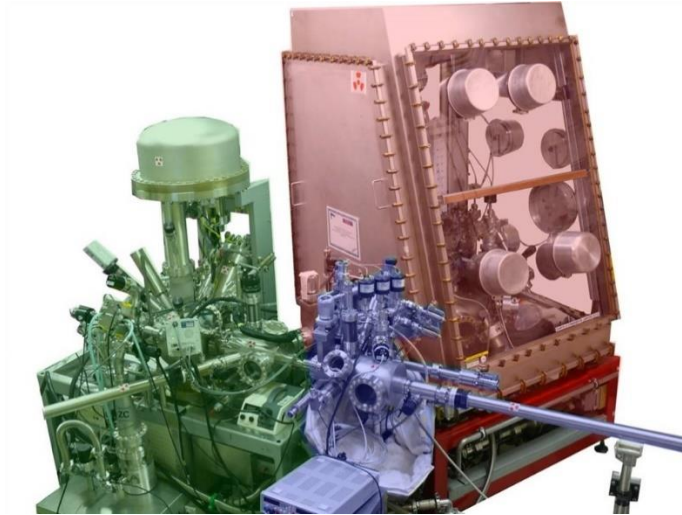


Figure II-6 : Spectromètre de photoémission X avec en rouge la BàG contenant le sas d'entrée des échantillons et une chambre de préparation, en bleu la chambre de préparation et en vert la chambre d'analyse.

## II. 4 Caractérisation de la couche d'oxyde et identification de la distribution des différentes phases à l'intérieur de la couche d'oxyde

### II. 4. 1 Microscopie électronique à balayage

#### II. 4. 1. 1 MEB classique

La microscopie électronique à balayage (MEB) a permis d'observer la morphologie des couches d'oxydes en surface. Le microscope utilisé est un MEB FEG (Focused Electrons Gun) ZEISS SuPRA 40, placé en BàG (Figure II-7). Le microscope est équipé d'un détecteur EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy), qui se détériore très vite en présence d'éléments radioactifs comme le plutonium. Un écran en béryllium a donc été ajouté afin de le protéger des radiations du plutonium, mais les éléments plus légers que l'oxygène (inclus) ne sont plus observables.



Figure II-7 : MEB SuPRA40 de ZEISS en BàG.

#### II. 4. 1. 2 MEB FIB

La couche d'oxydes de plutonium étant très fragile, il est impossible de préparer une coupe transverse par polissage mécanique pour une observation ultérieure au MEB, en vue de déterminer l'épaisseur de la couche et l'arrangement des différentes phases à l'intérieur de cette couche. Les coupes transverses ont donc été préparées dans le cadre de ce travail par découpe FIB (Focused Ion Beam). La couche d'oxyde a été érodée afin de former une coupe, appelée mur (Figure II-8). Ces découpes ont été réalisées au laboratoire LECA-STAR, du CEA Cadarache, sur un appareil Auriga40 de Zeiss, équipé d'une colonne FEG et d'une colonne FIB COBRA (Orsay Physics).

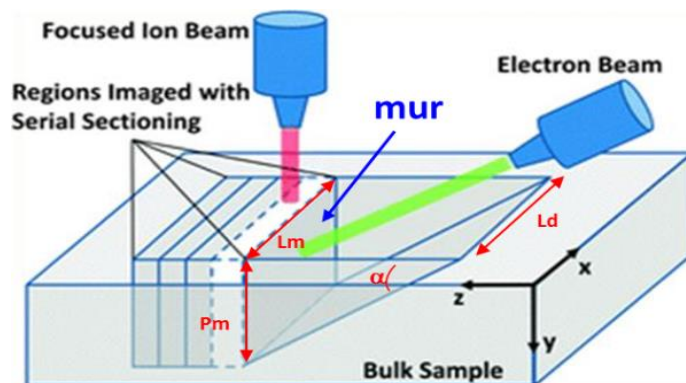


Figure II-8 : Mur obtenu par FIB pour observation au MEB.

Les échantillons utilisés pour les découpes FIB ont été préalablement oxydés au CEA Valduc. Après oxydation et avant la découpe FIB, les échantillons ont été recouverts d'une fine couche d'or par pulvérisation cathodique afin de protéger leur surface et d'augmenter leur conductivité électrique. Ils ont été ensuite collés sur un support spécialement développé à cet effet avec de la laque d'argent afin d'assurer un bon contact électrique. Pour protéger la surface de l'érosion et obtenir un état de surface sans rugosité, la zone analysée a été recouverte d'une fine couche de

platine, déposée à l'aide d'un précurseur sous faisceau électronique (EBID, Electron Beam Induced Deposition) (Figure II-9a). Cette couche d'environ 100 nm permet de protéger la surface du dépôt d'une couche plus importante de platine réalisée sous faisceau d'ions Ga. Au total, une couche de platine d'environ 1 à 2  $\mu\text{m}$  d'épaisseur est déposée (Figure II-9b). Outre son rôle protecteur, elle permet également d'éviter des effets de « drapé » qui résultent de la focalisation du faisceau d'ions par les aspérités de surface entraînant un décapage inhomogène. Ensuite l'érosion ionique est réalisée de telle sorte à créer une « piscine » devant et autour d'un mur constituant la coupe transverse à caractériser (Figure II-9c). Afin de creuser cette piscine, le FIB est utilisé avec un courant de 16 nA et une tension de 30 kV. Pour l'érosion des murs, afin d'obtenir une surface propre, le FIB présente un courant de 600 pA et une tension de 30 kV. Les images MEB sont ensuite enregistrées soit avec un détecteur d'électrons secondaires (Secondary Electrons Secondary Ions SESI) soit d'électrons rétrodiffusés (BackScattered Electrons BSE) avec une tension de faisceau de 2 kV. La Figure II-9d montre un mur ainsi obtenu.

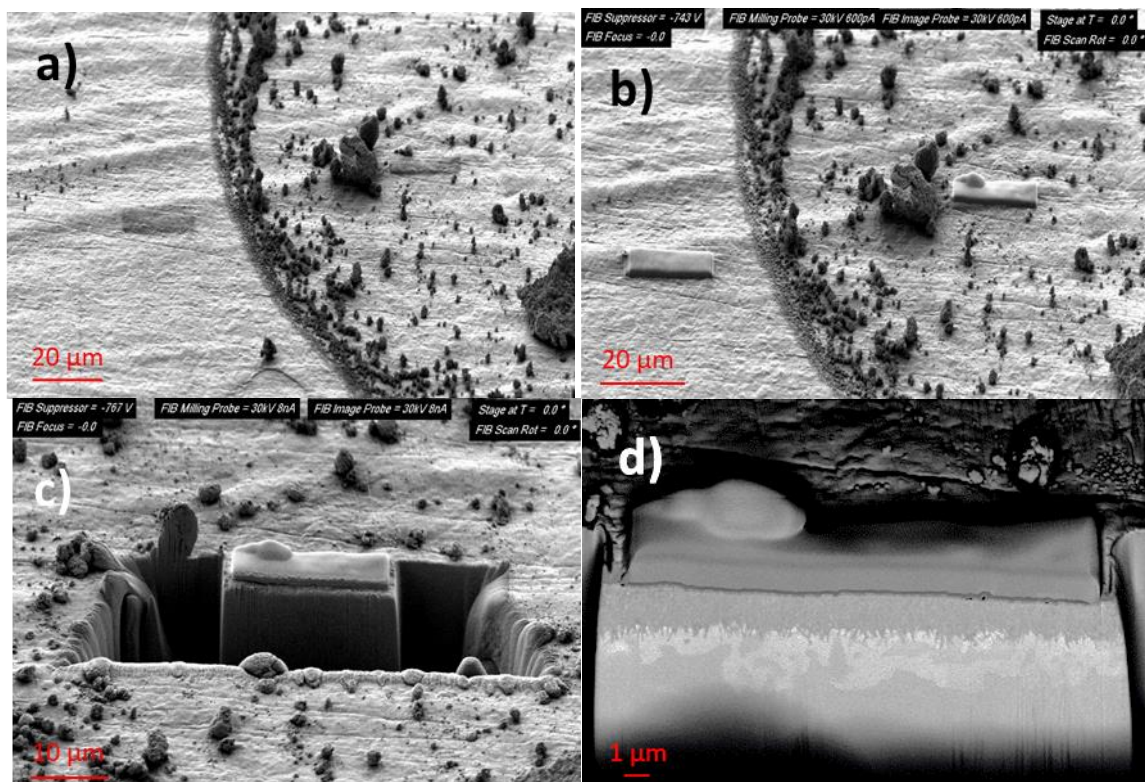


Figure II-9 : Images MEB de la surface d'un échantillon oxydé pendant 504 h à 150°C sous 100 mbar d' $\text{O}_2$  : a) Après dépôt de platine ; b) Après dépôt de platine EBID ; c) Après érosion ionique de la piscine ; d) Mur obtenu à la fin de « l'usinage ».

#### II. 4. 1. 3 Détermination du sens des croissances des couches d'oxyde

Connaître le sens de croissance d'une couche d'oxyde est essentiel pour déterminer les mécanismes d'oxydation. Afin de déterminer ce sens de croissance, il est généralement procédé à des dépôts de marqueurs inertes à la surface de l'échantillon avant oxydation. Après oxydation, la position du marqueur inerte par rapport à la couche d'oxyde permet de déterminer le mode de croissance de l'oxyde (Figure II-10). En effet, si le marqueur inerte se trouve à l'interface métal-oxyde, la croissance de la couche d'oxyde s'est produite vers l'extérieur donc via un transport

cationique, indiquant que le défaut majoritaire serait la lacune métallique ou le métal interstitiel. Par contre, si le marqueur inerte se trouve à l'interface oxyde-gaz la croissance de la couche d'oxyde s'est produite vers l'intérieur donc via transport anionique ce qui mettrait en évidence que l'oxygène interstitiel ou la lacune d'oxygène serait le défaut gouvernant le processus d'oxydation. Habituellement, le marqueur utilisé est l'or. Cependant, les températures d'exposition sont ici trop basses pour que des gouttelettes d'or coalescent [95] et puissent être ensuite détectées lors d'observations par microscopie électronique à balayage. Pour cette raison, le marqueur inerte utilisé dans ce travail est l'alumine. Pour réaliser le dépôt, une poudre d'alumine de granulométrie 100 nm (fournie par GoodFellow) a été mise en suspension dans de l'éthanol. Cette suspension a ensuite été projetée sur l'échantillon sous forme de spray, de façon à ne recouvrir que partiellement la surface. Les échantillons ont été ensuite oxydés et utilisés pour les découpes par FIB décrites ci-dessous.

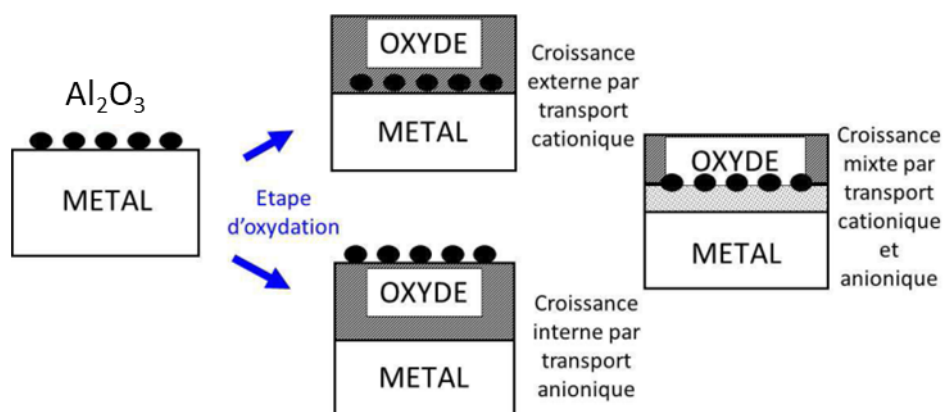


Figure II-10 : Sens de croissance des couches d'oxyde en fonction de la position relative des marqueurs inertes [95].

L'arrangement des différentes phases d'oxydes de plutonium à l'intérieur de la couche d'oxyde ne peut pas être identifié dans le cadre de ce travail tel qu'habituellement fait par caractérisation MEB en coupe transverse, en raison de leurs compositions trop proches ( $\text{PuO}_2$  et/ou  $\text{Pu}_2\text{O}_3$ ) et de l'impossibilité d'observer l'oxygène par EDS. D'autres moyens expérimentaux ont dû être considérés dans cet objectif.

#### II. 4. 2 Diffraction à faible angle d'incidence

La diffraction des rayons X à faible angle d'incidence permet de déterminer la distribution en profondeur des différentes phases à la surface d'un échantillon en contrôlant la profondeur de pénétration des rayons X. Cette technique a permis d'étudier la distribution des différents oxydes dans la couche d'oxydes, en faisant varier l'angle de faible incidence. Les analyses ont été réalisées sur la ligne MARS du synchrotron SOLEIL, en utilisant un détecteur bidimensionnel Pilatus. Le montage expérimental sera présenté plus en détail en II. 5. 3. L'analyse et l'intégration des anneaux de diffraction (images 2D) permettant l'obtention des diffractogrammes a été réalisée à l'aide du logiciel Dioptas [96].

### II. 4. 3 Spectrométrie Raman

La spectrométrie Raman est une technique basée sur la réponse vibrationnelle des liaisons chimiques à un rayonnement et permet de caractériser la nature de ces liaisons. L'intérêt de la spectrométrie Raman dans le cadre de cette étude est de permettre une analyse locale de l'ordre de  $1\ \mu\text{m}^2$  en surface et en profondeur de la couche d'oxyde, permettant ainsi de déterminer l'arrangement de la couche d'oxyde.

Le spectromètre Raman utilisé est un spectromètre Raman iHR-320 commercialisé par Horiba, installé en BâG (Figure II-11) et se trouvant à l'installation ATALANTE du CEA Marcoule. Il est équipé d'un laser vert de longueur d'onde 532 nm et de puissance 18 mW. Un filtre limitant la puissance à 10% de sa valeur maximale est appliqué afin d'éviter d'altérer la couche d'oxyde. La puissance reçue par l'échantillon est donc d'environ 1,8 mW. Le spectromètre est doté d'un microscope confocal permettant de contrôler la profondeur du volume analysé. Le grossissement utilisé par le microscope était de x50.

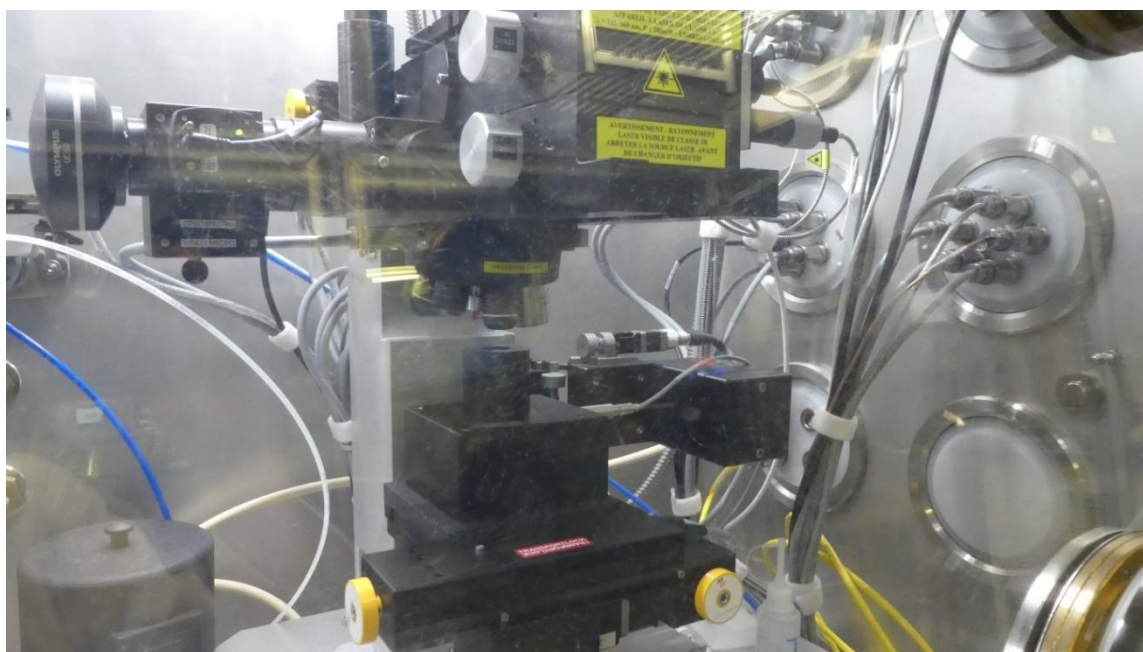


Figure II-11 : Spectromètre Raman en BâG.

Un four peut être installé sur le spectromètre et a été utilisé afin de réaliser des observations *in-situ* lors de l'oxydation. Ce dispositif présenté Figure II-12 permet d'imposer des conditions de température et de pression.

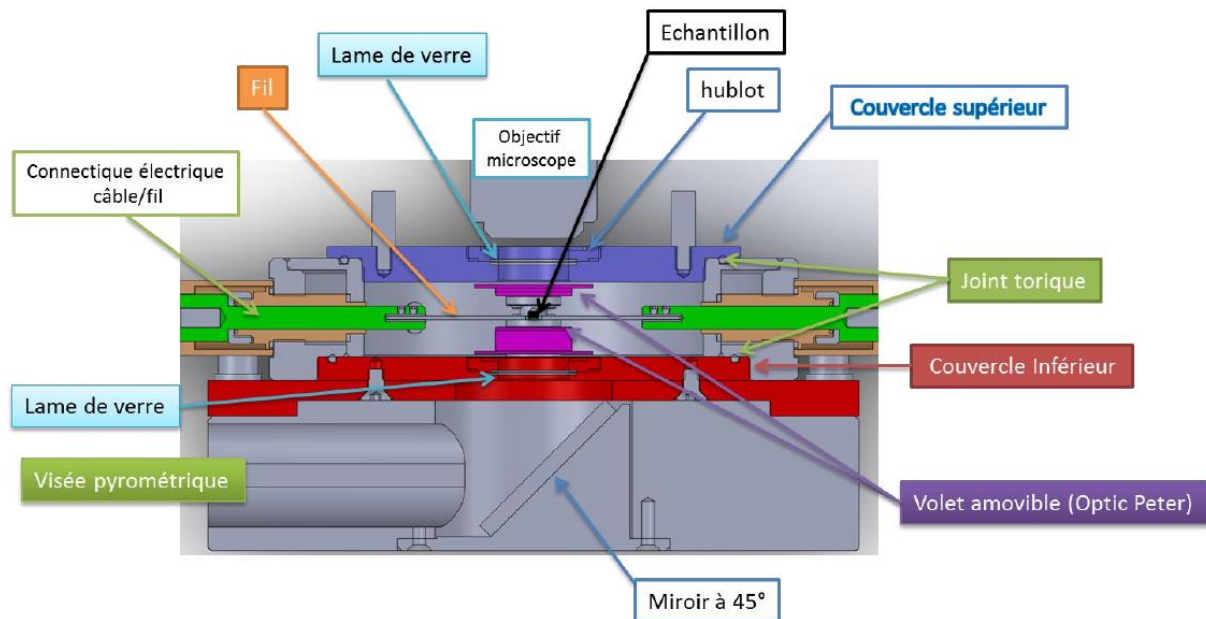


Figure II-12 : Plan en coupe du four et de ses composants, utilisé pour les études *in-situ* [97].

L'analyse des données a été réalisée avec le logiciel Horiba Labspec6, équipé d'un module d'analyses multi-variables [98].

## II. 5 Etude par spectrométrie d'absorption X (EXAFS) de l'influence du gallium sur l'oxydation du plutonium

Les analyses EXAFS (Extended X Rays Absorption Fine Structure) ont été menées sur la ligne MARS (Multi Analysis on Radioactive Samples) du Synchrotron SOLEIL. L'EXAFS étant une technique non destructive d'analyse permettant de caractériser l'ordre local autour d'un élément, l'objectif de ces analyses a été de caractériser l'influence du gallium au cours du processus d'oxydation de l'alliage PuGa 1%at..

### II. 5. 1 Principe

La spectroscopie d'absorption X permet de suivre l'évolution du coefficient d'absorption d'un échantillon soumis à un rayonnement X en fonction de l'énergie de ce rayonnement [99]. Un spectre d'absorption X (Figure II-13) se divise en trois parties. Un pré-seuil est présent pour les énergies inférieures au seuil d'énergie ( $E_0$ ) de transition de l'élément étudié. Il y a peu d'absorption dans cette partie, quelques transitions discrètes peuvent parfois être observées. Ensuite vient le seuil ( $\pm 50$  eV), avec une forte augmentation du coefficient d'absorption. L'étude de ce seuil est réalisée par XANES (X Ray Absorption Near the Edge Structure). Le spectre XANES contient des informations sur la structure électronique ainsi que sur l'état de valence de l'atome étudié. Passé ce seuil viennent les oscillations EXAFS.

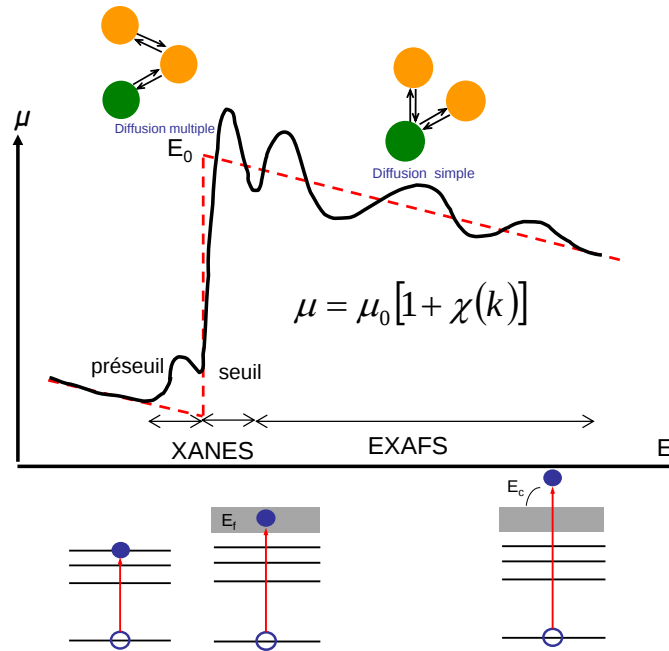


Figure II-13 : Spectre d'absorption X [100].

Pour comprendre l'origine des oscillations apparaissant aux énergies supérieures à  $E_0$ , il faut considérer les photoélectrons issus de l'ionisation par les photons X de l'élément sondé comme une onde sphérique qui diffuse dans la matière. Cette onde va interférer avec les atomes voisins. Selon la nature et la distance des atomes, ces interférences seront constructives ou destructives. Deux types de diffusion existent : la première est la diffusion simple, où l'onde revient vers l'atome émetteur après avoir interagi avec un seul autre atome (chemin de diffusion d'ordre 2), la deuxième est la diffusion multiple, où l'onde peut interagir avec plusieurs atomes (chemin de diffusion d'ordre 3 et plus). L'ensemble de ces chemins est pris en compte dans l'équation EXAFS :

$$\chi(k) = S_0^2 \sum_j \frac{N_j f_j(k)}{k R_j^2} e^{\frac{-2R_j}{\lambda_l}} e^{-2k^2 \sigma_j^2} \sin[2kR_j + 2\delta_1 + \psi_j(k)] \quad \text{Équation II-11}$$

avec  $\chi(k)$  l'expression de la modulation :

$$\mu = \mu_0(1 + \chi(k))$$

$\mu$  le coefficient d'absorption

$k$  le module du vecteur d'onde du photoélectron :

$$k = \sqrt{\frac{8\pi^2 m_e}{h^2} (E - E_0)}$$

$S_0^2$  le facteur d'atténuation dû aux interactions multiélectroniques

$h$  la constante de Planck

$E$  l'énergie du photoélectron

$E_0$  l'énergie du seuil

$m_e$  la masse de l'électron

$j$  le nombre de chemins de diffusion

$N_j$  le nombre de voisins situés à la distance  $R_j$  de l'atome central

$\sigma$  le facteur de Debye Waller. Ce terme rend compte de l'atténuation du signal due au désordre au voisinage de l'atome absorbeur.

$\lambda(k)$  le libre parcours moyen de l'électron éjecté, il rend compte des effets de perte de cohérence

$\delta_1$  le déphasage induit par l'atome central

$\psi_j(k)$  le déphasage induit par l'atome diffuseur.

$f_j(k)$  un terme d'amplitude. Il correspond au facteur de diffusion atomique de l'atome diffuseur.

## II. 5. 2 Méthode d'analyse

### II. 5. 2. 1 Analyse EXAFS classique

L'analyse classique d'un spectre EXAFS se fait à l'aide des logiciels Athena [101] et Artemis [102]. Le logiciel Athena permet le traitement du spectre d'absorption expérimental pour en extraire les oscillations EXAFS. La transformée de Fourier de ces oscillations permet de déterminer la fonction de pseudo-distribution radiale permettant l'observation des composantes liées à la présence des atomes constituant les différentes sphères de coordination autour de l'élément sondé. Il est alors possible d'isoler ces composantes, afin d'isoler les oscillations EXAFS correspondantes aux éléments plus proches voisins. A partir d'un modèle structural qui doit être proche de la configuration atomique du matériau, un calcul ab-initio par le code FEFF [103] permet de calculer les déphasages ( $\delta_1$  et  $\psi_j(k)$ ) de l'onde photoélectrique résultant de l'interaction avec le potentiel des atomes absorbant et diffuseur, ainsi que les facteurs de diffusion atomiques des différents éléments diffuseurs. Un affinement structural à l'ordre local est réalisé avec le logiciel Artemis afin d'ajuster les paramètres structuraux, tels que le nombre de voisins et leur distance, afin de calculer un spectre EXAFS correspondant au spectre expérimental.

### II. 5. 2. 2 Méthode Monte Carlo Inverse

La méthode de type Monte Carlo inverse (RMC : Reverse Monte-Carlo) est une méthode stochastique de simulation qui permet l'ajustement d'un modèle structural 3D par modification de l'ensemble des positions atomiques d'une configuration structurale donnée. Timoshenko [104] a développé le code EvAX (Evolutionary for Algorithm for eXafs analysis) permettant l'application de cette approche pour des analyses EXAFS. Dans ce code, l'approche RMC est également couplée à un algorithme évolutionnaire, permettant de balayer une large gamme de configurations atomique de manière plus élaborée qu'un simple tirage aléatoire de positions atomiques et ainsi accélérer la convergence des calculs.

Plus précisément, le principe d'une analyse est le suivant : à partir d'une structure cristallographique initiale, le spectre EXAFS est calculé de manière ab-initio avec le code FEFF. Ensuite, la configuration atomique dans la boîte de simulation est modifiée de façon aléatoire. Un nouveau spectre EXAFS est calculé. L'ancien et le nouveau spectre calculés sont comparés au spectre expérimental. En fonction de l'accord obtenu, les nouvelles positions sont gardées ou rejetées, et le processus continue jusqu'à ce que le spectre calculé corresponde au spectre expérimental. Cette méthode peut simultanément prendre en compte plusieurs spectres EXAFS expérimentaux enregistrés aux seuils d'absorption d'éléments différents constituant le matériau.

Dans le code EvAX, le processus de modifications des positions atomiques est géré par un algorithme évolutionnaire dans lequel est intégré un algorithme de recuit simulé dont voici le principe général de fonctionnement qui se décompose en plusieurs étapes (Figure II-14).

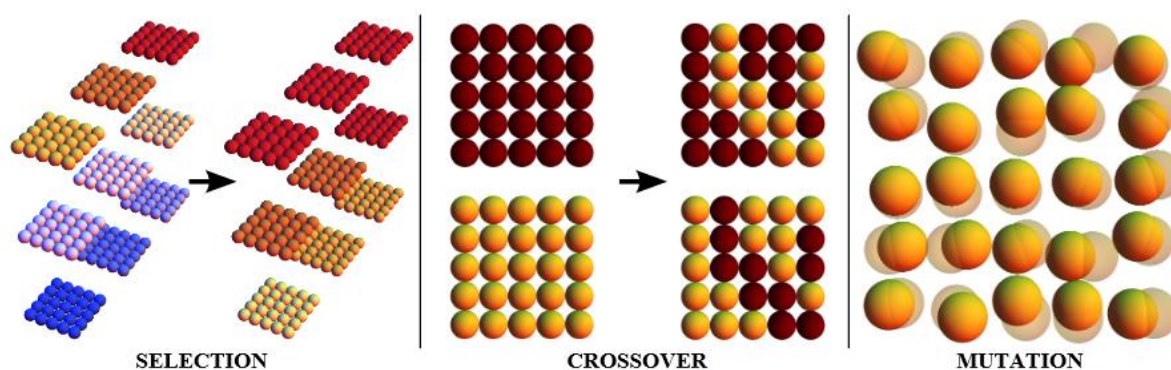


Figure II-14 : Les trois étapes de l'algorithme évolutionnaire : sélection, croisement, mutation [104].

La première étape est l'étape dite de sélection. La simulation part de  $N$  configurations atomiques différentes.  $N$  tirages au sort aléatoires sont effectués afin de comparer des structures deux à deux. Pour chaque tirage au sort, la configuration atomique restituant le mieux le spectre EXAFS expérimental est retenue.

La seconde étape est l'étape dite de mélange. Les  $N$  structures qui ont été sélectionnées vont fusionner deux à deux, afin de donner deux nouvelles structures « enfants ». Ces configurations atomiques « enfant » vont être composées de façon aléatoire d'atomes placés en position identique à celle de l'une ou l'autre des configurations « parents ». Cette étape génère  $N$  structures mélangées.

L'étape finale est dite de mutation. Les atomes sont déplacés aléatoirement autour de leur position initiale pour chacune des  $N$  structures. On obtient finalement  $N$  structures au niveau  $n+1$  dans l'avancée du calcul. Le spectre EXAFS de chaque structure est calculé par le code FEFF, puis les spectres de chaque structure aux niveaux  $n$  et  $n+1$  sont comparés aux spectres expérimentaux. Si le spectre EXAFS  $n+1$  est meilleur que le spectre  $n$ , la structure est gardée. Si le spectre  $n+1$  est moins bon que le spectre précédent, celui-ci n'est pas automatiquement rejeté grâce à l'étape de recuit simulé intégré dans le processus de simulation dont voici le principe de fonctionnement. Appelons  $\xi$  l'écart entre une structure simulée et les données expérimentales. Lorsque  $\xi_{n+1} > \xi_n$ , la structure peut être retenue seulement si  $\exp(-(\xi_{n+1} - \xi_n)/\theta) > r$  (avec  $r$  un nombre aléatoire compris entre 0 et 1). Au début de la simulation le paramètre  $\theta$  (que l'on peut associer à une notion de température) est très grand laissant la possibilité au système d'accepter un grand nombre de configurations. Cette approche permet de ne pas tomber directement dans un minimum local qui serait proche des conditions initiales du calcul. Puis, le paramètre  $\theta$  va diminuer au fil des itérations, permettant une sélection de plus en plus stricte des structures. Une fois que le facteur  $\theta$  atteint 0, la simulation continue en ne gardant que les structures qui se rapprochent du spectre expérimental.

Au final, la méthode EvAX retient, parmi les  $N$  configurations atomiques intégrées dans la simulation, la structure dont le spectre EXAFS calculé correspond le mieux au spectre expérimental. Le résultat final est donc un fichier de positions atomiques à partir duquel il est possible de calculer de nombreuses données structurales telles que la distribution radiale des différents éléments.

Un exemple de feuille de calcul (fichier d'entrée pour le code EvAX) annotée prenant en compte l'ensemble des paramètres est fournie en Annexe B.

### II. 5. 3 Dispositif expérimental

Plusieurs campagnes expérimentales ont été menées sur la ligne MARS du synchrotron SOLEIL nécessitant le développement de porte-échantillons spécifiques. Ces porte-échantillons sont des double-dômes gigognes (Figure II-15). Les échantillons sont collés sur l'embase du premier dôme fait en PMMA. Un joint en silicone ainsi que du scotch kapton permettent d'assurer l'étanchéité de ce premier montage. Puis ce dôme est inséré dans un deuxième dôme en PEEK. Le porte-échantillon est muni d'aimants qui permettent de le fixer sur un pied centré sur une table multi-axes. Les matériaux des dômes utilisés présentent une relativement bonne transparence aux rayons X.



Figure II-15 : a) Schéma du montage double-dôme et b) photo du montage.

Sur la ligne MARS, le porte-échantillon est positionné dans l'axe du faisceau comme montré Figure II-16. Les analyses EXAFS en mode fluorescence ont été menées aux seuils K du Ga (10367 eV) et  $L_{III}$  du Pu (18057 eV) dans la couche d'oxyde. Pour ce faire, l'énergie du faisceau X de la ligne a été préalablement calibrée avec des standards de Ta présentant un seuil  $L_{III}$  de 9881 eV et de Zr dont le seuil K est de 17998 eV. Les rayonnements de fluorescence qui ont été enregistrés correspondent aux transitions  $K_{\alpha 1}$  (9250 eV, Figure II-17a) du Ga et  $L_{\alpha 1}$  (14282 eV, Figure II-17b) du Pu.

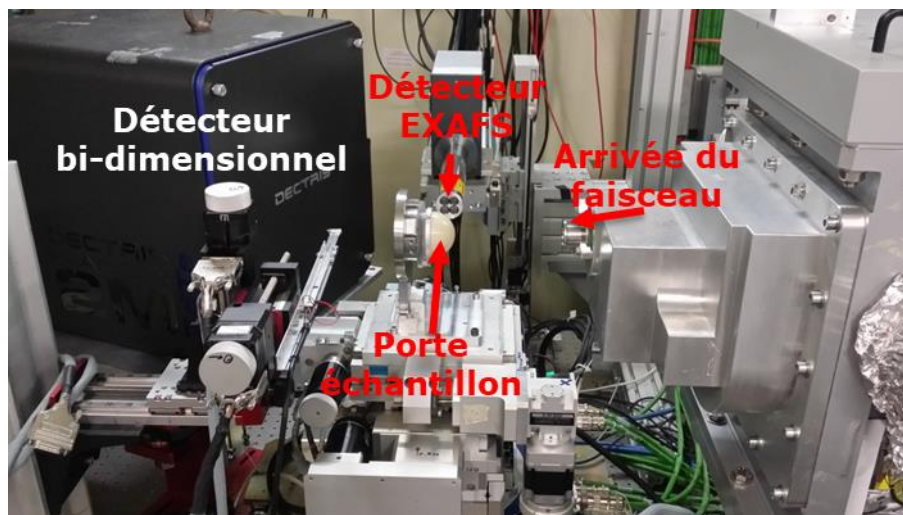


Figure II-16 : Echantillon en position d'analyse en incidence normale sur la ligne MARS.

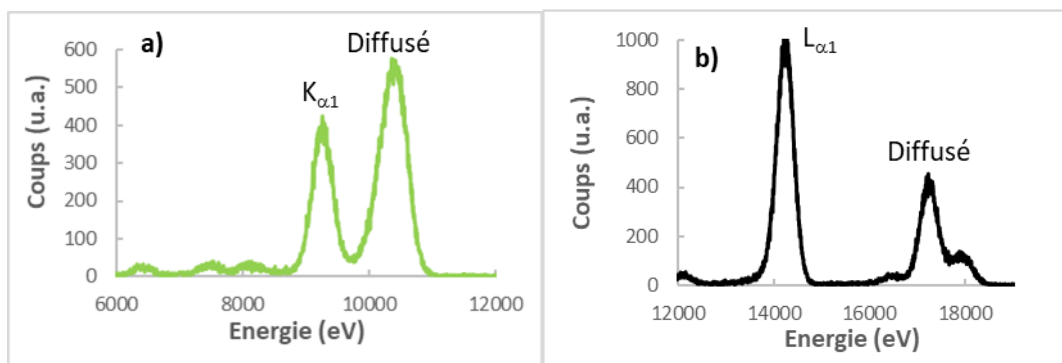


Figure II-17 : Spectre de fluorescence autour du seuil d'énergie a) K du Ga et b)  $L_{III}$  du Pu.

Les analyses EXAFS ont été couplées à des analyses de diffraction effectuées en parallèle. Il est ainsi possible d'identifier les phases observées et de trouver un angle d'incidence pour lequel uniquement la couche d'oxyde est sondée (sans détection du métal). L'analyse des diagrammes de diffraction a montré que pour un angle d'incidence de  $3^\circ$  seule la couche de  $PuO_2$  est observée (Figure II-18a-b). Ainsi, les spectres d'absorption au seuil K du Ga ont été enregistrés dans cette configuration à faible angle d'incidence et avec le détecteur orienté selon la normale à l'échantillon (Figure II-18c).

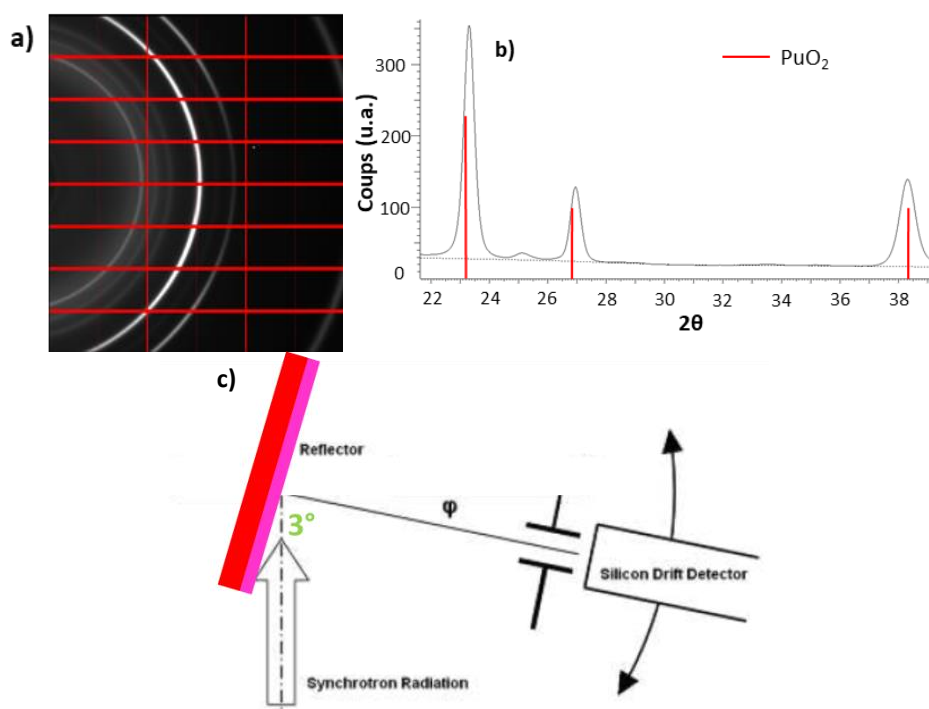


Figure II-18 : a) Image de diffraction 2D et b) Diffractogramme enregistré à angle fixe d'incidence  $3^\circ$  sur l'échantillon oxydé 27 h à  $275^\circ\text{C}$  sous 100 mbar d' $O_2$ . c) Configuration géométrique à angle d'incidence de  $3^\circ$  utilisé pour les analyses EXAFS au seuil K du Ga.

Un premier spectre d'absorption au seuil  $L_{III}$  du Pu a également été enregistré dans cette configuration géométrique. Cependant, étant donné que le plutonium est un des constituants de la phase  $PuO_2$ , il se produit un phénomène d'auto-absorption. En effet, les photons de fluorescence X émis par le plutonium sont réabsorbés, provoquant ainsi une extinction des oscillations du spectre EXAFS (Figure II-19).

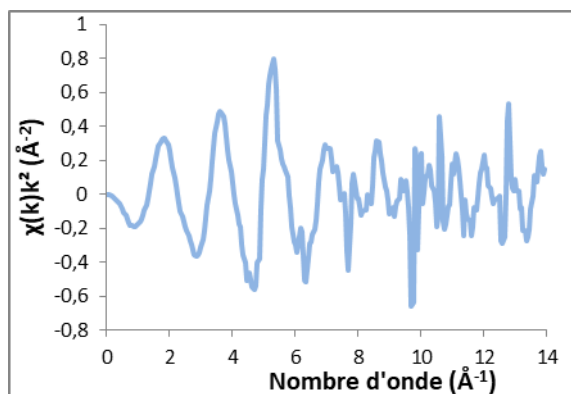


Figure II-19 : Spectres d'absorption des rayons X au seuil  $L_{III}$  du Pu enregistré à  $3^\circ$  d'angle d'incidence de l'échantillon oxydé 27 h à  $275^\circ\text{C}$  sous 100 mbar d' $\text{O}_2$ .

Afin de s'affranchir de cet effet, la géométrie d'analyse a été modifiée pour les enregistrements au seuil  $L_{III}$  du Pu. Au lieu d'acquérir les spectres à faible angle d'incidence, ceux-ci ont été enregistrés en incidence normale et avec le détecteur placé sous un angle de  $3^\circ$ . Cette géométrie, schématisée en Figure II-20 et décrite par Meirer et al. [105], permet de ne détecter que les photons X de la proche surface, donc non re-absorbés et provenant de ce fait de la couche d'oxyde.

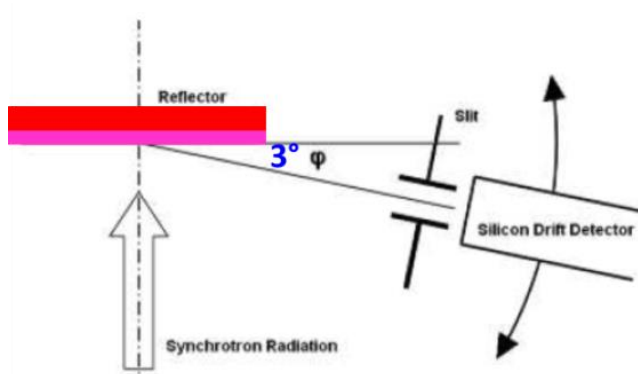


Figure II-20 : Configuration géométrique en incidence normale et à faible angle de détection utilisé pour les analyses EXAFS au seuil  $L_{III}$  du Pu.

## II. 6 Calculs thermodynamiques avec la méthode CALPHAD

Afin de discuter des résultats expérimentaux obtenus, des calculs thermodynamiques ont été effectués grâce à la méthode de modélisation semi-empirique CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams) [106]. Elle permet de déterminer un ensemble cohérent de données thermodynamiques pour des systèmes chimiques comprenant plusieurs éléments. Pour cela, la fonction thermodynamique décrite par la méthode CALPHAD est l'enthalpie libre, ou énergie de Gibbs,  $G$ . L'enthalpie libre d'un corps pur est donnée par l'Équation II-12, avec  $G_m^{SER}$  l'énergie de Gibbs molaire des éléments dans leur état de référence,  $T$  la température et  $a$   $b$   $c$  les différents coefficients d'un polynôme :

$$G_m^{SER} = a + bT + cT \ln T \quad \text{Équation II-12}$$

Le terme en  $T \ln T$  vient de la dépendance en température de la capacité calorifique  $C_p$ . Il est alors possible d'exprimer cette enthalpie libre de la façon suivante :

$$G_m^{SER} = a + bT + TC_p \quad \text{Équation II-13}$$

De cette manière, l'enthalpie libre d'un corps pur peut être définie par la capacité calorifique de ce corps pur, et deux paramètres  $a$  et  $b$ .

Dans le cas d'un alliage  $\alpha$  par exemple, l'enthalpie libre  $G_m^\alpha$  est donnée par l'Équation II-14 :

$$G_m^\alpha = {}^{srf}G_m^\alpha + {}^{mel}G_m^\alpha + {}^EG_m^\alpha \quad \text{Équation II-14}$$

avec  ${}^{srf}G_m^\alpha$  l'enthalpie libre de surface de référence (combinaison linéaire des enthalpies libres de référence des différents éléments présents en solution solide),  ${}^{mel}G_m^\alpha$  l'enthalpie libre de mélange et  ${}^EG_m^\alpha$  l'enthalpie libre d'excès, qui prend en compte les interactions entre les éléments en solution.

La pression n'est que rarement prise en compte pour les phases condensées, car elle n'a d'influence que pour des très hautes pressions. Pour les gaz, il est généralement suffisant de décrire l'influence de la pression par un terme  $RT \ln(P/P^0)$ .

Ces expressions permettent de calculer l'enthalpie libre d'une phase. A l'équilibre entre deux phases différentes, la différence d'enthalpie libre  $\Delta G$  est nulle, ce qui signifie que les deux phases ont la même enthalpie libre. Il est alors possible de déterminer les frontières des domaines de stabilité de chaque phase.

L'ensemble des paramètres nécessaires pour calculer ces enthalpies libres sont regroupés dans des bases de données. Ces bases de données contiennent l'ensemble des paramètres sur le système étudié disponibles dans la littérature. Ces données peuvent aussi bien être des données thermodynamiques (enthalpie de formation, capacité calorifiques...), que des points expérimentaux du diagramme de phase (température de fusion, présence d'un eutectique...). La base de données utilisée dans cette étude a été développée par Guéneau et al. [107]. Cette base de données développée pour les combustibles nucléaires prend spécifiquement en compte la stabilité des phases dans le système (U Pu O C), et spécifiquement la phase  $\text{PuC}_x\text{O}_{1-x}$  qui sera étudiée dans le chapitre 4. Elle comprend le diagramme quaternaire U-Pu-O-C, qui a été modélisé à partir des diagrammes ternaires et dont la modélisation est en accord avec les différentes données expérimentales présentes dans la littérature. Dans le cadre de cette étude, la méthode CALPHAD a été appliquée à l'aide du logiciel ThermoCalc [108].



# Chapitre III Nature et croissance de la couche d'oxyde

## Table des matières

|                                                                                                                                           |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Chapitre III Nature et croissance de la couche d'oxyde.....                                                                               | 82  |
| III. 1 Nature de la couche d'oxyde .....                                                                                                  | 83  |
| III. 2 Premiers instants de croissance de la couche d'oxyde .....                                                                         | 84  |
| III. 2. 1 Caractérisation de la surface métallique .....                                                                                  | 84  |
| III. 2. 2 Caractérisation de la surface oxydée.....                                                                                       | 85  |
| III. 2. 3 Suivi des premiers instants d'oxydation .....                                                                                   | 86  |
| III. 3 Constitution de la couche d'oxyde .....                                                                                            | 94  |
| III. 3. 1 Présentation des différentes morphologies potentielles .....                                                                    | 94  |
| III. 3. 2 Caractérisation expérimentale de la morphologie de la couche d'oxyde.....                                                       | 95  |
| III. 4 Etude cinétique de l'oxydation du plutonium.....                                                                                   | 106 |
| III. 4. 1 Protocole d'analyse permettant la caractérisation des épaisseurs de chaque phase<br>constituant la couche d'oxyde. ....         | 106 |
| III. 4. 2 Influence de la température.....                                                                                                | 108 |
| III. 4. 3 Etude du breakaway .....                                                                                                        | 112 |
| III. 4. 4 Etude structurale des oxydes au cours des expositions.....                                                                      | 115 |
| III. 5 Mécanisme de croissance parabolique de la couche d'oxyde .....                                                                     | 118 |
| III. 5. 1 Théorie de l'oxydation selon Wagner .....                                                                                       | 118 |
| III. 5. 2 Détermination de la nature chimique du défaut majoritaire.....                                                                  | 119 |
| III. 5. 3 Détermination du coefficient d'auto-diffusion de l'oxygène interstitiel à travers la couche<br>de $\text{Pu}_2\text{O}_3$ ..... | 123 |
| III. 5. 4 Loi générale de cinétique de croissance parabolique de la couche d'oxyde de Pu.....                                             | 128 |
| III. 6 Conclusions .....                                                                                                                  | 128 |

Au cours de ce chapitre, différents aspects concernant les cinétiques d'oxydation du plutonium sont abordés. Après avoir caractérisé en première partie la nature de la couche d'oxyde du plutonium à différentes pressions et températures, l'étude des premiers instants de croissance de la couche d'oxyde est présentée en deuxième partie. Ensuite, la troisième partie est consacrée aux résultats qui ont permis la description de la morphologie de la couche d'oxydes. Les résultats relatifs à l'étude de l'influence de la température sur les cinétiques d'oxydation parabolique et linéaire sont présentés en quatrième partie. Enfin, la dernière partie discute l'identification des mécanismes d'oxydation du plutonium pilotant la phase de croissance parabolique. Les différents résultats obtenus sont issus de caractérisations expérimentales réalisées : par diffraction des rayons X, spectroscopie Raman, XPS et MEB-FIB.

### III. 1 Nature de la couche d'oxyde

Afin d'identifier la nature des oxydes formant la couche d'oxyde de Pu, des analyses par diffraction des rayons X ont été menées. Sur la Figure III-1 est présenté un diagramme de diffraction correspondant à un échantillon oxydé pendant 37 h à 150°C sous 100 mbar d'O<sub>2</sub>. Ce diagramme est typique et représentatif des autres diffractogrammes enregistrés pour des pressions partielles d'oxygène allant de 10<sup>-4</sup> à 500 mbar d'O<sub>2</sub>, et des températures comprises entre 100 et 200°C. L'identification des phases a été réalisée par inter-comparaison des raies de diffraction expérimentales avec les pics de références issus des fiches PDF correspondant à l'ensemble des phases et oxydes de Pu référencés. Ainsi, les oxydes observés sont la phase cubique faces centrées PuO<sub>2</sub> (PDF n°04-003-0552), la phase cubique centrée  $\alpha$ -Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (PDF n°04-003-3211) et la phase hexagonale  $\beta$ -Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (PDF n°04-003-3842). Sur ce diffractogramme sont également observées deux phases du Pu métal, le Pu  $\delta$  (PDF n°04-003-3176) et le Pu  $\beta$  (PDF n°04-003-2342).

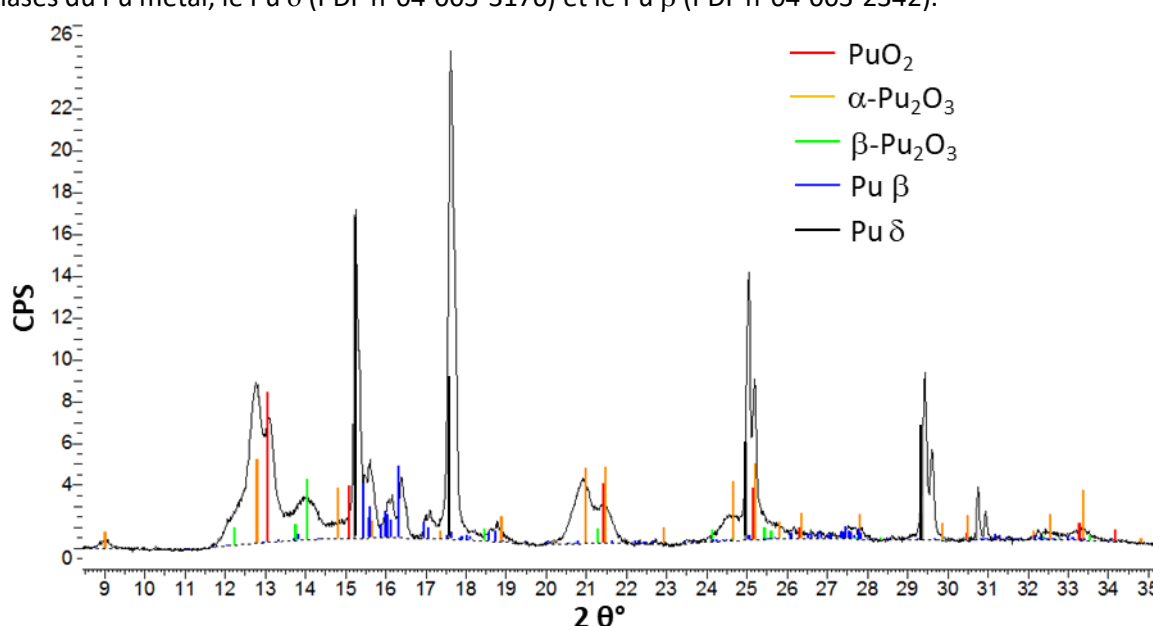


Figure III-1 : Diffractogramme des rayons X d'un échantillon oxydé après 37 h d'exposition à 150°C sous 100 mbar d'O<sub>2</sub>.

Il est à noter que l'apparition de la phase Pu  $\beta$  est observée uniquement pour les échantillons exposés à des températures comprises entre 100°C et 200°C, ce qui correspond au domaine de stabilité de cette phase stable du Pu pur, tandis que la phase Pu  $\delta$  est la phase stable de l'alliage de Pu. Pour des températures comprises entre 200°C et 275°C, en plus de la présence des oxydes de Pu mentionnés précédemment (cf. Figure III-2) et de la phase Pu  $\delta$ , la structure  $\gamma$  du Pu pur est observée (PDF n°04-007-2091). Cette phase est la phase stable du Pu pur pour ce domaine de températures. A 300°C, qui correspond à la température maximale explorée lors de cette étude, la phase stable du Pu

pur est la phase  $\delta$ , identique à la phase de l'alliage étudié. Il n'apparaît donc pas de phase supplémentaire dans le diagramme de diffraction correspondant.

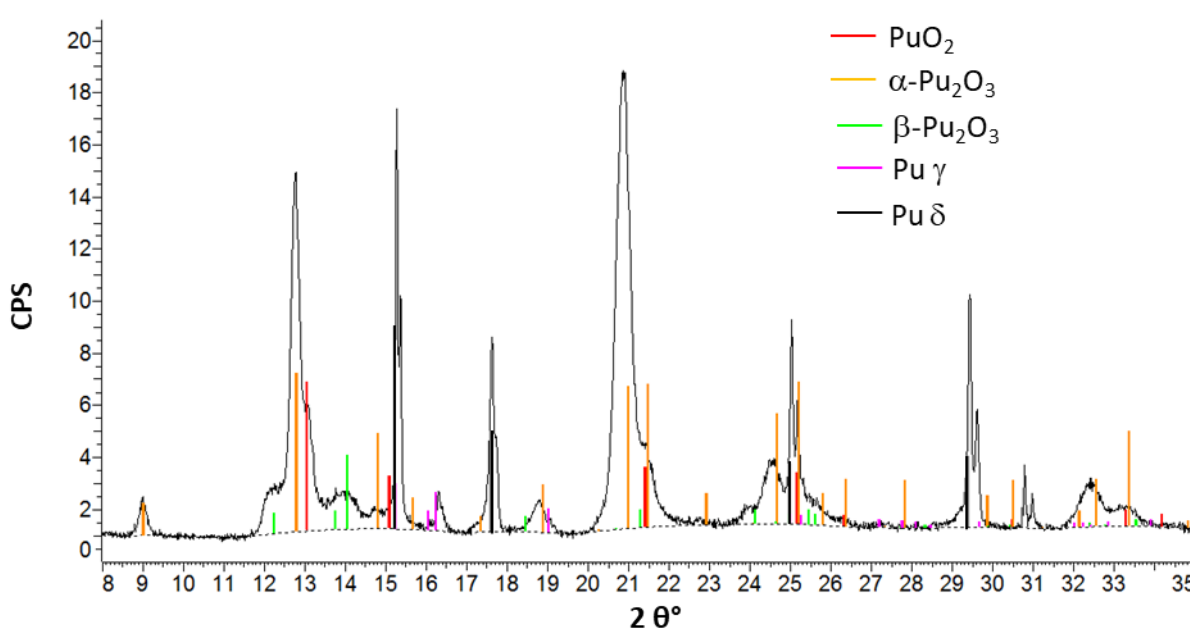


Figure III-2 : Diffractogramme des rayons X d'un échantillon oxydé pendant 7 h à 225°C sous 100 mbar d'O<sub>2</sub>.

## III. 2 Premiers instants de croissance de la couche d'oxyde

Dans un premier temps, la croissance des premiers germes d'oxyde sur le métal a été étudiée. Pour cela, les échantillons ont été exposés à de faibles pressions d'O<sub>2</sub> ( $5.10^{-7}$  mbar) à température ambiante avant d'être analysés en XPS.

### III. 2. 1 Caractérisation de la surface métallique

Les Figures III3 a, b et c présentent les spectres XPS correspondant aux niveaux électroniques O1s, C1s et Pu4f de la surface Pu  $\delta$  initiale. Cette surface « propre » a été obtenue par décapage ionique sous faisceau d'argon dans la chambre d'analyse du spectromètre. Comme le montre la Figure III-3a, seul un pic d'intensité négligeable peut être détecté au seuil O1s. Sur la Figure III-3b apparaissent les contributions Pu5p<sub>1/2</sub> et C1s, d'énergies de liaisons voisines. Un large pic centré sur 285 eV est observable, qui correspond à la contribution Pu5p<sub>1/2</sub>. La contribution C1s est négligeable. Le spectre XPS correspondant au seuil d'énergie Pu4f (Figure III-3c) fait apparaître la composante métallique du Pu, correspondant au degré d'oxydation 0. Les contributions Pu4f du Pu se présentent sous forme d'un doublet, localisé à 422,3 et 435,3 eV pour le métal, correspondant aux niveaux électroniques Pu4f<sub>5/2</sub> et Pu4f<sub>7/2</sub> [39]. L'asymétrie de ces pics est notamment due à un écrantage des électrons Pu4f par les électrons Pu5f [109, 110].

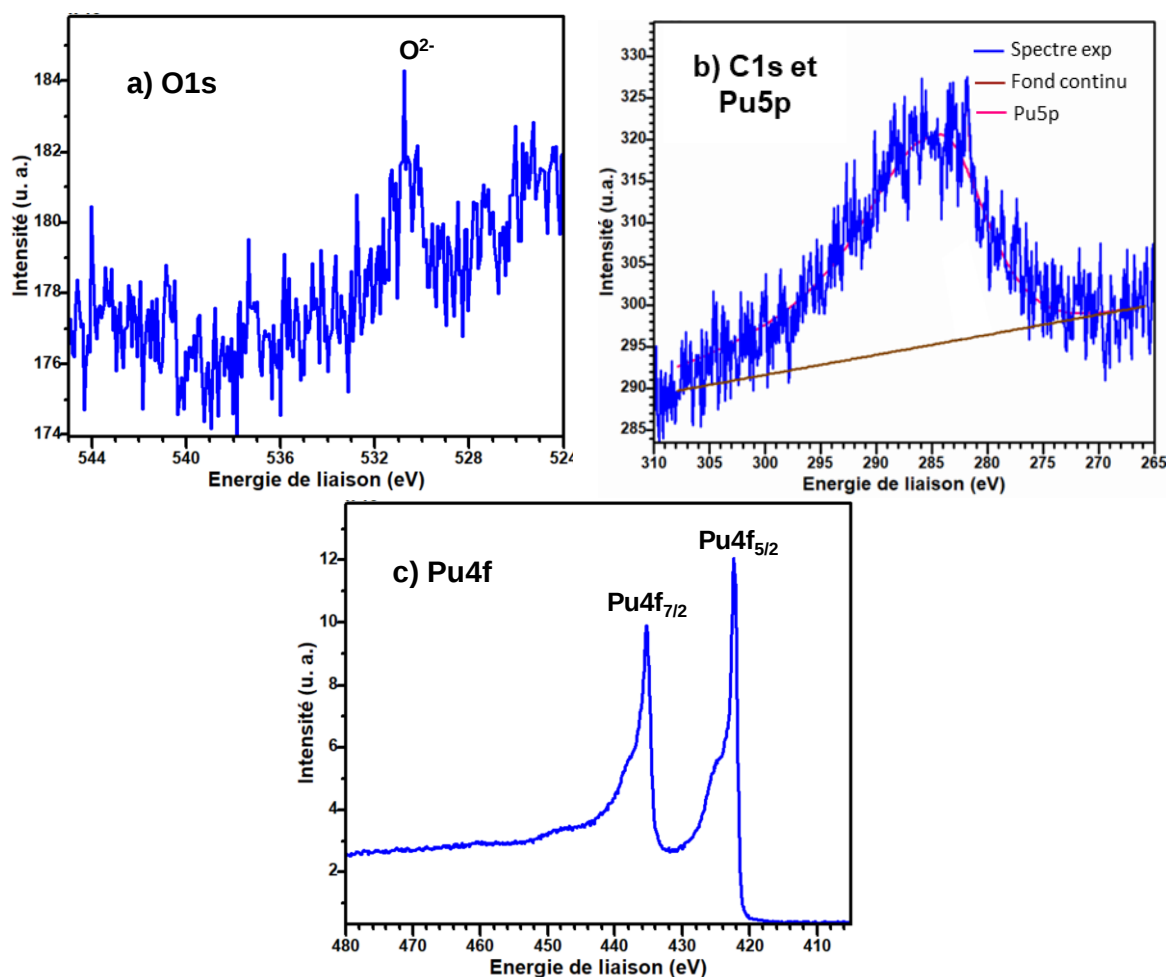


Figure III-3 : Spectres XPS a) O1s, b) Pu5p et C1s et c) Pu4f pour une surface nettoyée par érosion ionique.

### III. 2. 2 Caractérisation de la surface oxydée

Les échantillons ont été oxydés dans la chambre de préparation du spectromètre à température ambiante sous un flux d' $O_2$  permettant de maintenir une pression partielle de  $5.10^{-7}$  mbar d' $O_2$ , pour des durées allant de 30 s à 45 min. Après l'arrêt du flux d'oxygène, l'échantillon est transféré vers la chambre d'analyse. Le transfert ne pouvant se faire que lorsque la pression dans la chambre de préparation atteint  $5.10^{-8}$  mbar, environ 3 min s'écoulent avant de pouvoir procéder à l'analyse XPS.

Les spectres XPS des contributions Pu4d et Pu4f sont respectivement enregistrés pour l'analyse de la morphologie et pour l'analyse de la cinétique. Afin de montrer la différence entre la surface initiale et la surface oxydée, les spectres XPS des contributions Pu4f, O1s et C1s enregistrés après 10 min d'exposition sont présentés sur la Figure III-4. Le pic photoélectrique O1s apparaît cette fois sous forme de deux pics, un pic peu intense à 533,3 eV qui correspond à l'oxygène présent dans une couche de pollution de surface ainsi qu'aux défauts en surface et sub-surface [111], et un pic intense à 530,8 eV qui correspond à l'oxygène présent dans la couche d'oxyde (Figure III-4a). Cependant, si ce dernier est caractéristique d'oxydes métalliques, il n'est pas assez fin pour être en mesure de séparer des composantes différentes selon que l'oxygène se trouve sous forme de  $PuO_2$  ou de  $Pu_2O_3$ . Le spectre XPS de la contribution Pu5p-C1s (Figure III-4b) se compose toujours d'un

large pic centré sur 285 eV correspondant au Pu5p. A nouveau, aucune composante C1s n'est visible. Enfin, la contribution Pu4f observée sur l'échantillon oxydé (Figure III-4c) est différente de celle correspondant à la surface propre. En effet, deux doublets sont présents : le premier à 424,8 et 437,6 eV correspondant à la composante Pu<sup>III</sup>, et un deuxième à 426,5 et 439,2 eV correspondant à la composante Pu<sup>IV</sup>. La composante Pu<sup>III</sup> ne peut être attribuée qu'à la présence d'une couche de Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sans pouvoir distinguer si celle-ci correspond à la phase  $\alpha$ -Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou  $\beta$ -Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ou à un mélange des deux.

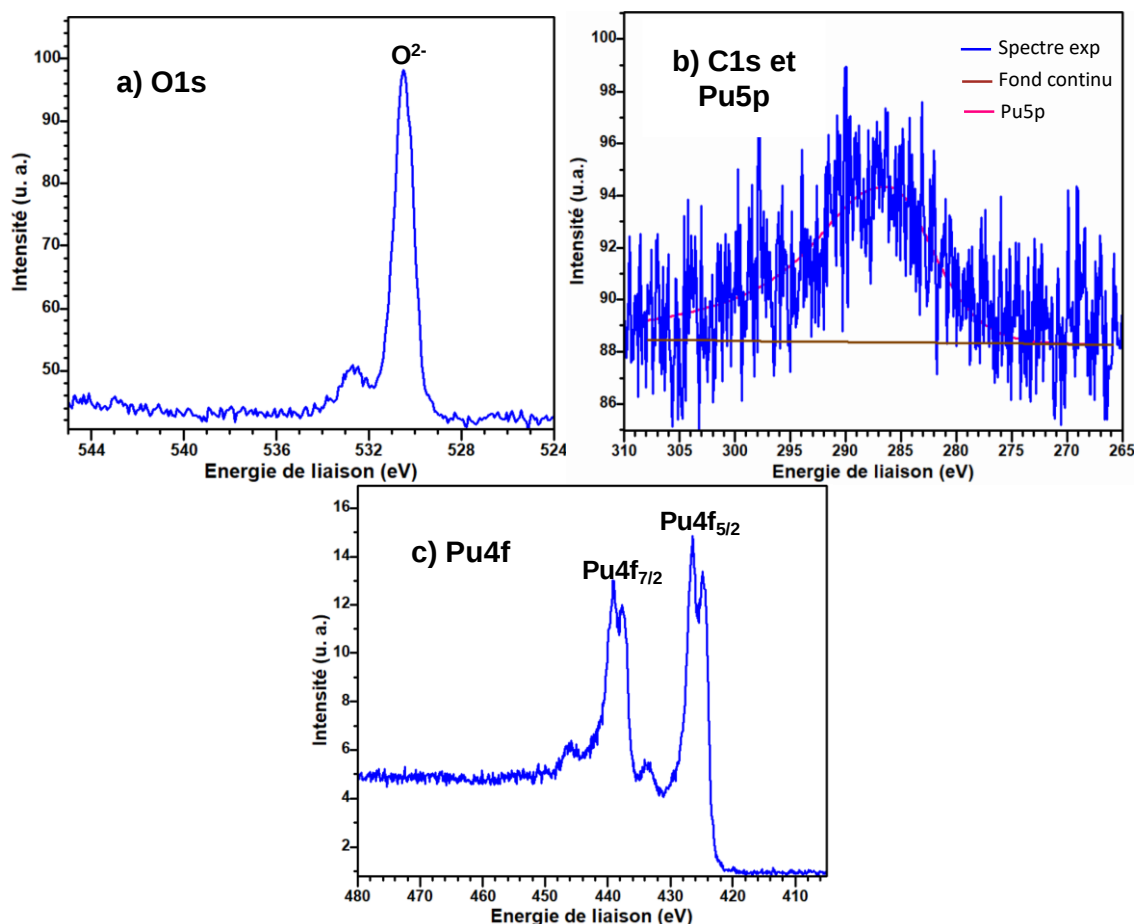


Figure III-4 : Spectres XPS a) O1s, b) C1s et Pu5p et c) Pu4f enregistrés après 10 min d'oxydation sous  $5 \cdot 10^{-7}$  mbar d' $O_2$  à température ambiante.

### III. 2. 3 Suivi des premiers instants d'oxydation

Des spectres XPS ont été enregistrés après différents temps d'exposition. Pour être en mesure d'extraire des informations concernant la morphologie et la cinétique d'instauration, deux méthodes d'analyse, QUASES et Thickogram (Partie II.2.2), ont été employées. Les modes de traitement appliqués dans le cadre des deux méthodes utilisées et les résultats obtenus sont présentés dans la suite du développement.

## III. 2. 3. 1 Morphologie de la couche d'oxyde

## (a) Détermination des composantes de référence

La caractérisation de la morphologie des phases présentes a été réalisée à l'aide de la méthode QUASES, qui se base sur l'analyse du fond continu issu des photoélectrons inélastiques (Partie II.2.2.). Ces photoélectrons inélastiques possèdent une énergie cinétique plus faible, et apparaissent donc dans le spectre XPS avec une énergie de liaison virtuellement plus grande que les photoélectrons élastiques. Si les analyses des photoélectrons élastiques s'effectuent classiquement au seuil Pu4f, où les pics sont mieux définis, la contribution Pu4f n'a pas pu être utilisée pour les analyses des photoélectrons inélastiques. En effet, comme le montre la Figure III-5, une rupture dans le profil du fond continu Pu4f apparaît autour de 540 eV. Cette discontinuité du profil de pente entre 450 et 540 eV est due à des phénomènes d'interactions multiélectroniques, qui perturbent le fond continu nécessaire à l'analyse. En revanche, ces effets multiélectroniques semblent ne pas impacter le fond continu au seuil Pu4d, où aucune rupture de pente ne semble visible. C'est pourquoi le fond continu des photoélectrons inélastiques provenant du niveau Pu4d a été analysé pour déterminer la morphologie de la couche d'oxyde.

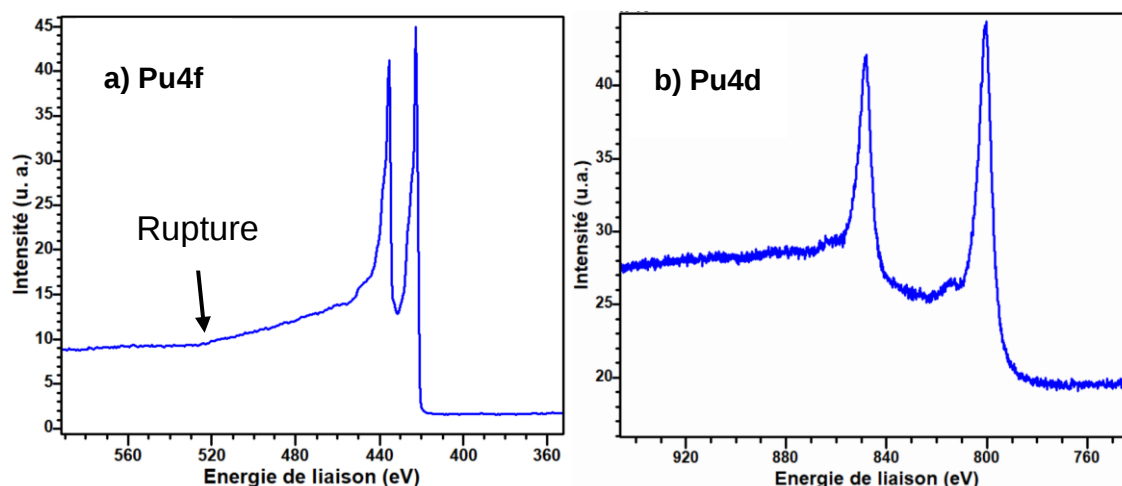


Figure III-5 : Comparaison des fonds continus d'un échantillon non oxydé aux seuils a) Pu4f et b) Pu4d.

Afin de déterminer la morphologie des différents oxydes, il est nécessaire de définir les composantes de référence de  $\text{Pu}^0$ ,  $\text{Pu}^{\text{III}}$  et  $\text{Pu}^{\text{IV}}$ . L'analyse se faisant sur les photoélectrons inélastiques, pouvant provenir profondément dans le matériau, les composantes de référence doivent être déterminées à partir des phases pures suffisamment épaisses (50 nm). La composante de référence  $\text{Pu}^0$  a été obtenue à partir d'une surface nettoyée par érosion ionique. La composante de référence Pu4d du  $\text{Pu}^{\text{III}}$  a été obtenue après trois minutes d'exposition sous  $10^{-7}$  mbar d' $\text{O}_2$ . Cependant, il n'a pas été possible dans ces conditions d'obtenir un échantillon présentant une couche de  $\text{PuO}_2$  suffisamment épaisse pour s'affranchir de la présence de la composante issue du  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  sous-jacent. Ainsi, la référence  $\text{Pu}^{\text{IV}}$  a dû être déterminée à l'aide de données provenant d'une autre étude d'oxydation réalisée sous atmosphère humide (5 min d'exposition à température ambiante sous 1 mbar d' $\text{H}_2\text{O}$ ). Dans ces conditions, il a été possible de former une couche de  $\text{PuO}_2$  suffisamment épaisse pour être en mesure d'extraire la référence  $\text{Pu}^{\text{IV}}$ . Afin de simuler des conditions d'acquisition équivalentes, les intensités des composantes de référence  $\text{Pu}^0$ ,  $\text{Pu}^{\text{III}}$  et  $\text{Pu}^{\text{IV}}$  ont été normalisées par le temps de comptage, de façon à être cohérentes avec les spectres expérimentaux. Ces composantes de référence sont regroupées en Figure III-6.

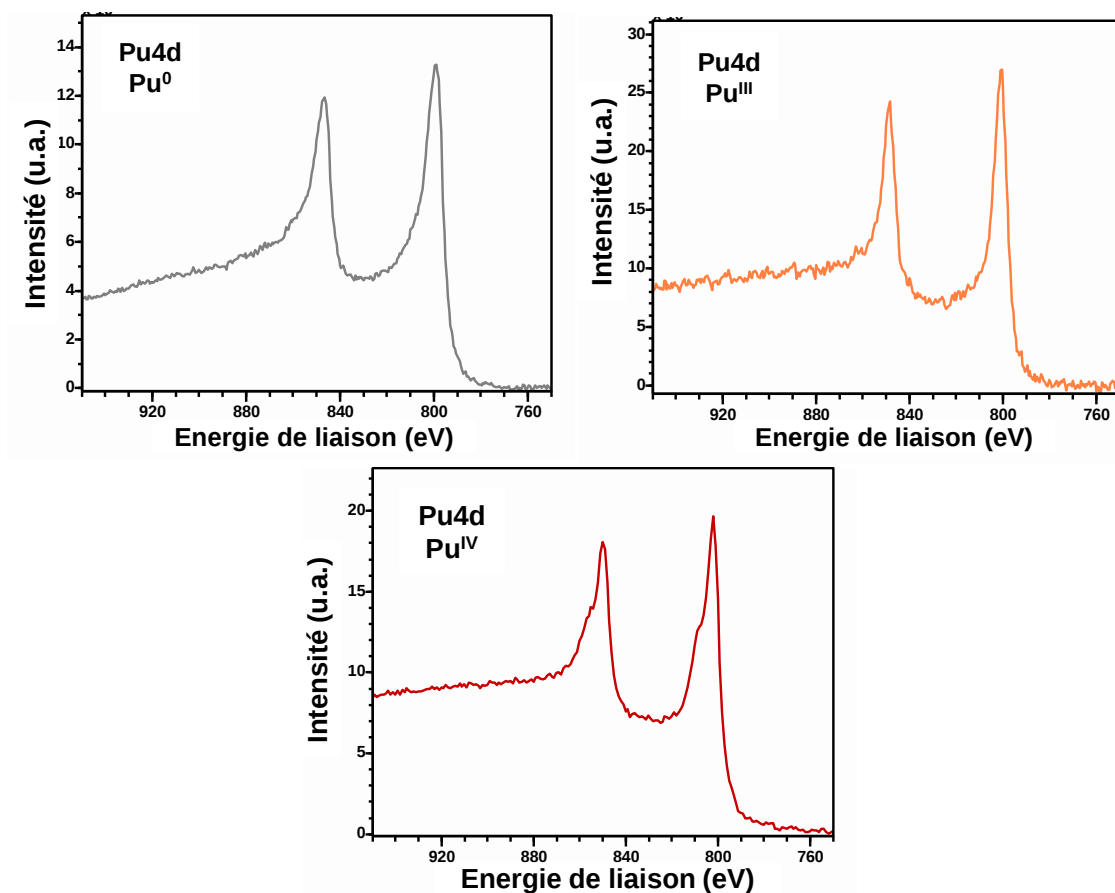


Figure III-6 : Pics de référence du niveau Pu4d pour les composantes Pu<sup>0</sup>, Pu<sup>III</sup> et Pu<sup>IV</sup>.

#### (b) Détermination de la morphologie

Le principe de l'analyse à l'aide du logiciel QUASES Generate [93] est de considérer les composantes de référence déterminées précédemment comme des phases pures et de proposer une morphologie pour chacune d'elles (en couche, en îlots, distribution exponentielle...) afin de générer un spectre XPS simulé. L'objectif est la restitution du spectre XPS expérimental par affinement des caractéristiques morphologiques. A titre d'illustration, la Figure III-7 montre les spectres XPS expérimentaux et simulés, ainsi que la morphologie correspondante, obtenus à partir d'un échantillon exposé pendant 15 min à  $5.10^{-7}$  mbar d'O<sub>2</sub>.

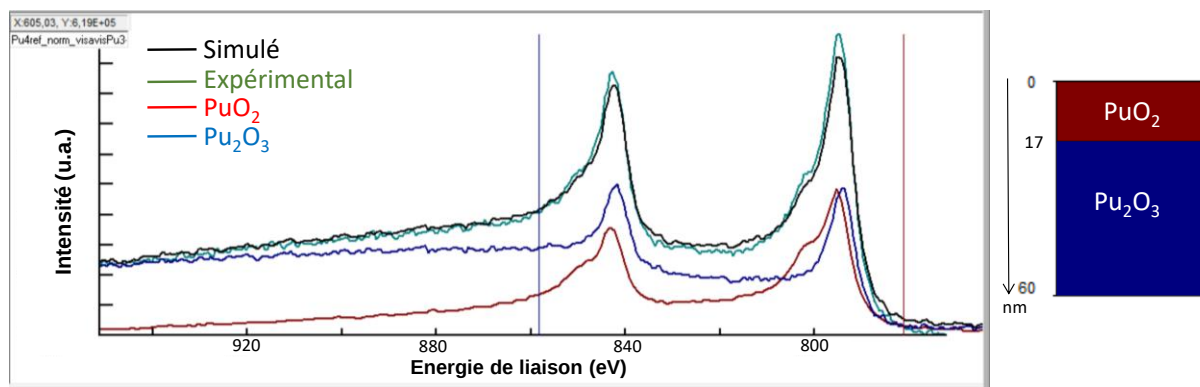


Figure III-7 : Spectre XPS obtenu après 15 min d'exposition à  $5.10^{-7}$  mbar d' $O_2$  à température ambiante, et analyse QUASES correspondant à la morphologie affichée à droite.

Cet ajustement a été effectué pour chaque temps d'exposition, et a permis de caractériser la morphologie de la couche d'oxyde en fonction du temps d'exposition. Pour chaque temps d'exposition, la meilleure correspondance entre les spectres expérimentaux et simulés a été obtenue pour des oxydes présents sous forme de couches continues. Ainsi, la croissance de la couche d'oxyde aux premiers instants se présente sous la forme d'un processus de croissance uniforme de couches continues.

### III. 2. 3. 2 Cinétique de croissance de la couche d'oxyde aux premiers instants d'oxydation.

Afin de compléter l'analyse précédente, la méthode Thickogram a également été appliquée aux composantes du spectre XPS du Pu4f afin de déterminer l'épaisseur de la couche d'oxyde. Cette méthode est communément utilisée pour déterminer l'épaisseur de couches homogènes, et peut donc être appliquée ici, comme l'a montré l'analyse QUASES.

#### (a) Détermination des composantes de référence

L'analyse Thickogram se base sur l'analyse des photoélectrons élastiques. Cette analyse s'applique aux photoélectrons Pu4f car les pics sont plus fins que pour les photoélectrons Pu4d. Afin d'isoler les composantes  $Pu^0$ ,  $Pu^{III}$  et  $Pu^{IV}$  des spectres XPS du Pu4f, il est tout d'abord nécessaire de définir le fond continu de ces spectres. Il existe deux types de fond continu, linéaire et non linéaire. Les fonds continus linéaires permettent de simplement soustraire un fond continu entre le début et la fin des pics, sans signification physique. Ce type de fond continu peut être utilisé sur des pics fins, avec peu de variation du fond continu entre le début et la fin du pic, ce qui n'est pas le cas pour les contributions Pu4f. Les fonds continus non linéaires tentent quant à eux de représenter les phénomènes physiques présents dans le fond continu. Le modèle utilisé dans ces analyses est un fond continu non linéaire appelé « Tougaard U2 » proposé dans le logiciel de traitement CasaXPS [93]. Ce fond continu prend en compte la probabilité qu'un électron perde de l'énergie et participe au fond continu. La Figure III-8 présente un spectre de la contribution Pu4f, avec le fond continu Tougaard U2 utilisé dans cette analyse.

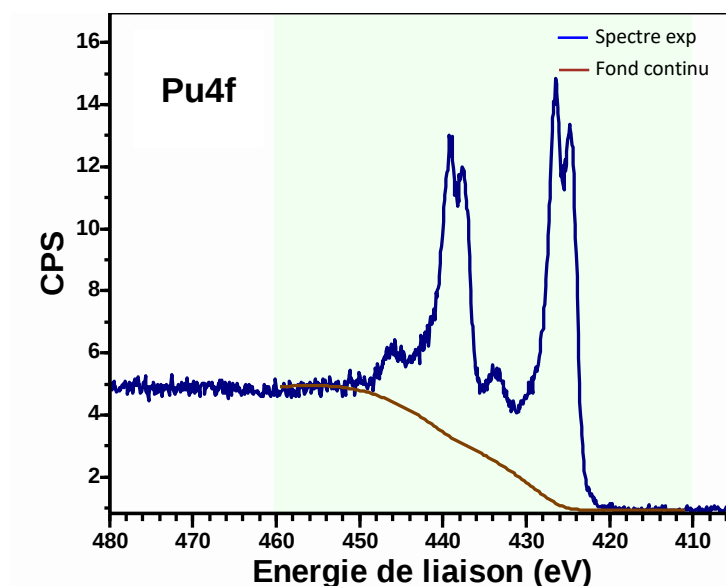


Figure III-8 : Spectre XPS au seuil Pu4f après 10 min d'exposition.

Après avoir modélisé le fond continu, il est possible de le soustraire à des spectres présentant uniquement les composantes  $\text{Pu}^0$ ,  $\text{Pu}^{\text{III}}$  et  $\text{Pu}^{\text{IV}}$  afin de disposer de composantes de référence. La composante de référence  $\text{Pu}^0$  a été caractérisée à partir d'une surface fraîchement nettoyée par érosion ionique d'argon. Cette composante est constituée d'un doublet de pics, à 422,3 et 435,3 eV respectivement pour les contributions  $\text{Pu}4f_{5/2}$  et  $\text{Pu}4f_{7/2}$  (Figure III-9a). La composante de référence  $\text{Pu}^{\text{III}}$  a été déterminée après 3 min d'exposition sous  $10^{-7}$  mbar d' $\text{O}_2$ . Cette composante est constituée d'un doublet de pics, à 424,8 et 437,6 eV respectivement pour les contributions  $\text{Pu}4f_{5/2}$  et  $\text{Pu}4f_{7/2}$ , ainsi que d'un pic satellite large et de faible intensité autour de 453 eV (Figure III-9b). La composante de référence  $\text{Pu}^{\text{IV}}$  a été déterminée à partir d'un échantillon oxydé à 150°C pendant 50 h sous 100 mbar d' $\text{O}_2$ . Il est à noter que cet échantillon a été oxydé hors de la chambre de préparation du spectromètre. Ainsi, avant analyse, un léger décapage ionique de la surface a été effectué. Cette composante est constituée d'un doublet de pics, à 426,5 et 439,2 eV respectivement pour les contributions  $\text{Pu}4f_{5/2}$  et  $\text{Pu}4f_{7/2}$ , ainsi que d'un doublet de satellites à 433,3 et 445,3 eV résultant d'effets multiélectroniques [39] (Figure III-9c).

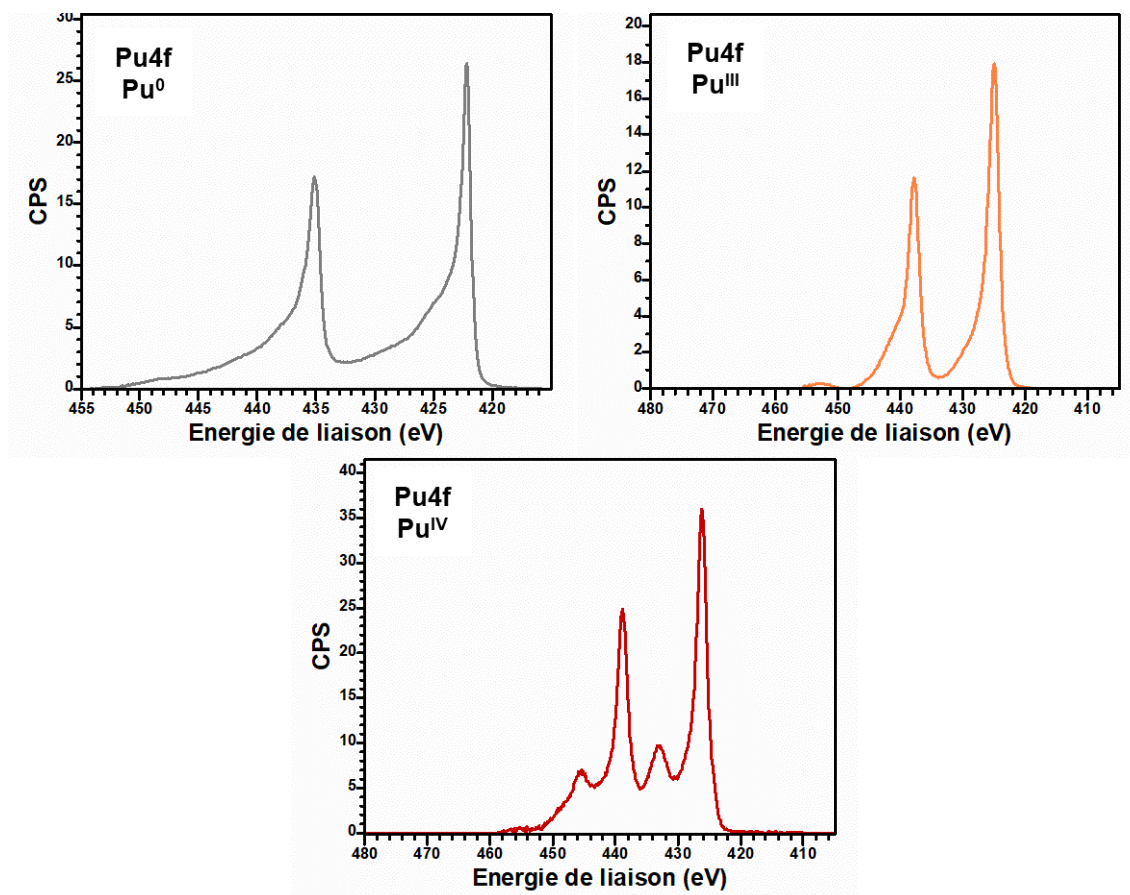


Figure III-9 : Pics de référence du niveau Pu4f pour les composantes  $\text{Pu}^0$ ,  $\text{Pu}^{\text{III}}$  et  $\text{Pu}^{\text{IV}}$ .

#### (b) Résultats

A l'aide de ces composantes de référence et du fond continu, il est possible de reconstruire un spectre XPS ajusté au spectre expérimental, ce qui permet de déterminer la contribution de chacune de ces composantes dans un spectre XPS enregistré sur un échantillon oxydé. Pour ce faire, l'intensité de chacune des composantes de référence est ajustée (Partie II. 4.) afin d'obtenir un spectre calculé semblable au spectre expérimental. La Figure III-10 montre le résultat d'un tel ajustement. Cet ajustement est effectué pour les spectres XPS enregistrés à chaque temps d'exposition, et permet d'évaluer l'intensité de chaque composante. Ensuite, l'utilisation de la méthode Thickogram permet de déterminer l'épaisseur de chaque couche (II. 4.). Il est alors possible de représenter les épaisseurs des oxydes  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  et  $\text{PuO}_2$  en fonction du temps d'exposition (Figure III-11).

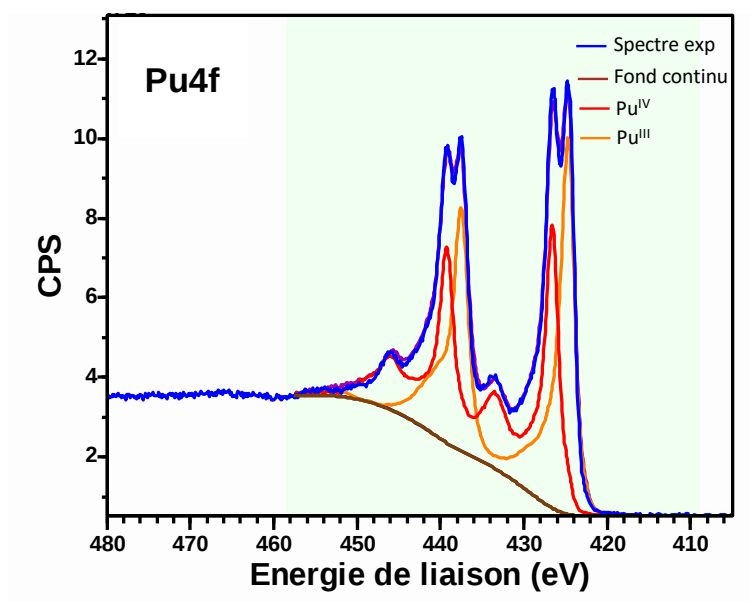


Figure III-10 : Spectre XPS au seuil Pu4f après 10 min d'exposition à  $5.10^{-7}$  mbar d' $O_2$  à température ambiante.

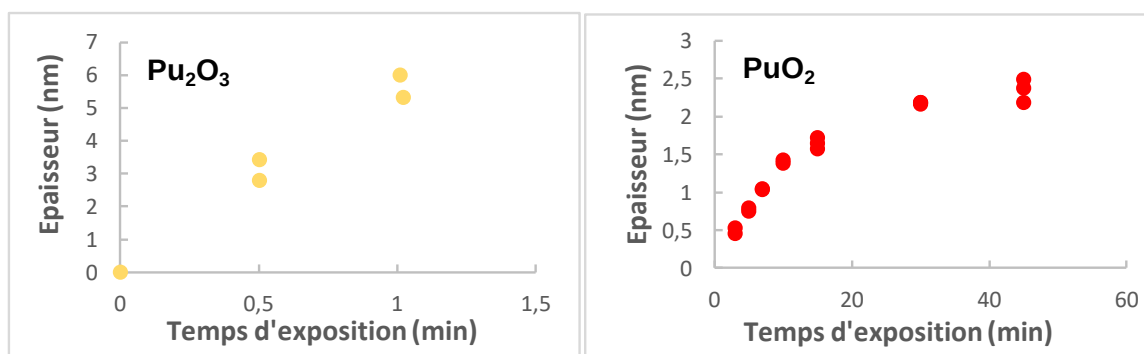


Figure III-11 : Evolution de l'épaisseur de  $Pu_2O_3$  et de  $PuO_2$  en fonction du temps d'exposition à  $5.10^{-7}$  mbar d' $O_2$  à température ambiante.

Une des conditions imposées par cette méthode pour déterminer l'épaisseur d'une couche est de détecter la couche sous-jacente. Ainsi, il n'est possible de déterminer l'épaisseur de  $Pu_2O_3$  que si la composante  $Pu^0$  du métal est détectable, et l'épaisseur de  $PuO_2$  que si la composante  $Pu^{III}$  du  $Pu_2O_3$  est visible. Très vite, la composante  $Pu^0$  n'est plus observée, limitant la détermination de l'épaisseur de  $Pu_2O_3$  à des temps d'exposition inférieurs à 3 min. En revanche, la composante  $Pu^{III}$  reste détectable jusqu'à 45 min d'exposition, permettant une meilleure caractérisation de l'évolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde  $PuO_2$  en fonction du temps.

### (c) Analyse cinétique

Que ce soit à l'aide de la méthode QUASES ou de la méthode Thickogram, les épaisseurs de  $Pu_2O_3$  deviennent trop grandes à partir de 3 min d'exposition à  $5.10^{-7}$  mbar d' $O_2$  pour être déterminées. Le faible nombre de points ne permet pas de caractériser une cinétique pour la croissance aux premiers instants de la couche de  $Pu_2O_3$ . En revanche, les analyses ont permis de déterminer l'épaisseur de la couche de  $PuO_2$  sur toute la gamme de temps d'exposition, et ces épaisseurs sont rapportées en Figure III-12.

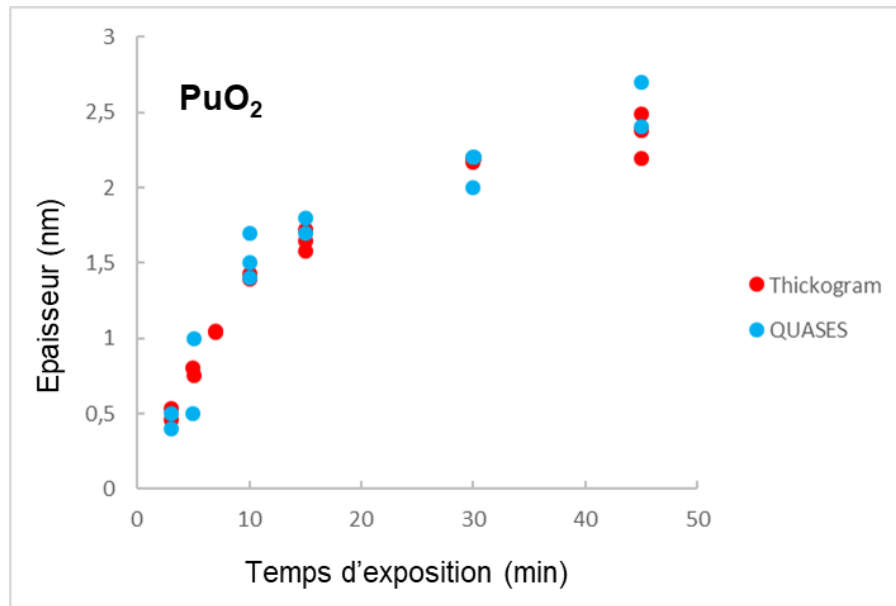


Figure III-12 : Evolution de l'épaisseur de  $\text{PuO}_2$  en fonction du temps d'exposition à  $5 \cdot 10^{-7}$  mbar d' $\text{O}_2$  à température ambiante, déterminée par les analyses QUASES et Thickogram.

La croissance de la couche de  $\text{PuO}_2$  suit un régime cinétique parabolique, ce qui est confirmé lorsque l'on représente l'épaisseur de  $\text{PuO}_2$  en fonction de la racine carrée du temps, comme montré en Figure III-13. Il est alors possible de déterminer une constante de croissance parabolique du  $\text{PuO}_2$  lors des premiers instants d'exposition à température ambiante sous  $5 \cdot 10^{-7}$  mbar d' $\text{O}_2$ . Cette constante parabolique est  $k_{p\text{PuO}_2} = 8,25 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

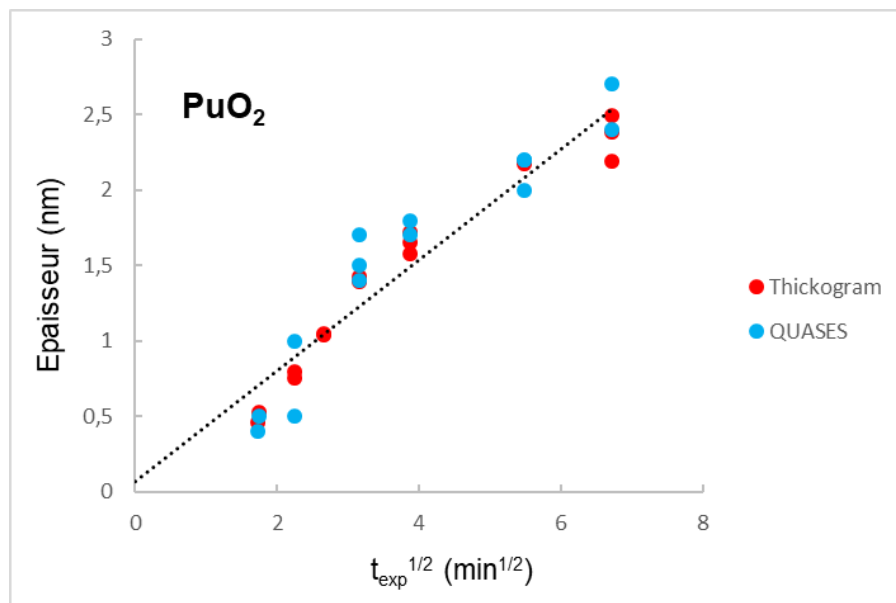


Figure III-13 : Evolution de l'épaisseur de  $\text{PuO}_2$  en fonction de la racine carrée du temps d'exposition à  $5 \cdot 10^{-7}$  mbar d' $\text{O}_2$  à température ambiante, déterminée par les analyses QUASES et Thickogram.

### III. 3 Constitution de la couche d'oxyde

Si les analyses XPS précédentes ont bien révélé que la couche d'oxyde est constituée d'un empilement de couches uniformes dès les premiers instants d'oxydation et que la couche de  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  se trouve sous la couche de  $\text{PuO}_2$ , elles n'ont cependant pas permis de faire la distinction entre les phases  $\alpha$ - et  $\beta$ - $\text{Pu}_2\text{O}_3$ . Si des hypothèses peuvent être émises concernant les différentes morphologies envisagées, une étude de l'arrangement de la couche d'oxyde constituée a été nécessaire afin de les préciser. Pour cela, des études complémentaires ont été réalisées par DRX à faible angle d'incidence, par spectroscopie Raman (microscopie confocale) et par observation MEB de coupes transverses obtenues par FIB.

#### III. 3. 1 Présentation des différentes morphologies potentielles

En se basant sur le diagramme de phase binaire Pu-O de Guéneau et al. [6], l'arrangement de la couche d'oxyde est attendu sous forme de l'empilement suivant : une couche de  $\text{PuO}_2$  en surface, puis une couche de  $\alpha$ - $\text{Pu}_2\text{O}_3$ , et enfin une couche de  $\beta$ - $\text{Pu}_2\text{O}_3$ . La phase cristalline du Pu pur à la température étudiée se trouverait entre le Pu  $\delta$  et la couche de  $\beta$ - $\text{Pu}_2\text{O}_3$ . Cet arrangement sera dit « d'empilement » (Figure III-14).

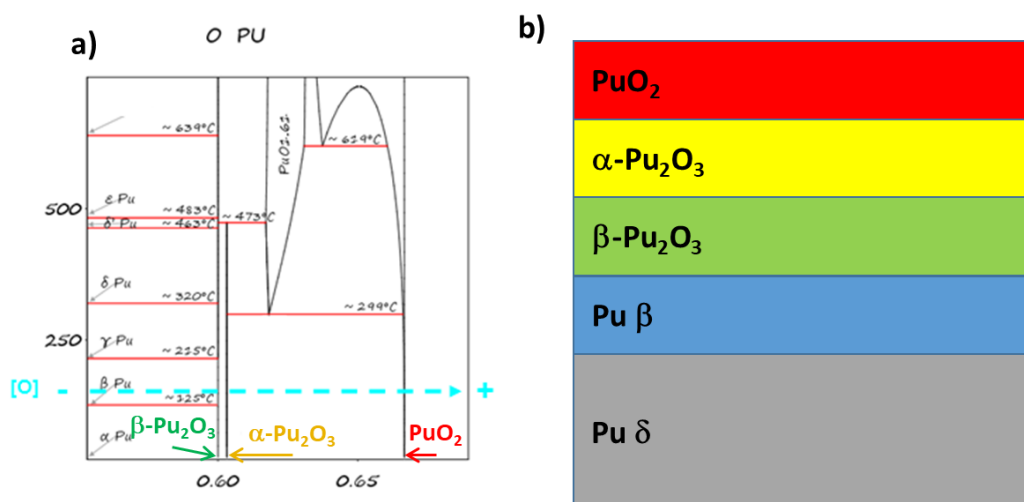


Figure III-14 : a) Diagramme de phase Pu-O d'après Guéneau et al. [6], présenté pour une proportion d'oxygène comprise entre 0,55 et 0,7. b) Schéma de la morphologie de la couche d'oxyde « d'empilement ».

Cependant, Haschke et al. [29] ont proposé un autre diagramme (Figure III-15a), qui suppose que  $\alpha$ - $\text{Pu}_2\text{O}_3$  n'est qu'une forme métastable du  $\beta$ - $\text{Pu}_2\text{O}_3$ . Ce diagramme ne permet plus d'utiliser la légère sur-stœchiométrie du  $\alpha$ - $\text{Pu}_2\text{O}_3$  (c-à-d  $\text{PuO}_{1,52}$ ) par rapport au  $\beta$ - $\text{Pu}_2\text{O}_3$  pour justifier que la phase  $\alpha$ - $\text{Pu}_2\text{O}_3$  se positionne entre  $\text{PuO}_2$  et  $\beta$ - $\text{Pu}_2\text{O}_3$ . Il devient ainsi possible que les deux oxydes  $\alpha$  et  $\beta$ - $\text{Pu}_2\text{O}_3$  soient présents mélangés dans une seule couche comprise entre  $\text{PuO}_2$  et le métal comme montré Figure III-15b. Cet arrangement sera dit « de mélange ».

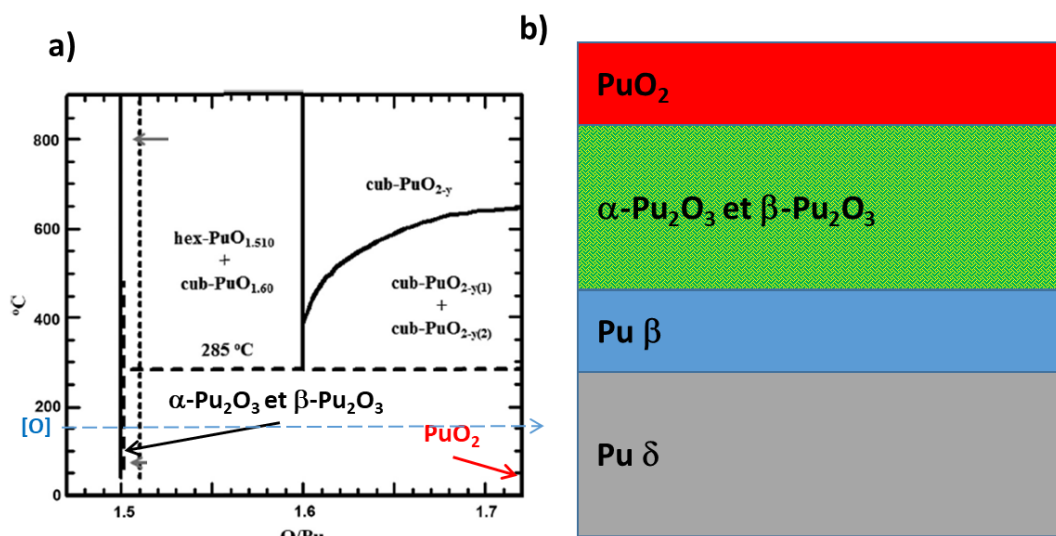


Figure III-15 : a) Diagramme de phase Pu-O d'après Haschke et al. [29], présenté pour une proportion d'oxygène comprise entre 0,55 et 0,7. b) Schéma de la morphologie de la couche d'oxyde « de mélange ».

### III. 3. 2 Caractérisation expérimentale de la morphologie de la couche d'oxyde

#### III. 3. 2. 1 Etude par DRX à faible angle d'incidence

Les analyses en DRX en incidence fixe à faible angle d'incidence permettent de sonder le matériau à différentes profondeurs en fonction de l'angle d'incidence du faisceau. Pour cette étude, un échantillon oxydé pendant 80 h à 150°C sous 100 mbar d' $\text{O}_2$  a été caractérisé. Les diffractogrammes enregistrés avec des angles d'incidence  $\omega=1^\circ$  et  $2^\circ$ , et  $\omega=3^\circ$ ,  $4^\circ$  et  $5^\circ$  sont présentés respectivement sur les figures III-6 et III-17.

Pour  $\omega=1^\circ$ , le pic de diffraction situé à  $2\theta=21,8^\circ$  correspond à l'oxyde  $\text{PuO}_2$ . Le massif entre  $2\theta=23^\circ$  et  $25,5^\circ$  pourrait correspondre aux phases  $\beta\text{-Pu}_2\text{O}_3$  et  $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$ . A partir de  $\omega=2^\circ$ , l'intensité du pic de diffraction situé à  $2\theta=21,8^\circ$  correspondant au  $\text{PuO}_2$  a diminué, tandis que l'intensité du pic de diffraction à  $2\theta=21,4^\circ$  a augmenté, indiquant la présence de la phase  $\alpha$  du  $\text{Pu}_2\text{O}_3$ . De plus, un pic de diffraction correspondant à la phase  $\beta\text{-Pu}_2\text{O}_3$  est maintenant bien visible à  $2\theta=23,5^\circ$ . A partir de  $\omega=2^\circ$ , les deux structures polymorphiques de l'oxyde  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  sont donc bien visibles. Pour  $\omega=1^\circ$  et  $2^\circ$ , un pic de diffraction est également visible à  $2\theta=24,2^\circ$ . Ce pic de diffraction correspond au porte échantillon. Pour des angles d'incidence plus élevés, les pics de diffraction sont plus résolus et la concomitance de la présence des phases  $\beta$  et  $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$  devient indiscutable. A partir de  $\omega=4^\circ$ , les pics de diffraction du  $\text{Pu } \delta$  à  $2\theta=25,5^\circ$  et  $29,6^\circ$  apparaissent. On peut également observer l'émergence de la phase  $\text{Pu } \beta$ , sa présence étant révélée par l'apparition de pics à  $2\theta=26^\circ$  et  $27,7^\circ$ , qui croissent avec l'augmentation de l'angle d'incidence.

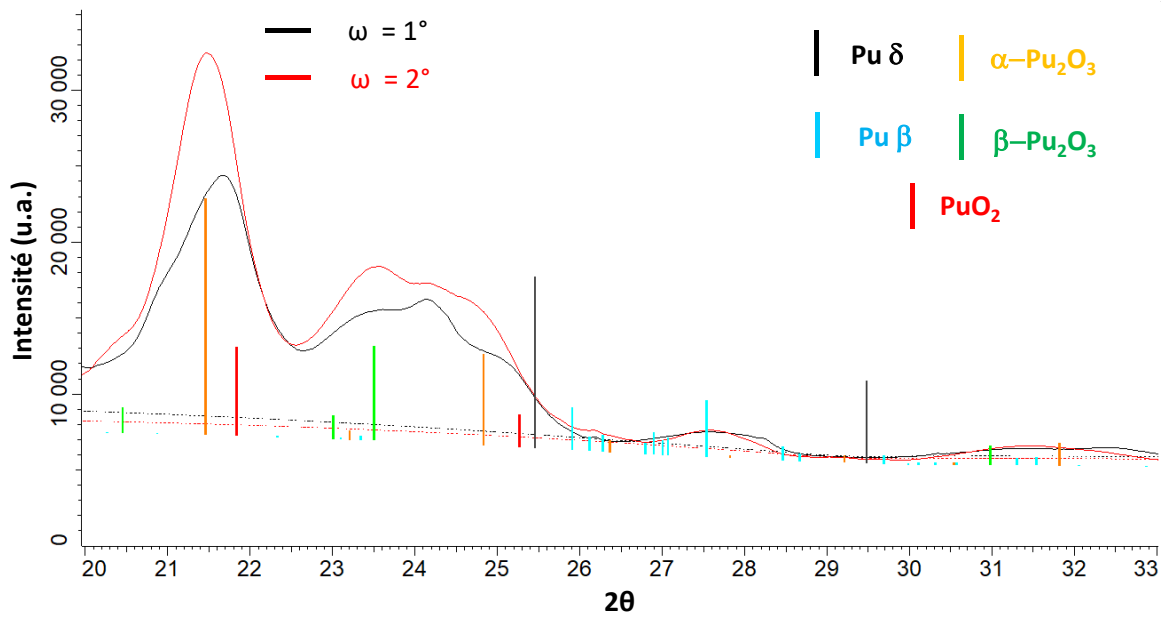


Figure III-16 : Diffractogrammes des rayons X obtenus à faible angle d'incidence  $\omega=1^\circ$  et  $2^\circ$  d'un échantillon oxydé 80 h à  $150^\circ\text{C}$  sous 100 mbar d' $\text{O}_2$ .

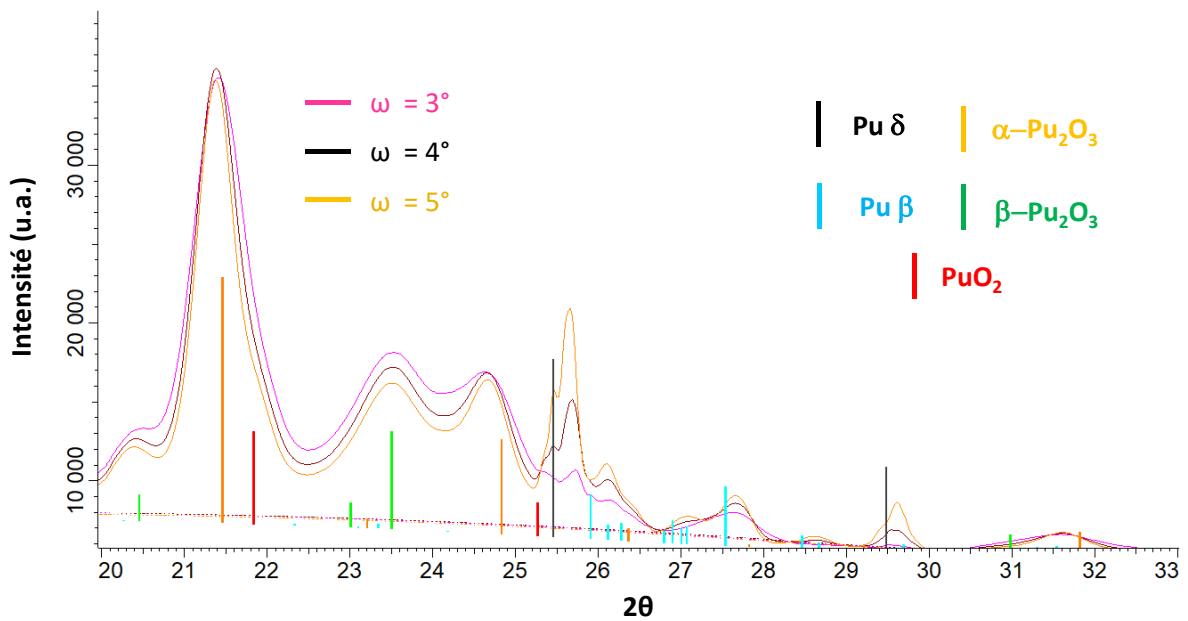


Figure III-17 : Diffractogrammes des rayons X obtenus à faible angle d'incidence  $\omega=3^\circ$ ,  $4^\circ$  et  $5^\circ$  d'un échantillon oxydé 80 h à  $150^\circ\text{C}$  sous 100 mbar d' $\text{O}_2$ .

### III. 3. 2. 2 Etude par spectroscopie Raman

Contrairement à la DRX, la spectroscopie Raman en microscopie confocale a permis une étude spatialement localisée de la nature des oxydes présents. En effet, la section du laser interagissant en incidence normale avec la surface de l'échantillon est de l'ordre de  $1\ \mu\text{m}^2$ .

Expérimentalement, le spectre Raman du  $\text{PuO}_2$  est bien identifié [112, 113]. Il présente notamment une bande  $T_{2g}$  intense vers  $478 \text{ cm}^{-1}$  (Figure III-18). Cette bande de vibration correspond à l'élongation tridimensionnelle de la cage d'oxygène. Concernant le spectre Raman du  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  aucune donnée n'est disponible dans la littérature que ce soient pour les phases  $\alpha$  ou  $\beta$ . Il n'y a donc pas de spectres de référence permettant une identification précise de ces phases sur les spectres expérimentaux.

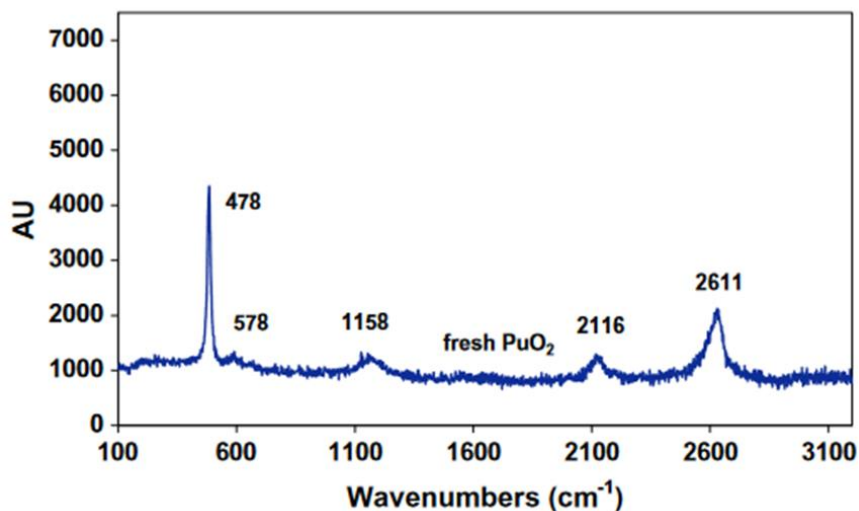


Figure III-18 : Spectre Raman du  $\text{PuO}_2$  [114].

Pour cette étude, trois échantillons ont été oxydés dans les mêmes conditions, soit  $150^\circ\text{C}$  sous 100 mbar d' $\text{O}_2$ , avec des temps d'exposition différents. Les temps d'oxydation ont été choisis afin de minimiser l'épaisseur de  $\text{PuO}_2$  et de maximiser les épaisseurs de  $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$  et  $\beta\text{-Pu}_2\text{O}_3$ . Les épaisseurs approximatives des couches d'oxydes, calculées par méthode Rietveld dans le cadre d'un modèle par empilement comme dans les travaux de Ravat et al. [47], sont fournies dans le Tableau III-1.

| Epaisseurs (nm)      | $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$ | $\beta\text{-Pu}_2\text{O}_3$ | $\text{PuO}_2$ |
|----------------------|--------------------------------|-------------------------------|----------------|
| Echantillon 1 (26 h) | 350                            | 100                           | 50             |
| Echantillon 2 (55 h) | 600                            | 400                           | 150            |
| Echantillon 3 (66 h) | 600                            | 200                           | 130            |

Tableau III-1 : Epaisseur des couches d'oxydes des différents échantillons analysés par spectroscopie Raman.

De nombreuses difficultés expérimentales sont apparues lors de cette étude, en particulier pour l'étude du  $\text{Pu}_2\text{O}_3$ . Tout d'abord, le signal du  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  est très faible par rapport au bruit. La Figure III-19 montre les trois morphologies différentes de spectres observées au cours de la campagne d'analyse sur les différents points des échantillons à différentes profondeurs. La première morphologie correspond aux spectres indiquant la présence de  $\text{PuO}_2$  (typiquement en surface de l'échantillon). La  $T_{2g}$  du  $\text{PuO}_2$  y est bien visible. La seconde morphologie facilement identifiable est celle du métal. En effet, les liaisons métalliques ne présentent pas de signal Raman. Le spectre ne présente donc que du bruit, et une intensité très faible. La troisième morphologie observée a été attribuée par élimination au  $\text{Pu}_2\text{O}_3$ . Sur ces spectres, quelques pics apparaissent, mais ressortent très peu par rapport au bruit de fond, contrairement à la bande  $T_{2g}$  du  $\text{PuO}_2$ . Pour améliorer le rapport signal/bruit, les solutions classiques sont soit d'augmenter le temps de comptage, soit d'augmenter la puissance du laser. Augmenter le temps de comptage n'a pas eu d'effet suffisant, le signal du  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  restant très bruité. Augmenter la puissance du laser a entraîné une oxydation du  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  en  $\text{PuO}_2$ , ce qui s'est traduit par l'émergence du pic  $T_{2g}$  à  $478 \text{ cm}^{-1}$  préalablement absent.

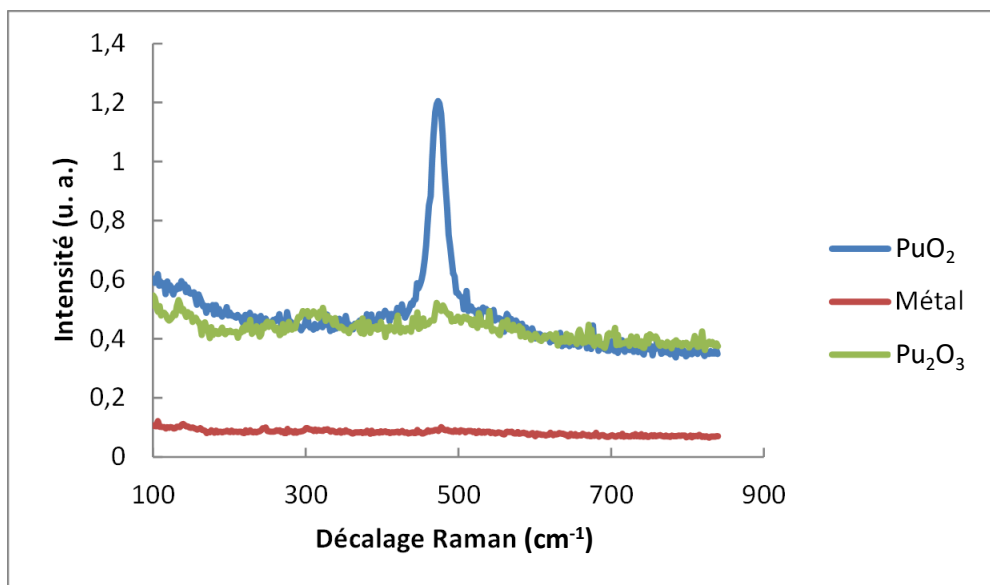


Figure III-19 : Comparaison des spectres Raman de zones contenant du  $\text{PuO}_2$  et du  $\text{Pu}_2\text{O}_3$ .

Une autre difficulté rencontrée a été l'estimation de la profondeur d'analyse par utilisation du microscope confocal. L'objectif initial était d'analyser la couche d'oxyde à différentes profondeurs, afin de caractériser une éventuelle évolution du signal lors du passage dans les différentes phases d'oxydes (potentiellement du  $\text{PuO}_2$  au  $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$  ou  $\beta\text{-Pu}_2\text{O}_3$ ). Pour ce faire, ces analyses nécessitent l'utilisation de l'autofocus du spectromètre, dont la précision a été altérée par la trop forte rugosité de surface des échantillons. Pour exemple, certains spectres ont révélé la présence d'oxyde à 5  $\mu\text{m}$  de profondeur, bien au-delà de ce qui est possible pour des temps d'oxydation aussi courts (cf Tableau III-1).

Etant donné que ces nombreuses contraintes expérimentales ne permettaient directement ni l'identification des phases  $\alpha$  ou  $\beta\text{-Pu}_2\text{O}_3$ , ni une estimation de la profondeur d'analyse, une analyse de type CLS (Classical Least Square, méthode des moindres carrés) a été menée à l'aide de l'approche MCR (Multivariate Curve Resolution) afin d'essayer de déterminer les composantes des différentes phases. Cette approche est un outil d'analyse qui permet de détecter les corrélations entre les différentes bandes de façon mathématique. Elle est habituellement utilisée pour des cartographies, ce qui implique que tous les spectres sont enregistrés dans les mêmes conditions d'acquisition. Pour cette étude, les spectres les plus intéressants, au nombre de 36, ont été sélectionnés. Cette sélection contient des spectres montrant du  $\text{PuO}_2$ , et les spectres les moins bruités montrant potentiellement du  $\text{Pu}_2\text{O}_3$ . La première étape a consisté à nettoyer les spectres. En effet, la plupart des spectres présentent des pics intenses et très fins, appelés « spikes ». Ces « spikes » correspondent à des rayonnements cosmiques (ondes électromagnétiques de forte intensité). Ils ont donc été supprimés (Figure III-20).

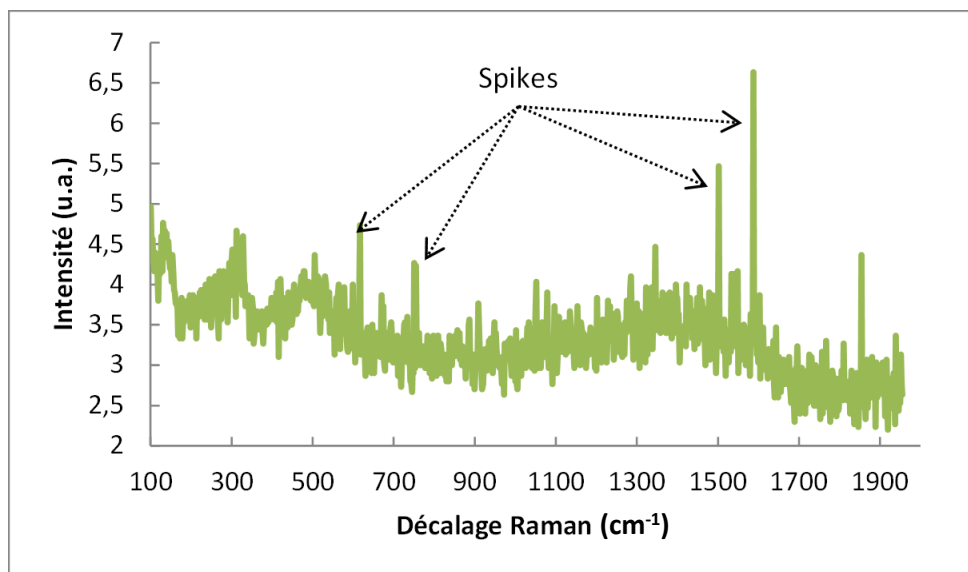


Figure III-20 : Spectre Raman enregistré sur l'échantillon oxydé 55 h à 150°C sous 100 mbar d'O<sub>2</sub>, avant traitement des données.

Au-delà de 900 cm<sup>-1</sup> s'étend une large bande liée à la présence de carbone et aux dérivés carbonés. Cette bande, qui correspond à du carbone de pollution présent en surface, est plus intense que le signal du Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et empêche son analyse. Les spectres ont donc ensuite été tronqués à partir de 840 cm<sup>-1</sup> (Figure III-21).

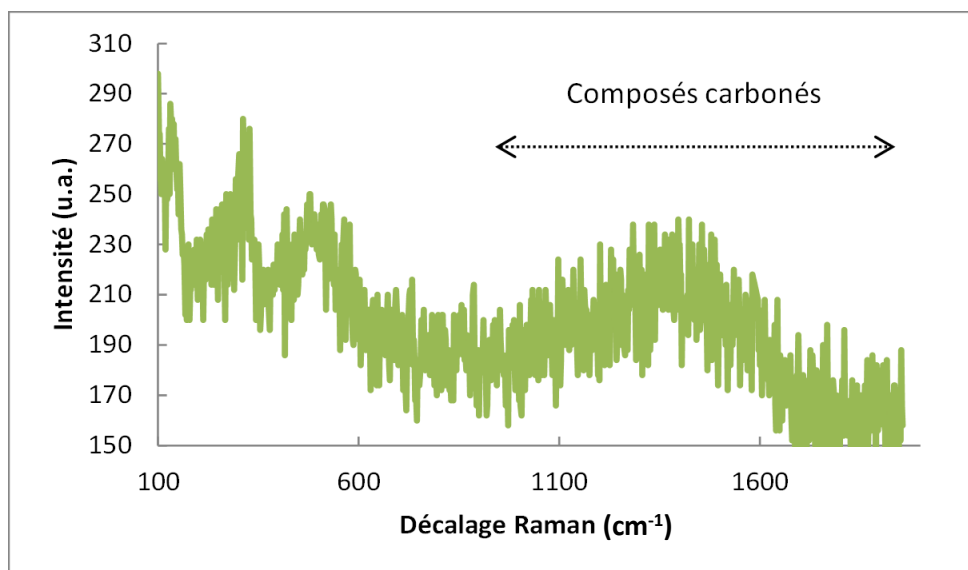


Figure III-21 : Spectre Raman enregistré sur l'échantillon oxydé 55 h à 150°C sous 100 mbar d'O<sub>2</sub>, après suppression des « spikes ».

Enfin, afin de se placer dans des conditions semblables à une cartographie, les spectres ont été normalisés par la puissance du laser et le temps d'acquisition, de façon à obtenir des spectres cohérents. La Figure III-22 montre un spectre ainsi obtenu.

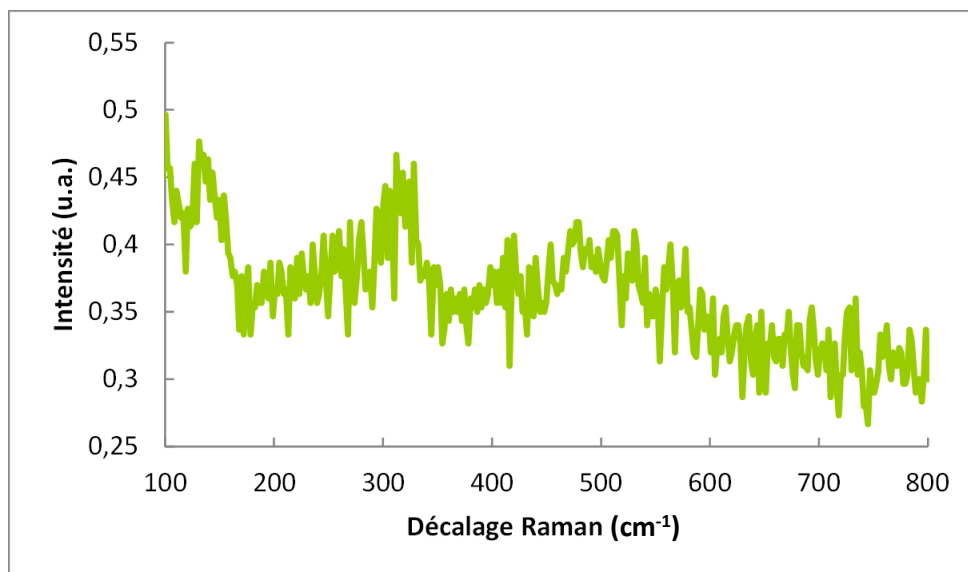


Figure III-22 : Spectre Raman enregistré sur l'échantillon oxydé 55 h à 150°C sous 100 mbar d'O<sub>2</sub>, après suppression des « spikes », troncature des composantes des composés carbonés, et normalisation.

L'analyse menée à l'aide de l'approche MCR a été effectuée en cherchant 3, 4 et 5 composantes, mais il s'est avéré qu'au-delà de 3 composantes, les suivantes ne représentaient que du bruit de fond. Les trois composantes obtenues sont présentées Figure III-23. La première composante, qui définit 59% de la variance des spectres, présente une unique bande à 475 cm<sup>-1</sup>. Il s'agit donc de la composante PuO<sub>2</sub>. La deuxième composante, qui représente 21% de la variance des spectres, ne présente aucune bande notable. Il s'agit donc du bruit de fond. Enfin, la dernière composante, qui représente 19% de la variance, présente deux bandes à 101 et 141 cm<sup>-1</sup>, ainsi qu'une bande large centrée autour de 311 cm<sup>-1</sup>. Par déduction, cette composante correspondrait au Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Cependant, cette composante est la seule qui peut correspondre au Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ce qui signifie qu'il n'est pas possible de distinguer les phases  $\alpha$  et  $\beta$  du Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ces trois composantes permettant de représenter 99% des spectres, il n'y a donc pas d'autres composantes possibles.

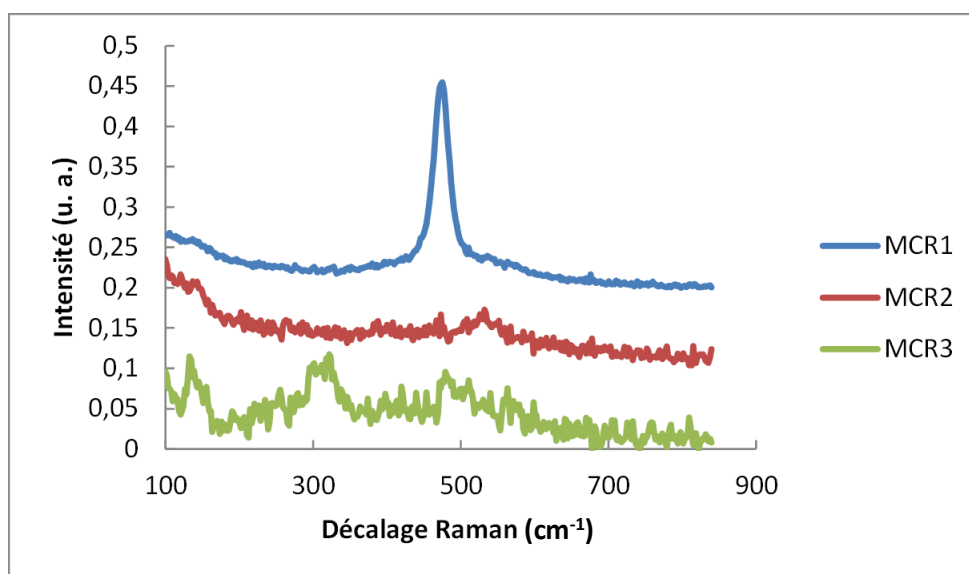


Figure III-23 : 3 composantes MCR obtenues à partir des 36 spectres d'intérêt.

*III. 3. 2. 3 Observations MEB en coupe transverse de la couche d'oxyde préparée par découpe FIB*

La couche d'oxyde du plutonium étant très fragile, les nombreux essais de préparation d'une coupe transverse de la couche d'oxyde par polissage mécanique se sont révélés peu fructueux. La Figure III-24 présente la meilleure image MEB obtenue à la suite de l'application de cette méthode de préparation. Ainsi, si l'épaisseur de la couche totale d'oxyde peut être estimée à partir de ce cliché (entre 2 et 3  $\mu\text{m}$ ), l'endommagement est tel qu'il est impossible d'en tirer des informations sur la microstructure.

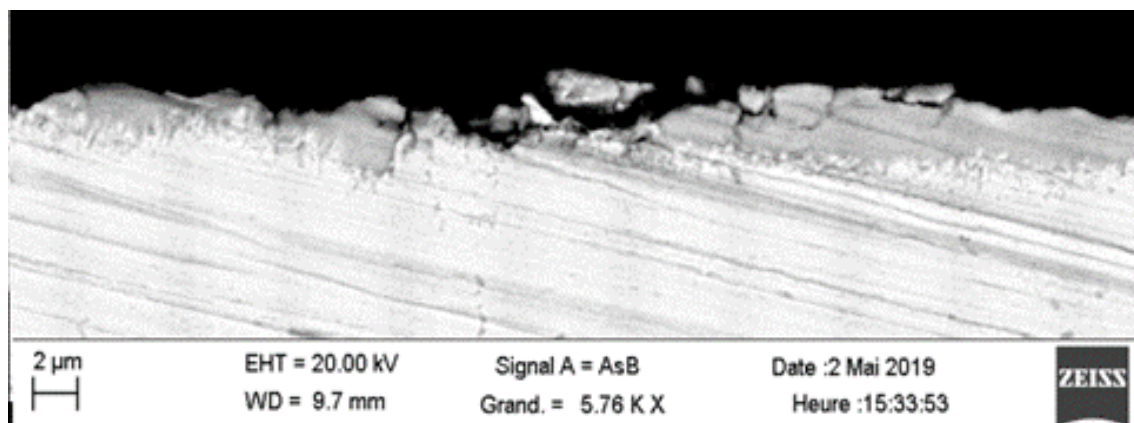


Figure III-24 : Coupe transverse d'un échantillon oxydé 70 h à 150°C sous 100 mbar d'O<sub>2</sub>, obtenue par polissage mécanique.

Le seul moyen de préparer une coupe transverse de la couche d'oxyde sans l'altérer a été de réaliser, grâce à un faisceau d'ions focalisés (FIB), la découpe d'un mur avec une zone de décaissement pour faciliter son observation.

Trois échantillons ont été préparés pour cette étude. Après polissage mécanique jusqu'à une poudre diamantée  $\frac{1}{4}$   $\mu\text{m}$ , les échantillons ont été partiellement recouverts de particules d'alumine afin de disposer de marqueurs inertes de la surface initiale de l'échantillon. Pour réaliser ce dépôt, une poudre d'alumine de granulométrie 100 nm a été mise en suspension dans de l'éthanol. Cette suspension a ensuite été projetée sur l'échantillon à l'aide d'un spray, de façon à ne recouvrir que partiellement la surface. Les échantillons ont été ensuite oxydés à 150°C sous 100 mbar d'O<sub>2</sub> pour des durées de 120, 192 et 504 h.

Les états de surface des échantillons sont présentés sur les clichés MEB de la Figure III-25. Les zones apparaissant en clair correspondent aux régions avec le dépôt d'alumine. Au bord de ces zones claires se trouvent des zones plus foncées contenant de nombreuses particules d'alumine qui se sont agglomérées lors de l'évaporation de l'éthanol. Les zones en gris foncé ne contiennent pas de dépôt d'alumine.

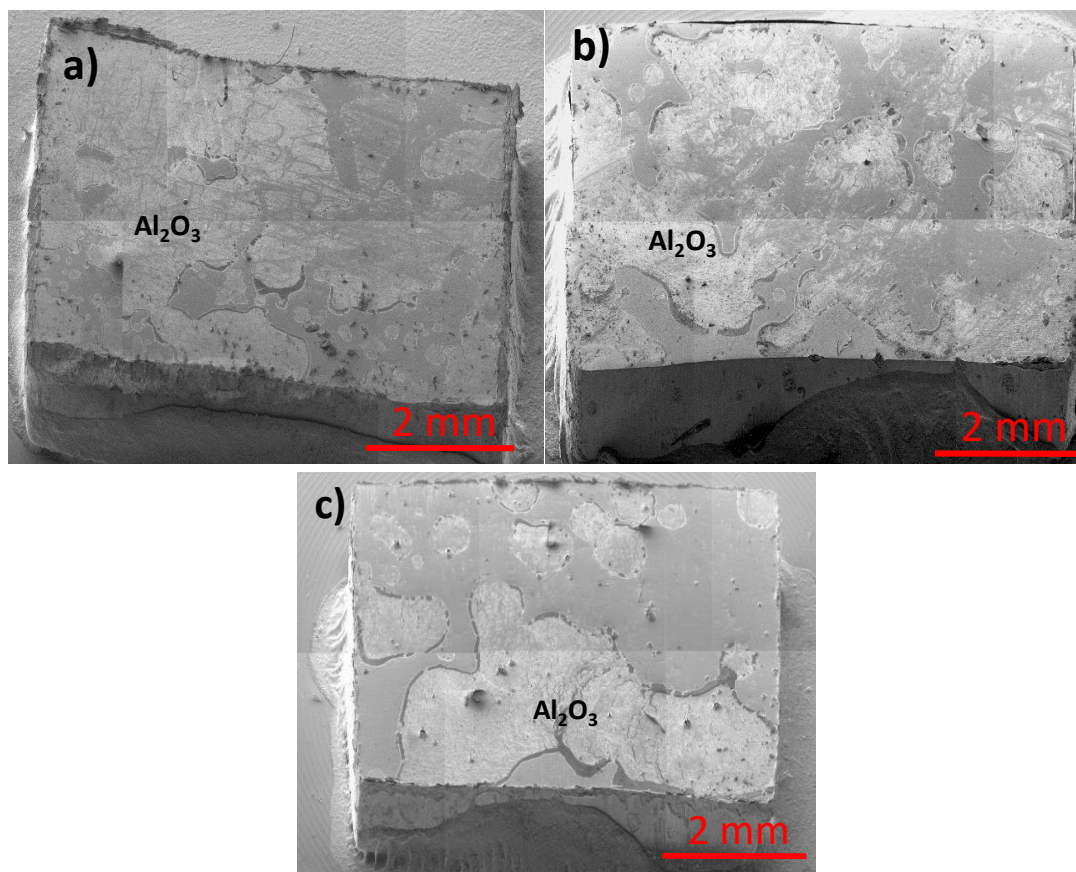
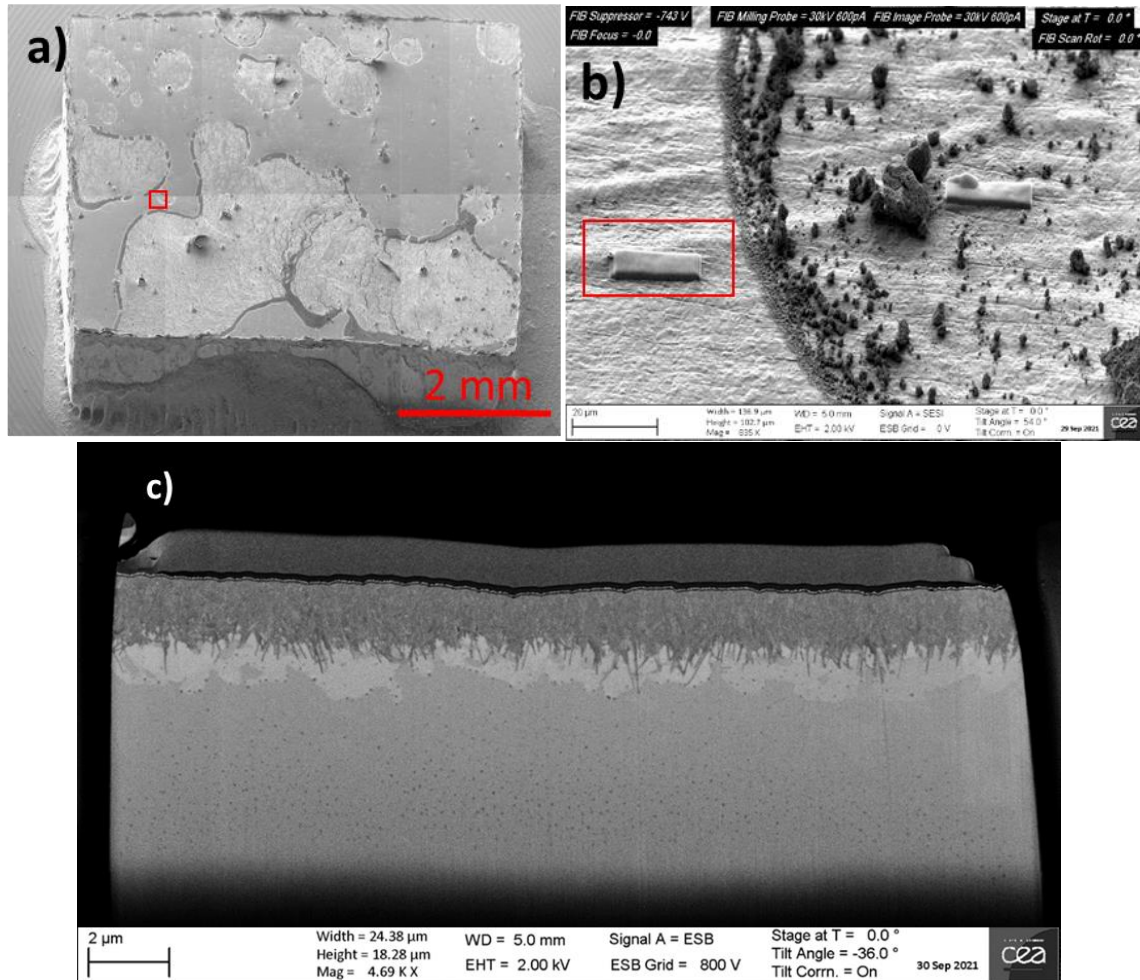


Figure III-25 : Surfaces des échantillons après dépôt d'alumine et oxydation à 150°C sous 100 mbar d'O<sub>2</sub> a) pendant 120 h b) pendant 192 h et c) pendant 504 h.

#### (a) Caractérisation de la microstructure

Afin de caractériser la microstructure de la couche d'oxyde, l'érosion a été effectuée dans une zone sans alumine de l'échantillon oxydé pendant 504 h (figures 26 a et b). La couche d'oxyde, observée sur la Figure III-26c, recouvre la totalité de la surface, et présente une épaisseur moyenne de 2 à 3  $\mu\text{m}$ . Plusieurs phases distinctes sont visibles sur ce mur. Les trois couches à la surface de l'échantillon, en gris foncé, noir, et blanc, correspondent aux différents dépôts effectués afin de protéger la couche d'oxyde : soit une couche de platine déposée sous FIB, une autre couche de platine déposée sous faisceau d'électrons (EBID) et une couche d'or qui a été déposée pour améliorer la conductivité de surface et éviter l'accumulation de charge. En dessous, se trouve une phase sombre, d'épaisseur moyenne de 1,6  $\mu\text{m}$ . Cette phase sombre n'est pas homogène, et semble être composée d'aiguilles, de largeur environ 50 nm, et longueur au moins 500 nm. Ces aiguilles pénètrent dans une phase claire, qui n'est pas continue et présente une épaisseur moyenne de 500 nm. En dessous de cette phase claire se trouve le substrat. De nombreuses inclusions sont également visibles. Les premières se trouvent à l'interface entre la zone claire et le substrat, et présentent un diamètre moyen de 100 nm. Le substrat présente ensuite une zone appauvrie en inclusions, épaisse d'environ 3  $\mu\text{m}$ , dans laquelle les inclusions sont peu nombreuses et présentent un diamètre moyen de 50 nm. Enfin, passée cette zone appauvrie, les inclusions présentes dans le substrat ont un diamètre de 100 nm. La Figure III-26d montre un agrandissement de la zone étudiée, annoté des différentes phases présentées.

Deux couches sont observées au sein de la couche d'oxyde, sachant que quatre phases sont attendues d'après la DRX ( $\text{PuO}_2$ ,  $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$ ,  $\beta\text{-Pu}_2\text{O}_3$  et  $\beta\text{ Pu}$ ). En l'état, il n'est pas possible de savoir comment chacune de ces phases se situe dans les différentes couches. De plus, il n'a pas été possible de réaliser des analyses élémentaires par EDS afin de doser l'oxygène au sein des différentes couches. En effet, les radiations du plutonium endommagent fortement le capteur EDS. Pour les protéger, une fenêtre en béryllium est installée devant le capteur ce qui a pour inconvénient d'empêcher la détection les éléments légers. L'oxygène n'est donc pas observable.



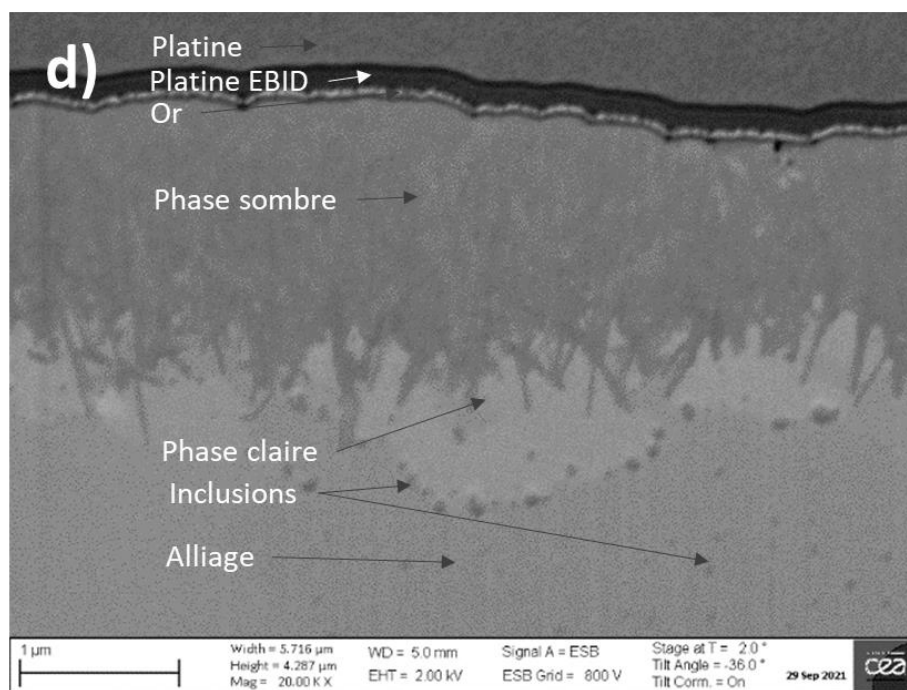


Figure III-26 : Images MEB de : a) Surface de l'échantillon oxydé 504 h à 150°C sous 100 mbar d'O<sub>2</sub>. b) Zone étudiée avant micro-usinage. c) Vue en coupe transverse de la couche d'oxydes et du substrat. d) Agrandissement de la couche d'oxyde.

(b) Comportement de la couche d'oxyde au niveau d'un joint de grain

L'observation de la couche d'oxyde a également été réalisée à proximité d'un joint de grain du substrat métallique dans le cas de l'échantillon oxydé pendant 192 h à 150°C sous 100 mbar d'O<sub>2</sub>. Au niveau du joint de grain du métal, la microstructure de la couche d'oxydes et l'épaisseur de la couche sombre est la même que celle observée précédemment au niveau du grain (Figure III-27c). En revanche, la phase claire s'est propagée le long du joint de grain, jusqu'à au moins 8 µm de profondeur, profondeur maximale à laquelle le joint de grain est observable (Figure III-27f). Ce comportement n'est pas observé le long d'un autre joint de grain non débouchant (figures 27 c et d). De plus, les inclusions observées précédemment sont également présentes, à l'interface entre la phase claire et le substrat, y compris le long du joint de grain, et en insertion dans le substrat (Figure III-27e).

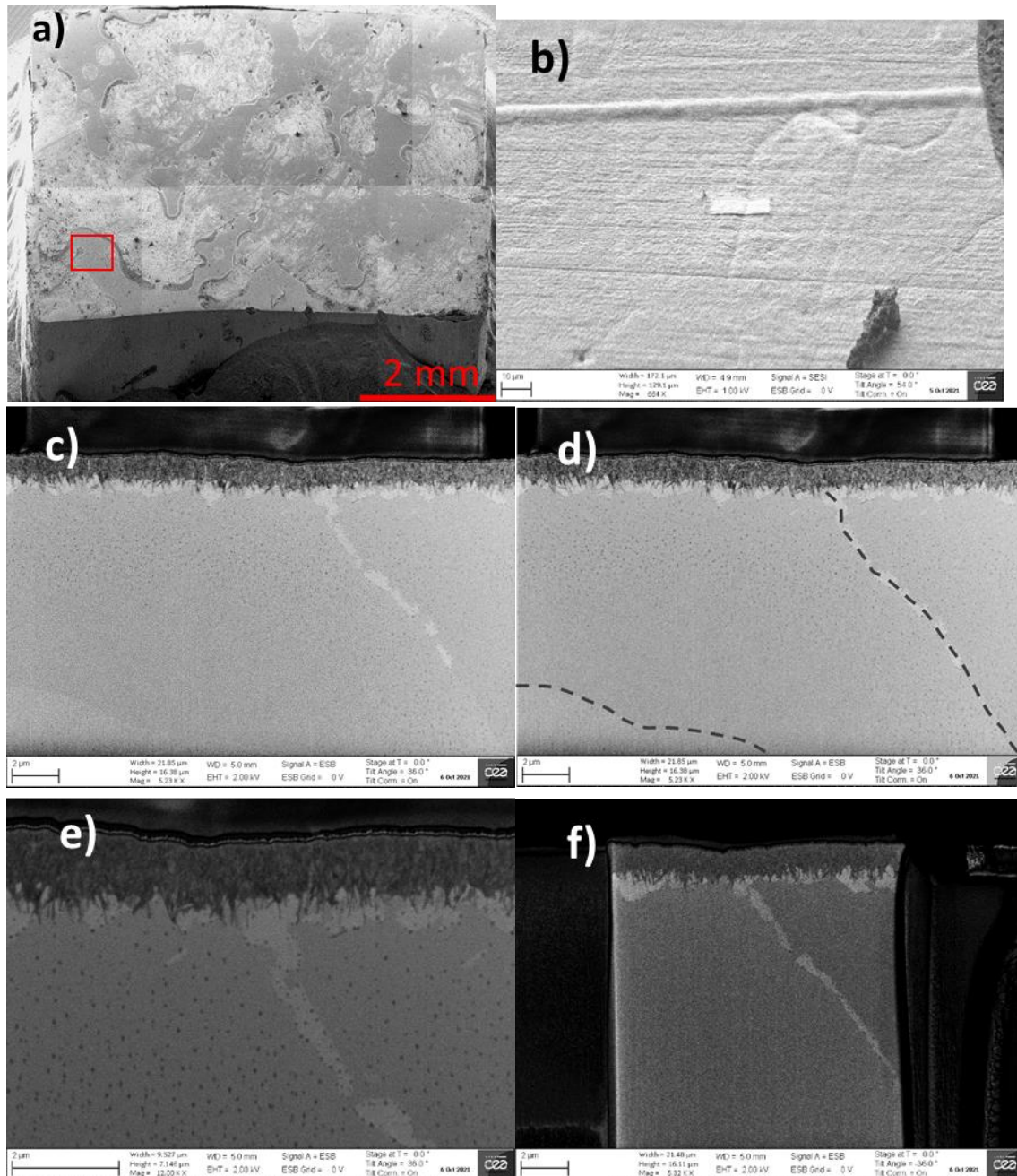


Figure III-27 : Observations autour d'un joint de grain. a) surface de l'échantillon, b) mur observé après érosion, c) mur observé après érosion, avec indication des joints de grain, d) Joint de grain à fort grandissement, e) observation à faible grandissement du mur permettant l'observation du joint de grain plus profondément.

#### (c) Bilan sur la morphologie de la couche d'oxydes

A partir des différentes observations au MEB FIB, deux configurations peuvent être envisagées. Ainsi, dans une première configuration, la phase sombre formant des aiguilles pourrait être attribuée à un mélange des phases  $\alpha$ -Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et  $\beta$ -Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, et la phase claire serait constituée du Pu en phase  $\beta$ . Dans la deuxième proposition, la phase sombre serait cette fois-ci uniquement composée de  $\alpha$ -Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et la phase claire de  $\beta$ -Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Cette seconde hypothèse implique que le Pu  $\beta$

serait indiscernable de l'alliage en phase  $\delta$ . Notons qu'une très fine couche de  $\text{PuO}_2$  est bien présente en extrême surface, mais qu'elle semble trop fine pour être observable par MEB.

Plusieurs éléments sont favorables à un arrangement des phases selon la première proposition. En effet, tout d'abord, les densités des phases  $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$  ( $10,4 \text{ g.cm}^{-3}$ ) et  $\beta\text{-Pu}_2\text{O}_3$  ( $11,5 \text{ g.cm}^{-3}$ ) sont plus faibles que celles des phases  $\delta$  ( $15,9 \text{ g.cm}^{-3}$ ) de l'alliage et  $\beta$  du Pu pur ( $17,71 \text{ g.cm}^{-3}$ ). Il est également possible que cette phase  $\beta$  se soit partiellement transformée en phase  $\alpha$  du Pu, encore plus dense ( $19,9 \text{ g.cm}^{-3}$ ), qui est la phase stable du Pu pur à température ambiante. Ainsi, au vu des différences de densité, il est plus concevable d'attribuer la phase claire à la présence de la phase  $\beta$  (ou  $\alpha$ ) du Pu qu'à la phase  $\beta\text{-Pu}_2\text{O}_3$  qui, en outre, est moins dense que la phase  $\delta$  ( $15,9 \text{ g.cm}^{-3}$ ) de l'alliage. De plus, si la phase claire était du  $\beta\text{-Pu}_2\text{O}_3$ , cela impliquerait d'une part une forte diffusion d'oxygène le long du joint de grain (Figure III-27) et d'autre part une interrogation subsisterait sur l'absence de la phase sombre qui serait la phase  $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$  le long de ce joint de grain. Le faible écart de densité de  $\text{PuO}_2$  ( $11,4 \text{ g.cm}^{-3}$ ) et des phases  $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$  et  $\beta\text{-Pu}_2\text{O}_3$  pourrait expliquer le fait qu'une couche de  $\text{PuO}_2$  n'ait pas été distinctement observée.

Concernant l'arrangement de la couche d'oxyde, l'analyse des images obtenues permettent donc de confirmer ce qui était pressenti à la suite des résultats issus de la DRX à faible angle d'incidence et la spectroscopie Raman, c'est à dire que les phases  $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$  et  $\beta\text{-Pu}_2\text{O}_3$  sont présentes sous forme de mélange au sein d'une même couche. Aussi, dans la suite de ce chapitre, deux sous-couches seront considérées pour le calcul des épaisseurs :  $\text{PuO}_2$  et  $(\alpha+\beta) \text{ Pu}_2\text{O}_3$  (modèle « de mélange »).

### III. 4 Etude cinétique de l'oxydation du plutonium.

#### III. 4. 1 Protocole d'analyse permettant la caractérisation des épaisseurs de chaque phase constituant la couche d'oxyde.

Afin de suivre l'évolution des épaisseurs de chaque couche d'oxyde croissant au cours du processus d'oxydation, des analyses par DRX *in-situ* en continu ont été réalisées sur des échantillons exposés sous différentes pressions partielles d'oxygène allant de  $10^{-4}$  à 500 mbar d' $\text{O}_2$  et à différentes températures comprises entre 100 à 300°C pour des durées allant de quelques jours jusqu'à un mois. Les échantillons analysés dans le cadre de ces études de cinétique de croissance de la couche d'oxyde ont été préparés comme décrit dans le chapitre 2 par polissage mécanique jusqu'à l'état miroir puis recuits à 300°C pendant 10 min sous vide secondaire directement dans la chambre d'analyse du diffractomètre. Ce recuit permet de restaurer la phase  $\delta$  par réversion des phases  $\alpha'$  et  $\gamma'$  qui se forment pendant le polissage.

Des diagrammes de diffraction des rayons X sont enregistrés en continu au cours de l'oxydation. Pour que le début et la fin du diagramme de diffraction soient bien représentatifs du même matériau, les durées d'acquisition évoluent avec le temps d'exposition et donc avec la vitesse de croissance des oxydes. Ainsi, dans les 2 premières heures d'exposition, les temps d'acquisition sont de 30 min, puis de 1 heure dans les 24 heures suivantes et enfin de 2 heures.

Les épaisseurs de chaque couche d'oxyde ont été déterminées via un affinement Rietveld modifié des diffractogrammes, utilisant un modèle basé sur l'absorption des rayons X en fonction de l'épaisseur et de la nature de chaque couche. Le mode de traitement nécessite donc une bonne

connaissance de l'arrangement de la couche d'oxyde. Des travaux précédents [47] avaient supposé que la couche d'oxyde se présentait sous forme d'un empilement régulier de couches homogènes. Dans ce modèle par empilement, la couche d'oxyde est constituée de 3 sous-couches, correspondant chacune à une phase d'oxyde distincte et organisées comme suit de l'interface externe vers l'interface interne :  $\text{PuO}_2$ ,  $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$  et  $\beta\text{-Pu}_2\text{O}_3$ . Dans cette configuration, le facteur correctif prend en compte le fait que les phases sus-jacentes contribuent à l'absorption du faisceau X avant d'interagir avec l'oxyde pour lequel l'épaisseur est déterminée. Les expressions de ces facteurs correctifs sont données respectivement par les équations suivantes :

$$k_{\text{PuO}_2} = \left(1 - e^{\frac{-2\mu_{\text{PuO}_2} e_{\text{PuO}_2}}{\sin(\theta)}}\right) \quad \text{Equation III-1}$$

$$k_{\alpha\text{Pu}_2\text{O}_3} = e^{\frac{-2\mu_{\text{PuO}_2} e_{\text{PuO}_2}}{\sin(\theta)}} * \left(1 - e^{\frac{-2\mu_{\alpha\text{Pu}_2\text{O}_3} e_{\alpha\text{Pu}_2\text{O}_3}}{\sin(\theta)}}\right) \quad \text{Equation III-2}$$

$$k_{\beta\text{Pu}_2\text{O}_3} = e^{\frac{-2\mu_{\text{PuO}_2} e_{\text{PuO}_2}}{\sin(\theta)}} * e^{\frac{-2\mu_{\alpha\text{Pu}_2\text{O}_3} e_{\alpha\text{Pu}_2\text{O}_3}}{\sin(\theta)}} * \left(1 - e^{\frac{-2\mu_{\beta\text{Pu}_2\text{O}_3} e_{\beta\text{Pu}_2\text{O}_3}}{\sin(\theta)}}\right) \quad \text{Equation III-3}$$

avec  $k$  le facteur correctif,  $\mu$  le coefficient d'absorption de la couche,  $e$  l'épaisseur de la couche et  $\theta$  l'angle d'incidence du faisceau de rayons X.

Les différentes caractérisations et observations réalisées au cours de ce travail de thèse ont révélé que les phases  $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$  et  $\beta\text{-Pu}_2\text{O}_3$  se présentent sous forme de mélange. Une modification du modèle par empilement est donc nécessaire pour se rapprocher de la microstructure réelle. Dans ce nouveau modèle la couche d'oxyde est composée de 2 sous-couches : une sous-couche externe de  $\text{PuO}_2$ , et une sous-couche interne de  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  dans laquelle les deux structures polymorphiques du  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  sont mélangées dans des proportions à déterminer. Les équations 2 et 3 ont donc été modifiées pour donner les relations 4 et 5 suivantes :

$$k_{\alpha\text{Pu}_2\text{O}_3} = e^{\frac{-2\mu_{\text{PuO}_2} e_{\text{PuO}_2}}{\sin(\theta)}} * \left(1 - e^{\frac{-2x_{\alpha\text{Pu}_2\text{O}_3} \mu_{\alpha\text{Pu}_2\text{O}_3} e_{\text{Pu}_2\text{O}_3}}{\sin(\theta)}}\right) \quad \text{Equation III-4}$$

$$k_{\beta\text{Pu}_2\text{O}_3} = e^{\frac{-2\mu_{\text{PuO}_2} e_{\text{PuO}_2}}{\sin(\theta)}} * \left(1 - e^{\frac{-2(1-x_{\alpha\text{Pu}_2\text{O}_3}) \mu_{\beta\text{Pu}_2\text{O}_3} e_{\text{Pu}_2\text{O}_3}}{\sin(\theta)}}\right) \quad \text{Equation III-5}$$

Désormais, l'épaisseur  $e_{\text{Pu}_2\text{O}_3}$  ne rend compte que de l'épaisseur globale de la phase  $\text{Pu}_2\text{O}_3$ , composée de la fraction  $x_{\alpha\text{Pu}_2\text{O}_3}$  d'oxyde  $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$  et de la fraction  $(1 - x_{\alpha\text{Pu}_2\text{O}_3})$  d'oxyde  $\beta\text{-Pu}_2\text{O}_3$ . A titre d'exemple, la Figure III-28 présente un résultat d'affinement Rietveld d'un diagramme enregistré après 500 h d'exposition à 150°C sous 100 mbar d' $\text{O}_2$ . Il s'agit du diffractogramme correspondant à l'échantillon dont les images MEB en coupe transverses sont présentées en Figure III-26. Les épaisseurs déterminées par affinement Rietveld sont de 190 nm de  $\text{PuO}_2$ , 2000 nm de  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  et 750 nm de Pu  $\beta$ . Ces épaisseurs sont cohérentes avec celles observées en Figure III-26 sur la coupe transverse.

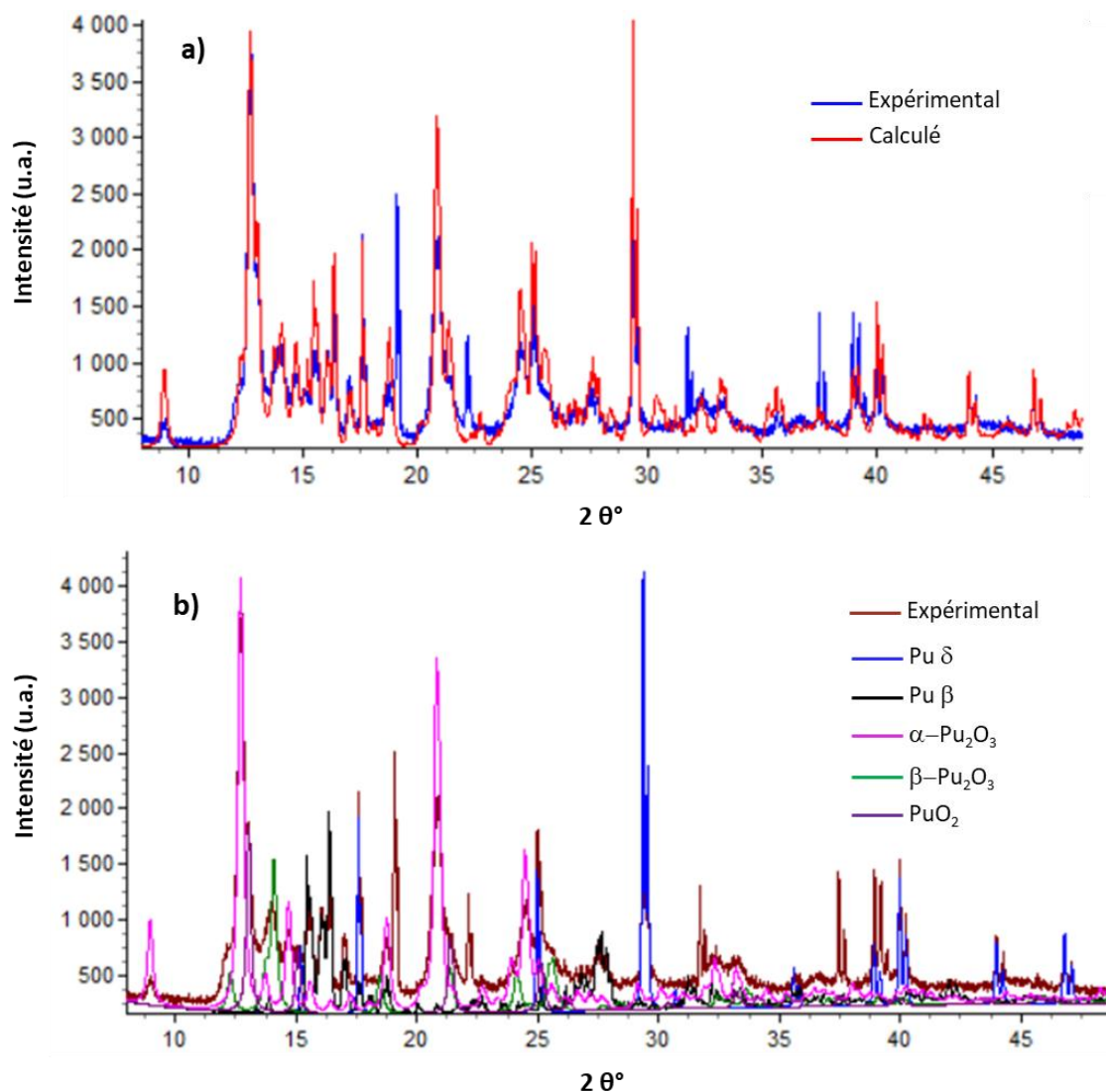


Figure III-28 : Affinement Rietveld sur un diffractogramme enregistré après 500 h d'exposition à 150°C sous 100 mbar d' $\text{O}_2$ . a) Diffractogramme expérimental et résultat de l'affinement. b) Diffractogramme expérimental et contribution de chaque phase à l'affinement.

### III. 4. 2 Influence de la température

#### III. 4. 2. 1 Cinétiques de croissance

L'analyse Rietveld des diagrammes de diffraction enregistrés en continu au cours d'une exposition à haute température a l'avantage de permettre une caractérisation de la croissance propre de chaque phase constituant la couche d'oxyde. A titre d'exemple, la Figure III-29 présente une cinétique classique d'oxydation pour un échantillon exposé à 150°C sous 100 mbar d' $\text{O}_2$  montrant l'évolution au cours du temps des épaisseurs des différentes sous-couches d'oxyde :  $\text{PuO}_2$  en surface et  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  (mélange des phases  $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$  et  $\beta\text{-Pu}_2\text{O}_3$ ) à l'interface avec le métal. La Figure III-29 montre également l'évolution en épaisseur de la couche de  $\text{Pu } \beta$  (ou  $\gamma$  selon la température d'étude), qui se forme à l'interface entre  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  et le substrat  $\text{Pu } \delta$  pendant l'exposition à haute température.

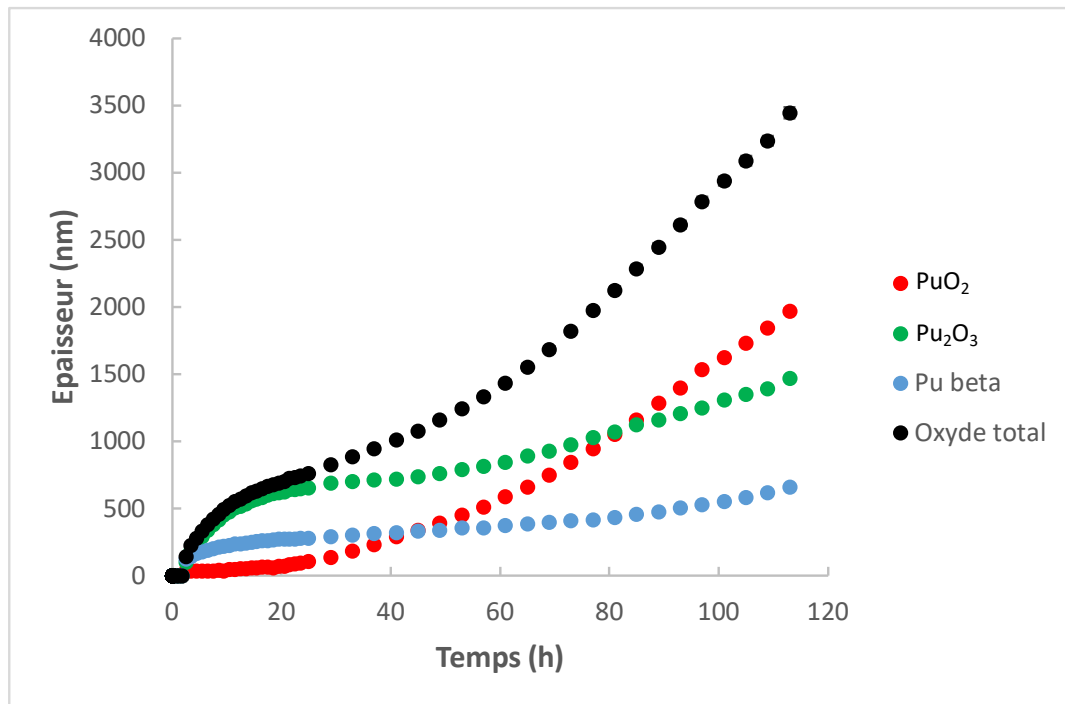


Figure III-29 : Cinétique d'oxydation d'un échantillon à 150°C sous 100 mbar d'O<sub>2</sub>, avec le détail de l'évolution des épaisseurs de PuO<sub>2</sub>, Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et du Pu β.

L'étude de ces courbes permet d'observer une première étape cinétique d'allure parabolique, suivie d'une augmentation de la cinétique qui devient linéaire après environ 25 h d'oxydation (phénomène de breakaway). L'allure parabolique observée au début de l'exposition à haute température a été confirmée en traçant l'épaisseur des couches en fonction de la racine carrée du temps ; une évolution linéaire a été obtenue. La Figure III-29 montre que l'étape parabolique peut être reliée à la croissance de Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, tandis que la partie linéaire est due à la croissance de PuO<sub>2</sub>.

La composition de la couche de Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> évolue en fonction du temps. Si la phase α-Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est largement majoritaire (95%) au début de l'exposition, sa quantité se stabilise à 80% au bout de 8 h d'oxydation. Après breakaway, la teneur en α-Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans la couche de Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> diminue légèrement, pour se stabiliser autour de 70% et cela jusqu'à la fin du temps d'exposition (Figure III-30).

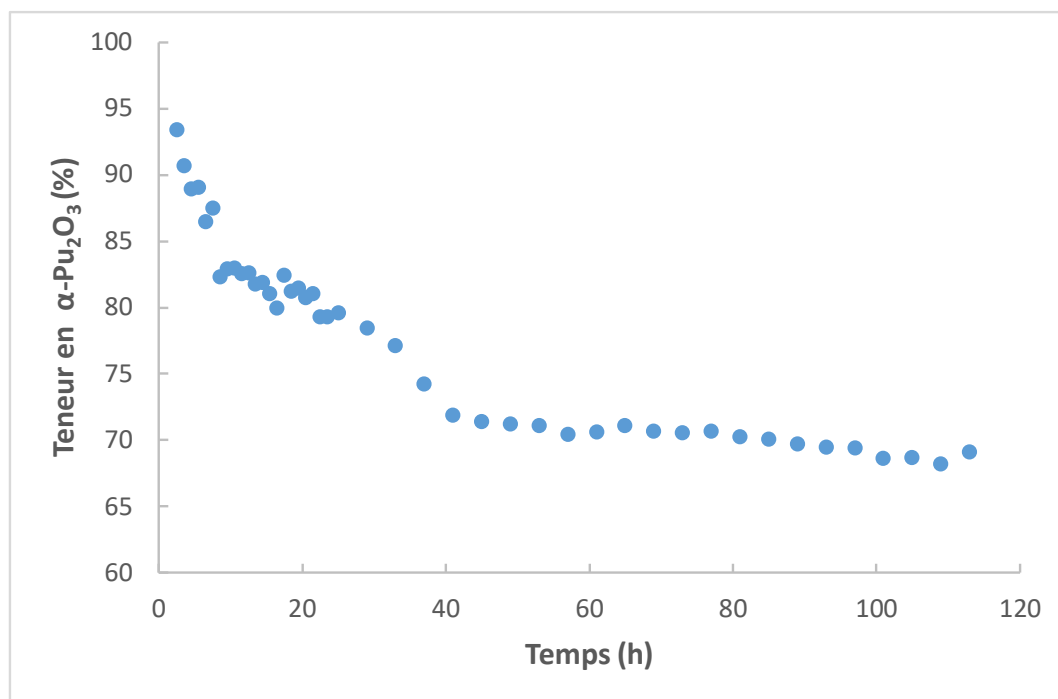


Figure III-30 : Evolution de la teneur en  $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$  de la couche  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  au cours de l'exposition à 150°C sous 100 mbar d' $\text{O}_2$ .

#### III. 4. 2. 2 Détermination des constantes de croissance parabolique

A partir des cinétiques mesurées à chaque température d'oxydation testée dans le cadre de ce travail, les constantes de croissance parabolique  $k_p$  ont été déterminées pour la couche totale d'oxyde et la couche de  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  qui a été trouvée comme étant à l'origine de cette étape cinétique. Les valeurs de  $k_p$  issues des régressions linéaires  $e^2 = k_p t$  pour des expositions à différentes températures comprises entre 100 à 300°C sous 100 mbar d'oxygène sont représentées en Figure III-31, sous la forme d'un diagramme d'Arrhenius. Les régressions linéaires  $\ln(k_p) = f(1/T)$  pour la couche de  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  et pour la couche d'oxyde totale conduisent respectivement à des énergies d'activation  $E_{a(\text{Pu}_2\text{O}_3)} = 71,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $E_{a(\text{tot})} = 72,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Le faible écart entre ces deux énergies d'activation confirme bien que la croissance de la couche de  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  est responsable de la cinétique d'oxydation parabolique de la couche d'oxyde.

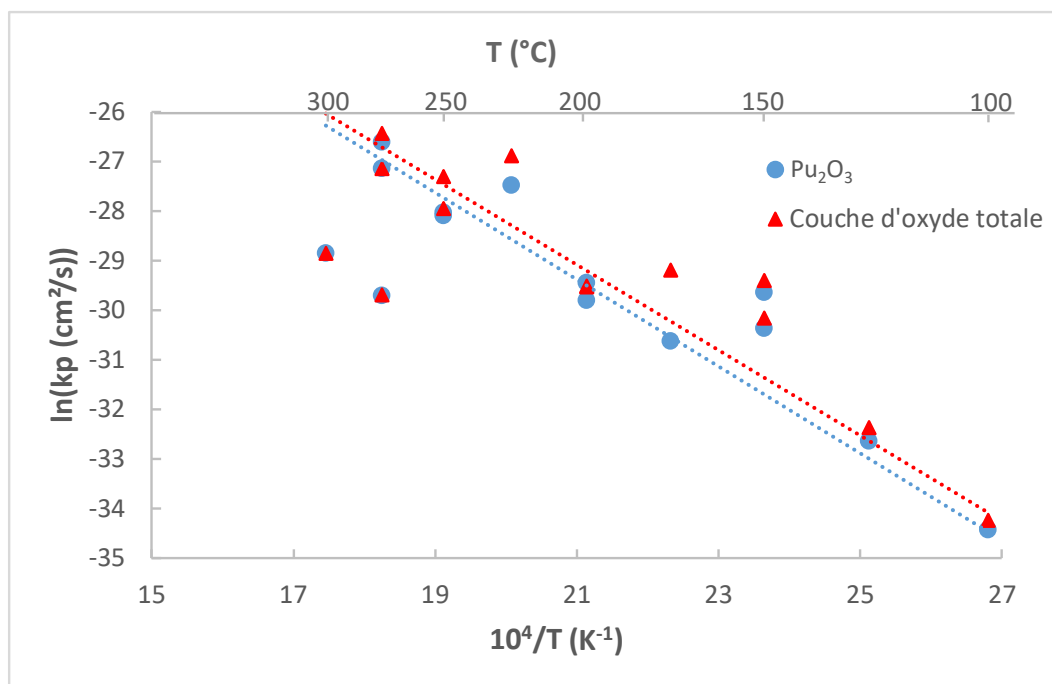


Figure III-31 : Diagramme d'Arrhenius tracé pour la couche totale d'oxyde et pour la couche du  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  en fonction de la température, sous 100 mbar d' $\text{O}_2$ .

#### III. 4. 2. 3 Détermination des constantes de croissance linéaire

Pour chaque cinétique ayant dépassé le breakaway, les constantes de croissance linéaire  $k_l$  ont été déterminées pour la couche totale d'oxyde et la couche de  $\text{PuO}_2$ , qui est à l'origine de cette étape cinétique. Les valeurs des  $k_l$ , issues des régressions linéaires  $e = k_l \times t$  sont représentées en Figure III-32. Il apparaît que les coefficients de croissance linéaire de la couche d'oxyde et du  $\text{PuO}_2$  sont très proches, bien que ceux de la couche d'oxyde soient légèrement supérieurs à ceux du  $\text{PuO}_2$ . Cette différence est due à la croissance de  $\text{Pu}_2\text{O}_3$ , qui bien que faible une fois le breakaway passé, n'est pas nulle. Les énergies d'activation de la couche de  $\text{PuO}_2$  et de la couche totale d'oxyde sont respectivement  $E_{a(\text{PuO}_2)} = 50,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $E_{a(\text{tot})} = 50,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Le faible écart entre ces deux valeurs confirme que la croissance de la couche de  $\text{PuO}_2$  est responsable de la croissance linéaire de la couche d'oxyde.

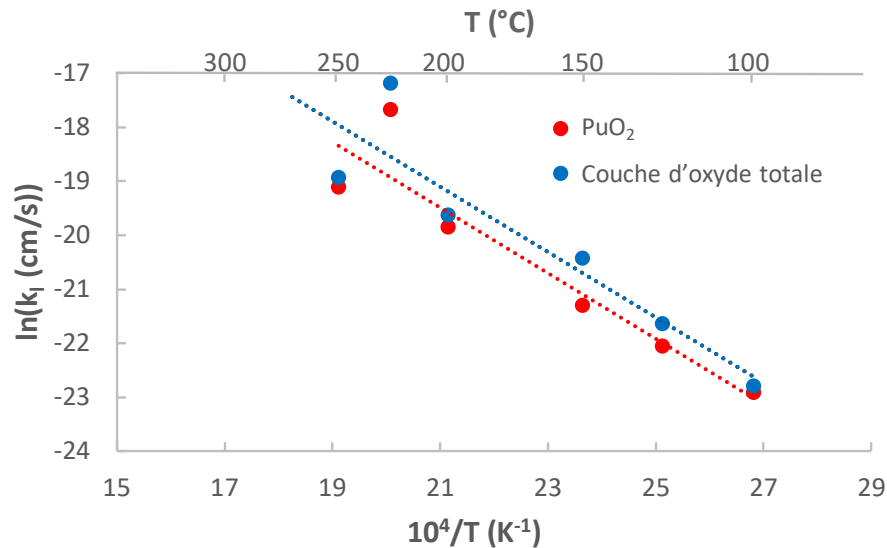


Figure III-32 : Diagramme d'Arrhenius tracé pour la couche totale d'oxyde et pour la couche de  $\text{PuO}_2$  en fonction de la température sous 100 mbar d' $\text{O}_2$ .

### III. 4. 3 Etude du breakaway

#### III. 4. 3. 1 Non reproductibilité du breakaway

Les analyses cinétiques ont mis en avant la présence d'un breakaway lors de l'oxydation du plutonium. Cependant, les nombreuses expositions ont montré que le breakaway n'était pas reproductible. Les durées d'oxydation après lesquelles le breakaway se produit sont rapportées en Figure III-33 en fonction de la température. Il apparaît que la durée d'oxydation correspondant au breakaway ne peut pas être reliée à la température. De plus, plusieurs expositions n'ont pas entraîné ce phénomène, alors que le temps d'exposition était bien supérieur à celui semblant nécessaire pour observer un breakaway (points orange sur la Figure III-33).

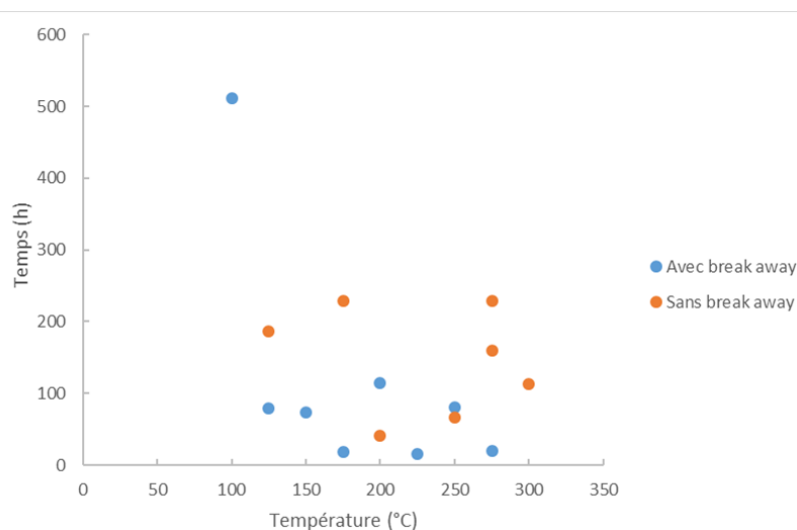


Figure III-33 : Evolution du temps d'exposition correspondant au breakaway en fonction de la température. Les points en orange correspondent à la durée totale des expériences n'ayant pas présenté de breakaway.

## III. 4. 3. 2 Evolution de la morphologie de la couche d'oxyde au cours de l'oxydation

Afin de caractériser l'évolution de la morphologie de la couche d'oxyde au cours de l'oxydation, plusieurs échantillons ont été oxydés sous différentes conditions de température et de pression. Les conditions expérimentales ont été choisies afin d'observer la morphologie de surface de la couche d'oxyde avant le breakaway ( $150^{\circ}\text{C}$ ,  $10^{-3}$  mbar d' $\text{O}_2$ , 275 h d'exposition), au moment du breakaway ( $150^{\circ}\text{C}$ , 100 mbar d' $\text{O}_2$ , 75 h d'exposition) et bien après le breakaway ( $135^{\circ}\text{C}$ , 100 mbar d' $\text{O}_2$ , 241 h d'exposition) de façon à présenter différents états d'avancement dans la cinétique. Les cinétiques d'oxydation de chacun de ces échantillons sont représentées en Figure III-34. Les surfaces oxydées de chacun de ces échantillons ont été observées au MEB.

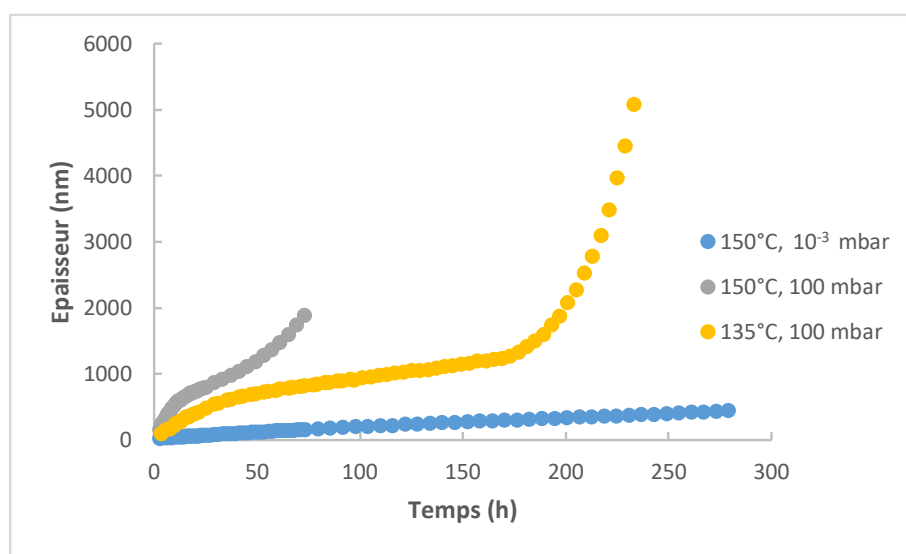


Figure III-34 : Cinétiques d'oxydation des échantillons observés au MEB.

Au début de l'exposition à haute température, lors de la croissance parabolique de  $\text{Pu}_2\text{O}_3$ , la couche d'oxyde se formant à la surface du  $\text{Pu}-\delta$  est relativement homogène et fine (comme suggéré par l'observation des joints de grains du métal qui sont toujours visibles en Figure III-35a et b). Juste après le breakaway, des nodules d'oxydes épais et poreux sont visibles à la surface (Figure III-35c). Ces nodules, de taille allant de quelques dizaines à une centaine de micromètres carrés, semblent être issus de cloques fissurées observables à d'autres endroits de la surface de la couche d'oxyde (Figure III-35d). Avec le temps d'oxydation, le nombre et la taille des nodules augmentent, recouvrant de plus en plus la surface de l'échantillon (Figure III-35e et f).

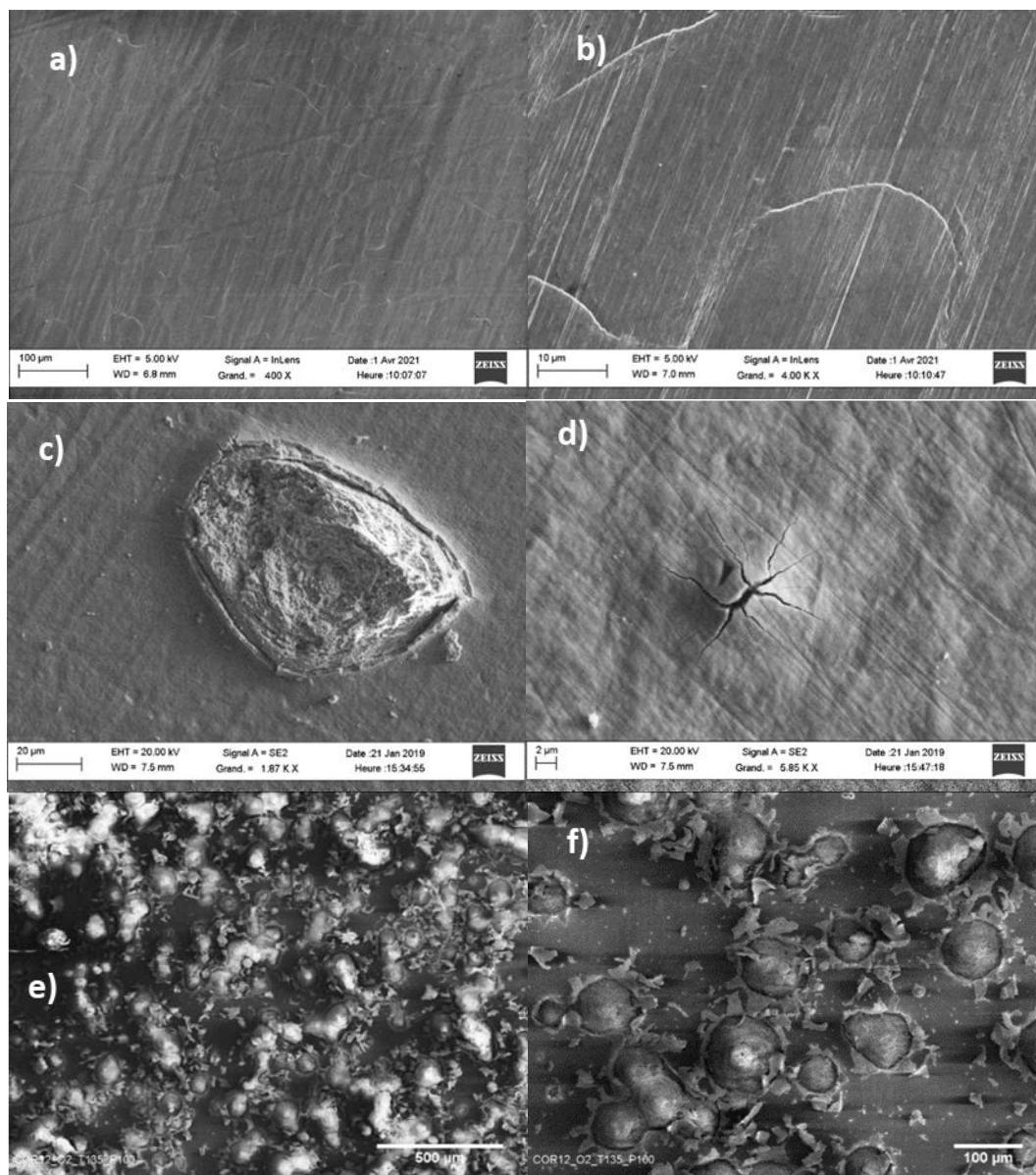


Figure III-35 : Image MEB de surface d'un échantillon de Pu- $\delta$  a-b) après 275 h d'exposition à 150°C sous  $10^{-3}$  mbar d'O<sub>2</sub>, c-d) après 75 h d'exposition à 150°C sous 100 mbar d'O<sub>2</sub>, e-f) après 241 h d'exposition à 135°C sous 100 mbar d'O<sub>2</sub>.

La morphologie interne d'un de ces nodules d'oxydes épais et poreux a été caractérisée suite à une coupe transverse réalisée par FIB (Figure III-36a). Il apparaît que la partie externe des nodules est très fissurée et que chaque nodule se situe au niveau d'une zone d'oxydation interne relativement profonde, qui n'est pas présente dans les régions de surface non affectées par les nodules (Figure III-36b). La zone externe du nodule et la zone d'oxydation interne sont séparées par une large fissure horizontale. La hauteur des nodules peut atteindre jusqu'à 15  $\mu\text{m}$  au-dessus de la fissure horizontale (bien plus que les 2  $\mu\text{m}$  de la couche d'oxyde continue située en dehors des nodules (Figure III-26)) et chaque nodule présente de très nombreuses fissures de largeurs variables. Sous la fissure horizontale, la zone d'oxydation interne s'étend jusqu'à 20  $\mu\text{m}$  de profondeur. L'oxyde interne est également fissuré, mais ces fissures sont plus fines que celles présentes dans le nodule. Les nodules semblent avoir une composition chimique unique, correspondant au mélange des phases  $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$  et  $\beta\text{-Pu}_2\text{O}_3$ . En effet, la morphologie en aiguilles est bien visible à l'interface avec Pu  $\beta$ , qui est observable sur le bord du nodule à l'interface entre Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et le métal (Figure III-36 c et d).

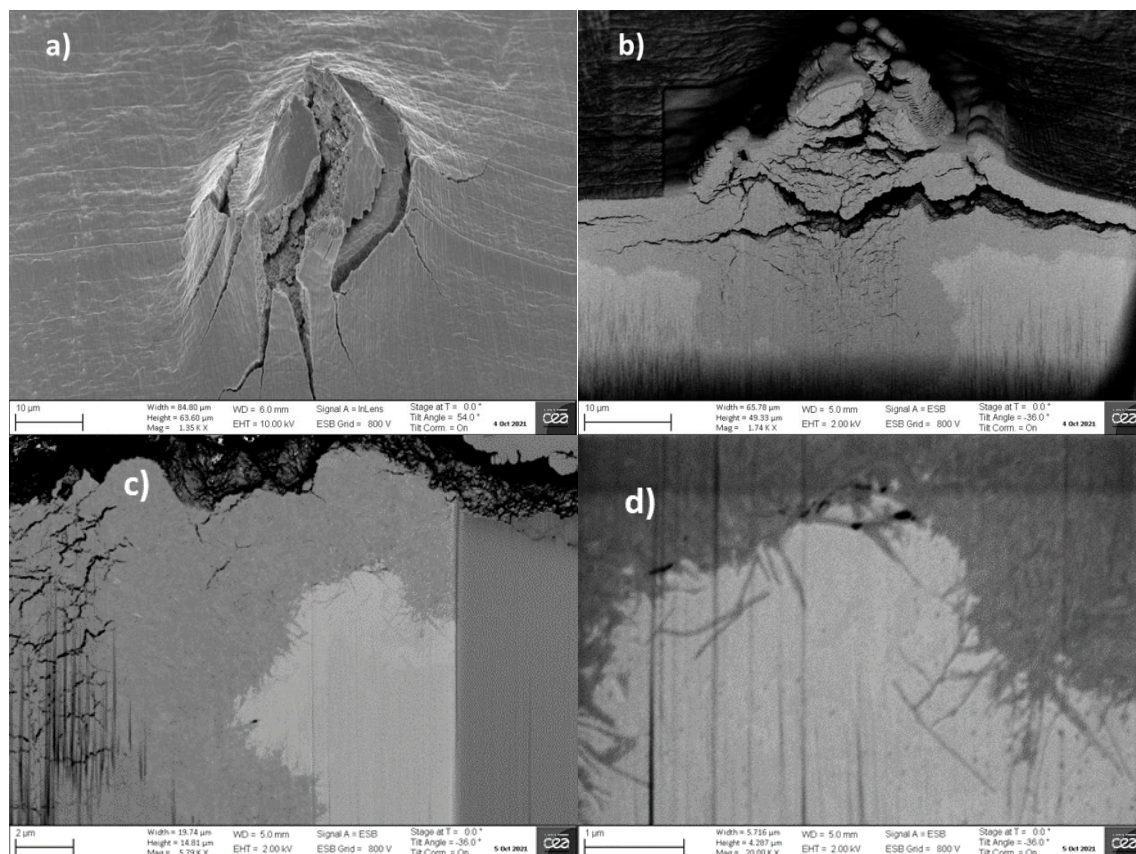


Figure III-36 : a) Nodule présent à la surface de l'échantillon oxydé pendant 504 h à 150°C sous 100 mbar d'O<sub>2</sub>. b) Vue en coupe transverse du nodule. c) et d) Interface oxyde/métal à fort grandissement.

### III. 4. 4 Etude structurale des oxydes au cours des expositions

L'étude de la morphologie de la couche d'oxyde a permis de montrer que le breakaway était lié à la fissuration de la couche d'oxydes et à la formation de nodules composés d'oxydes fissurés. De plus, les différentes expositions ont montré que le breakaway n'était pas reproductible. Afin de déterminer les raisons de l'apparition du breakaway, l'étude de l'évolution avec les temps d'oxydation des paramètres de maille des différentes phases présentes a été réalisée.

#### III. 4. 4. 1 Etude structurale des phases $\alpha$ et $\beta$ du Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

L'évolution du paramètre de maille de la phase  $\alpha$ -Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en fonction du temps et de l'épaisseur de la couche Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (mélange de  $\alpha$ -Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et  $\beta$ -Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) est illustrée en Figure III-37 pour des expositions à 150°C et à 175°C sous 100 mbar d'O<sub>2</sub>. Ces exemples sont représentatifs des deux comportements observés au cours de cette étude, avec ou sans breakaway pendant le temps d'exposition.

Le comportement montré en Figure III-37a-b pour 150°C correspond à tous les cas où le breakaway a pu être observé pendant le temps d'exposition. Le paramètre de maille cubique de  $\alpha$ -Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> augmente en fonction du temps, puis se stabilise jusqu'à un point à partir duquel il diminue

fortement. Dans le cas où le breakaway se produit, la croissance accélérée de  $\text{PuO}_2$  démarre soit au moment de la stabilisation du paramètre de maille de  $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$ , soit au moment de sa diminution.

Le comportement représenté en Figure III-37c-d correspond aux cas où le breakaway ne s'est pas produit pendant le temps d'exposition à haute température. Le paramètre de maille de la phase  $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$  augmente puis se stabilise lorsque le temps d'exposition augmente. Ce comportement semble similaire à celui observé précédemment avant le breakaway. Cependant, dans le cas présent, il semblerait que l'exposition à haute température aurait dû être poursuivie plus longtemps pour que la diminution du paramètre de maille ait eu lieu.

Ces observations sont valables quelles que soient les conditions de température et de pression, et seule la présence ou l'absence du breakaway entraîne une différence.

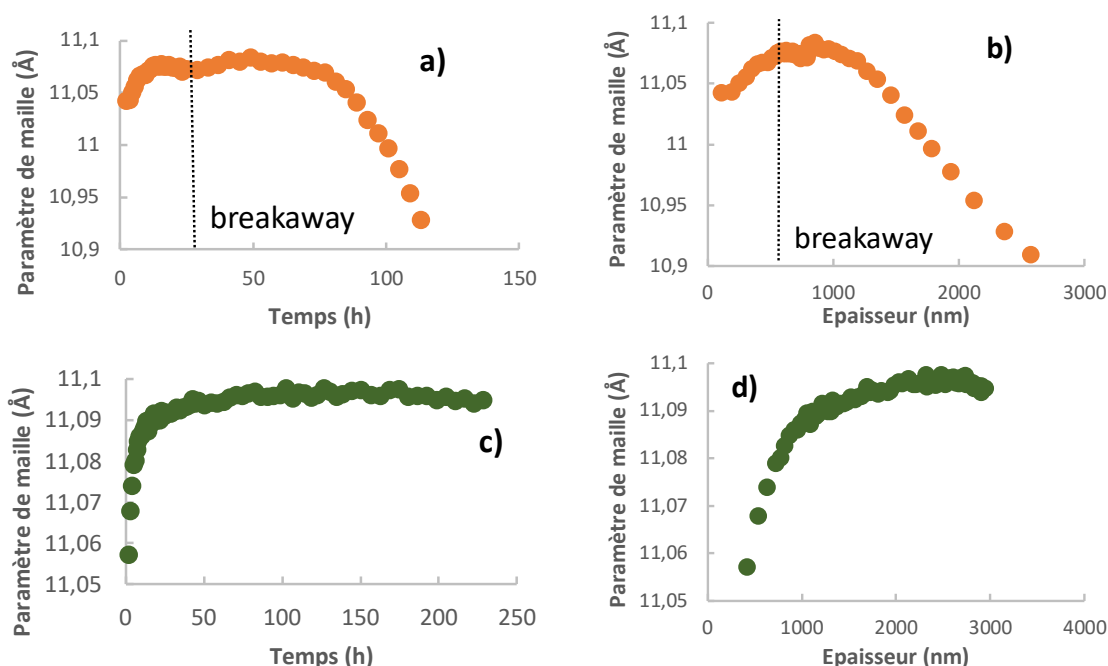


Figure III-37 : Evolution du paramètre de maille de la phase  $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$  pour des expositions à  $150^\circ\text{C}$  présentant un breakaway et à  $175^\circ\text{C}$ , sans breakaway, en fonction du temps (a,c) et en fonction de l'épaisseur de  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  (b,d).

L'évolution avec le temps d'oxydation à haute température des paramètres de maille hexagonale de la phase  $\beta\text{-Pu}_2\text{O}_3$  a également été étudiée, mais aucune tendance n'a pu être identifiée. En effet, la faible intensité des pics du  $\beta\text{-Pu}_2\text{O}_3$  entraîne une forte incertitude sur les valeurs des paramètres de maille.

#### III. 4. 4. 2 Etude structurale du $\text{PuO}_2$

L'évolution en fonction du temps d'exposition à haute température du paramètre de maille cubique de la phase  $\text{PuO}_2$  a également été étudiée. Afin de pouvoir faire l'analyse Rietveld, certains pics de diffraction du  $\text{PuO}_2$  et  $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$  étant proches, il est nécessaire de contraindre le paramètre de maille de  $\text{PuO}_2$  entre  $5,39 \text{ \AA}$  et  $5,43 \text{ \AA}$ . Ces contraintes sont importantes lorsque l'épaisseur de  $\text{PuO}_2$  est faible. Aussi, les points pour lesquels le paramètre de maille est arrivé en butée du domaine de contrainte ne sont pas présentés. Deux comportements différents ont été identifiés : pour des températures inférieures à  $200^\circ\text{C}$  et pour des températures égales ou supérieures à  $200^\circ\text{C}$ . Ces comportements sont illustrés en Figure III-38 pour des cinétiques enregistrées à  $150^\circ\text{C}$ ,  $175^\circ\text{C}$  et à

225°C. En plus de l'évolution dans le temps, la variation du paramètre de maille avec l'épaisseur de la couche de  $\text{PuO}_2$  a également été tracée. Pour des températures inférieures à 200°C (Figure III-38 a-b), le paramètre de maille du  $\text{PuO}_2$  augmente en fonction du temps et de l'épaisseur jusqu'à se stabiliser. Pour des températures supérieures ou égales à 200°C (Figure III-38 c-d), le paramètre de maille de  $\text{PuO}_2$  diminue en fonction du temps et de l'épaisseur, jusqu'à se stabiliser. Peu importe la température (de 100 à 300°C) ou la pression partielle d'oxygène, il semble que le paramètre de maille se stabilise autour de 5,41 Å. Le breakaway n'a pas non plus d'influence sur le paramètre de maille de la phase  $\text{PuO}_2$ , comme montré en Figure III-38 a-b.

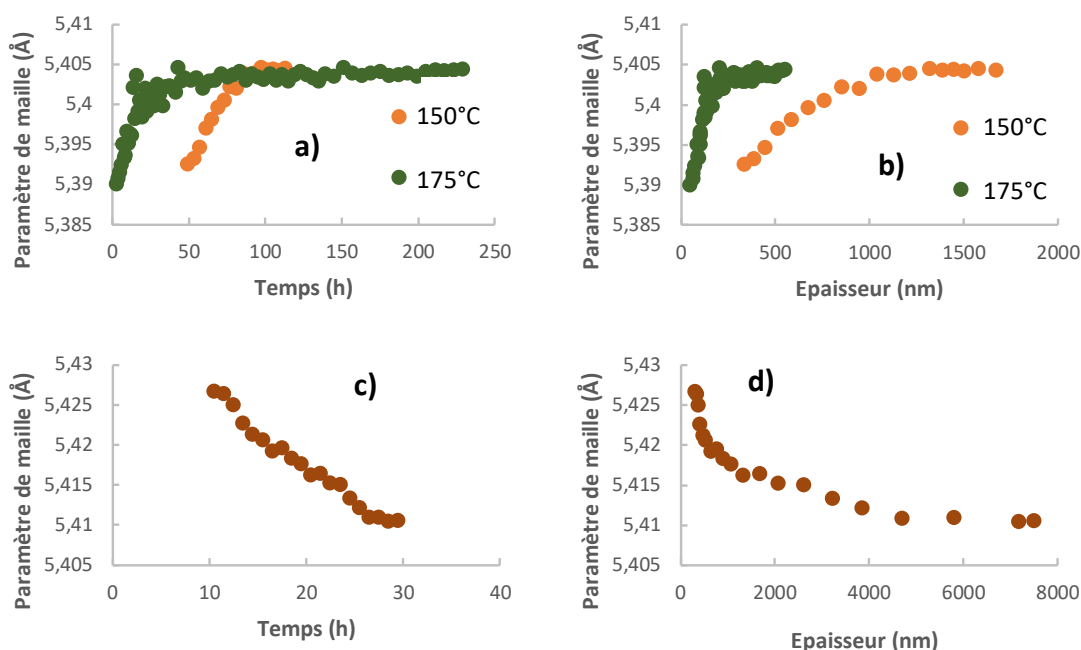


Figure III-38 : Evolution du paramètre de maille de  $\text{PuO}_2$  lors des expositions à 150°C et 175°C a) en fonction du temps et b) en fonction de l'épaisseur de  $\text{PuO}_2$ , et à 225°C, c) en fonction du temps et d) en fonction de l'épaisseur de  $\text{PuO}_2$ .

#### III. 4. 4. 3 Caractérisation du breakaway

Le breakaway n'étant pas directement lié à la durée d'exposition, les épaisseurs des couches de  $\text{PuO}_2$  et  $\text{Pu}_2\text{O}_3$ , ainsi que les paramètres de maille des phases  $\text{PuO}_2$  et  $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$  au moment du breakaway sont rapportées en fonction de la température. Il apparaît que les paramètres du  $\text{PuO}_2$  ne varient que très peu avec la température. Mis à part la valeur à 250°C, l'épaisseur de  $\text{PuO}_2$  au moment du breakaway reste relativement faible, autour de 500 nm (Figure III-39a). Quant au paramètre de maille, il varie entre 5,40 Å et 5,43 Å, mais aucune tendance avec la température n'est discernable (Figure III-39b).

En revanche, il apparaît que l'épaisseur de  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  au moment du breakaway augmente avec la température, d'environ 400 nm à 100°C jusqu'à 7500 nm à 275°C (Figure III-39c). De même, le paramètre de maille de la phase  $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$  augmente avec la température (Figure III-39d). Il apparaît donc que le breakaway est principalement lié aux caractéristiques de la couche  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  plutôt que la couche de  $\text{PuO}_2$ .

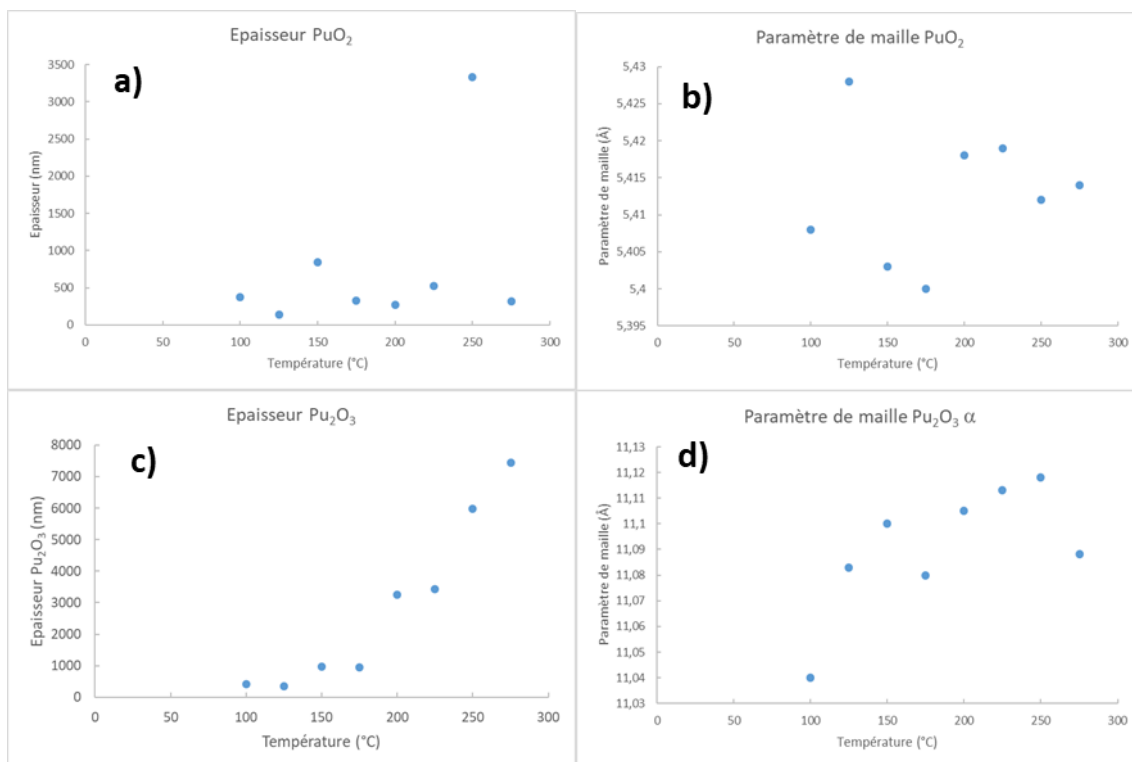


Figure III-39 : Evolution de a) l'épaisseur de  $\text{PuO}_2$ , b) le paramètre de maille de  $\text{PuO}_2$ , c) l'épaisseur de  $\text{Pu}_2\text{O}_3$ , d) le paramètre de maille de  $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$ , au moment du breakaway en fonction de la température d'analyse.

### III. 5 Mécanisme de croissance parabolique de la couche d'oxyde

L'objectif de cette partie est d'explicitier le mécanisme d'oxydation du plutonium. Pour cela, quelques généralités sur la théorie d'oxydation de Wagner ainsi que les études combinées de l'influence de la pression sur la cinétique d'oxydation et de l'analyse du dépôt de marqueur inerte permettant de caractériser le défaut principal responsable de l'oxydation du plutonium sont présentées. Enfin, le coefficient d'auto-diffusion de ce défaut à travers la couche d'oxyde est déterminé.

#### III. 5. 1 Théorie de l'oxydation selon Wagner

Dans le cas de la croissance parabolique d'une couche d'oxyde compacte, le transport de matière est assuré par la diffusion d'un défaut au travers de la couche d'oxyde. Le modèle théorique d'oxydation selon Wagner [115] considère que l'ensemble de la couche d'oxyde est électriquement neutre, c'est-à-dire que l'oxyde est très proche de la stœchiométrie. De plus, l'oxydation est considérée dans un état quasi-stationnaire, ce qui signifie que les flux de défauts opposés sont égaux. Dans ces conditions, il est possible d'exprimer la constante cinétique parabolique  $k_p$  en fonction des pressions d'oxygène interne et externe :

$$k_p = \int_{P_{O_2}^{int}}^{P_{O_2}^{ext}} \frac{z^+}{|z^-|} D_M^{auto} + D_O^{auto} d \ln P_{O_2} \quad \text{Equation III-6}$$

avec  $z$  la charge effective du défaut et  $D_M^{auto}$  et  $D_O^{auto}$  respectivement les coefficients d'auto-diffusion du métal et de l'oxygène à travers la couche d'oxyde. Quatre défauts coexistent au sein de la couche d'oxyde : la lacune métallique, le métal interstitiel, la lacune d'oxygène et l'oxygène interstitiel. Selon le défaut majoritaire, il est possible de décliner l'Equation III-6 en quatre équations différentes :

- *Lacune métallique :*  $k_p = 2 \frac{z^+}{|z^-|} (z+1) D_M^{auto} \sqrt[2(z+1)]{P_{O_2}^{ext}}$  Equation III-7

- *Métal interstitiel :*  $k_p = 2 \frac{z^+}{|z^-|} (z+1) D_M^{auto} \frac{1}{\sqrt[2(z+1)]{P_{O_2}^{int}}}$  Equation III-8

- *Lacune d'oxygène :*  $k_p = 2(z+1) D_O^{auto} \frac{1}{\sqrt[2(z+1)]{P_{O_2}^{int}}}$  Equation III-9

- *Oxygène interstitiel :*  $k_p = 2(z+1) D_O^{auto} \sqrt[2(z+1)]{P_{O_2}^{ext}}$  Equation III-10

Chaque défaut impacte différemment la croissance de la couche d'oxyde. La lacune métallique et l'oxygène interstitiel entraînent une dépendance de la cinétique d'oxydation en fonction de la pression externe d'oxygène, contrairement au métal interstitiel et à la lacune d'oxygène. De plus, les défauts d'oxygène entraînent une croissance anionique de la couche d'oxyde, contrairement aux défauts métalliques pour lesquels la croissance de la couche d'oxyde est cationique.

### III. 5. 2 Détermination de la nature chimique du défaut majoritaire

#### III. 5. 2. 1 Influence de la pression

Afin de caractériser une éventuelle influence de la pression du gaz oxydant sur la nature des oxydes et sur leur cinétique de croissance, des échantillons ont été exposés à une température de 150°C sous différentes pressions partielles d'oxygène allant de  $10^{-4}$  à 500 mbar d' $O_2$ .

Les diffractogrammes des rayons X acquis sur l'ensemble de la gamme d'exposition en pression révèlent la formation des mêmes phases (oxydes et métal) que celles observées auparavant sous 100 mbar d' $O_2$  (Figure III-1) ; aucune nouvelle phase n'a été identifiée. A titre d'exemple, la Figure III-40 présente un diagramme de diffraction enregistré sur un échantillon exposé 350 h à 150°C sous une pression partielle en oxygène de  $10^{-4}$  mbar d' $O_2$  (limite inférieure de la gamme des pressions étudiées).

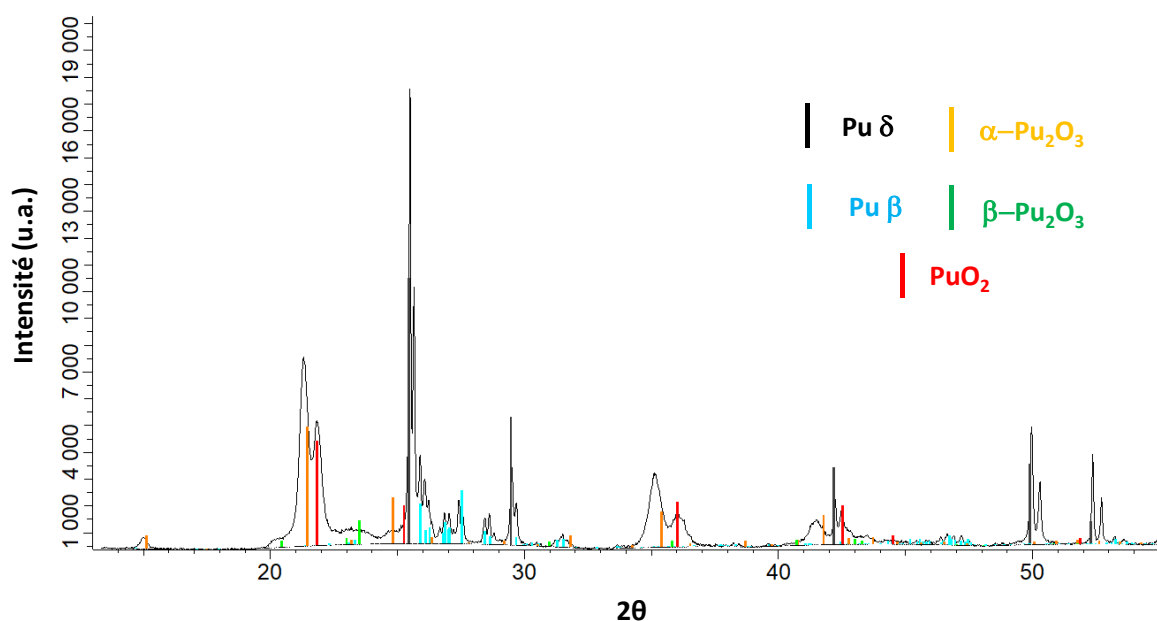


Figure III-40 : Diffractogramme des rayons X enregistré après 350 h d'exposition à 150°C sous  $10^{-4}$  mbar d' $O_2$ .

La variation avec le temps d'oxydation des épaisseurs des couches d'oxyde  $PuO_2$  et  $Pu_2O_3$  résultant de l'analyse Rietveld des diffractogrammes des rayons X enregistrés in-situ lors de l'exposition à ces différentes pressions ont conduit aux mêmes conclusions que celles détaillées auparavant pour l'exposition sous 100 mbar d' $O_2$ . Les courbes cinétiques sont constituées d'une première partie parabolique résultant principalement de la croissance de  $Pu_2O_3$  et d'une seconde étape linéaire gouvernée par la formation de  $PuO_2$ . L'analyse cinétique a permis de déterminer les coefficients de croissance parabolique de la couche d'oxyde totale et de la couche de  $Pu_2O_3$ . L'évolution des valeurs de  $k_p$  en fonction de la pression est représentée Figure III-41, sous la forme  $\ln(k_{p(Pu_2O_3)}) = f(\ln(P_{O_2}))$ . Les constantes paraboliques d'oxydation augmentent avec la pression. Plus précisément, les valeurs de  $\ln(k_{p(Pu_2O_3)})$  sont proportionnelles à une évolution en  $\sqrt[8]{P_{O_2}}$  de la pression en oxygène.

La couche de  $Pu_2O_3$  est surmontée d'une couche de  $PuO_2$ . Si la couche de  $PuO_2$  était compacte et protectrice, la pression à l'interface  $PuO_2/Pu_2O_3$  serait la pression d'équilibre, et la pression extérieure n'aurait pas d'influence. L'existence d'une influence de la pression sur la croissance de la couche de  $Pu_2O_3$  montre que la couche de  $PuO_2$  n'est pas parfaitement compacte. La pression à l'interface  $PuO_2/Pu_2O_3$  n'est donc pas la pression d'équilibre. Il n'est cependant pas possible de déterminer cette pression à l'interface.

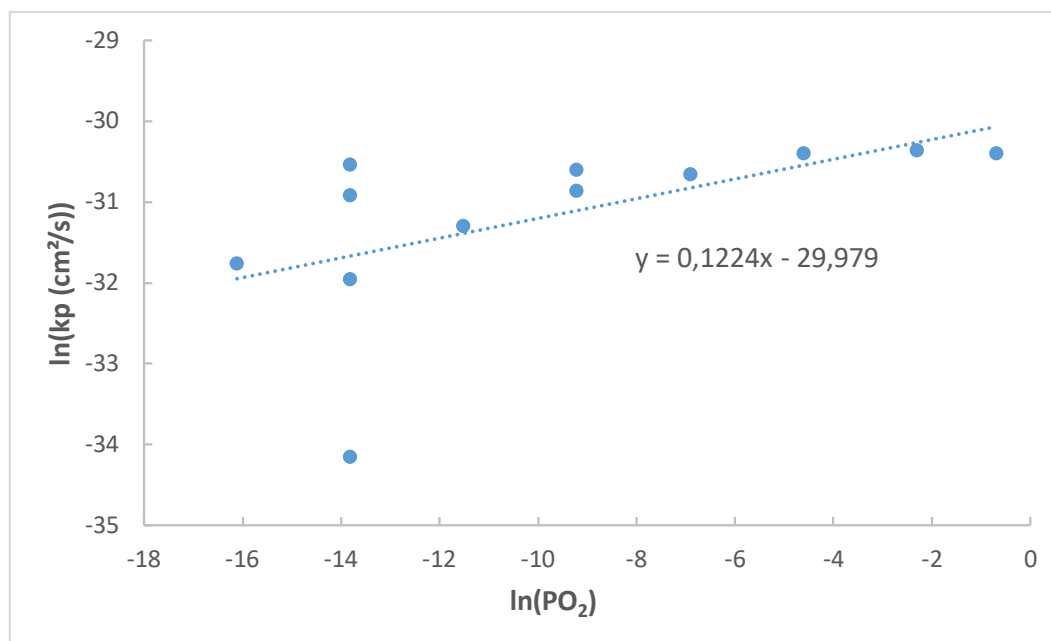


Figure III-41 : Evolution de la constante de croissance parabolique du  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  en fonction de la pression partielle d'oxygène.

Selon la théorie de Wagner, les deux défauts potentiels gouvernant la croissance des oxydes de Pu sont donc soit la lacune métallique, soit l'oxygène interstitiel. Comme indiqué dans les équations 7 et 10, la dépendance en pression de la constante cinétique dépend de la valeur absolue de la charge effective  $z$  du défaut. Pour l'oxygène, cette charge effective  $z$  peut valoir 1 ou 2, ce qui implique respectivement une dépendance en pression de  $k_p$  en  $\sqrt[4]{P_{O_2}}$  ou  $\sqrt[6]{P_{O_2}}$ . Pour le métal, cette charge effective peut valoir 3 ou 4, ce qui implique respectivement une dépendance en pression de  $k_p$  en  $\sqrt[8]{P_{O_2}}$  ou  $\sqrt[10]{P_{O_2}}$ . L'évolution de  $k_p$  étant proportionnelle à  $\sqrt[8]{P_{O_2}}$ , il semblerait que le défaut majoritaire soit la lacune métallique. Cependant, les données expérimentales étant plutôt dispersées, il est possible que la dépendance en pression soit de  $\sqrt[6]{P_{O_2}}$ , ce qui correspondrait à l'oxygène interstitiel. Il n'est donc pas possible de conclure pour l'instant sur la nature précise du défaut majoritaire.

### III. 5. 2. 2 Détermination du sens de croissance de la couche d'oxyde

Il est bien connu que l'oxygène interstitiel et la lacune métallique entraînent des différences dans le sens de croissance des couches d'oxyde. En effet, si l'oxygène interstitiel est le défaut dominant, la croissance de la couche d'oxyde est anionique ou interne : l'oxygène diffuse dans la couche d'oxyde pour oxyder un cation de métal à l'interface métal-oxyde. Inversement, si la lacune métallique est le défaut principal, la croissance de la couche d'oxyde est cationique ou externe : un cation métallique va traverser la couche d'oxyde pour rencontrer un anion d'oxygène à l'interface oxyde-gaz, créant ainsi une lacune métallique qui va diffuser dans la couche d'oxyde jusque dans le métal.

Afin de pouvoir distinguer lequel de ces deux défauts est responsable de la croissance de la couche d'oxyde, des essais d'oxydation ont été réalisés après dépôt à la surface des échantillons de marqueurs inertes, sous la forme d'une poudre d'alumine de granulométrie 100 nm. La Figure III-42 montre une image obtenue en électrons secondaires de la surface de l'échantillon oxydé 192 h à

150°C sous 100 mbar d'O<sub>2</sub>, dans une zone où l'alumine a été déposée. De nombreuses particules de tailles variables sont visibles à la surface de l'échantillon, ce qui laisse penser que l'alumine est restée en surface et que la couche d'oxyde s'est formée en dessous. Afin de confirmer ou non cette hypothèse, une préparation en coupe transverse de l'échantillon a été effectuée. La zone où l'érosion a été réalisée au FIB est indiquée par un rectangle sur le cliché de la Figure III-42.

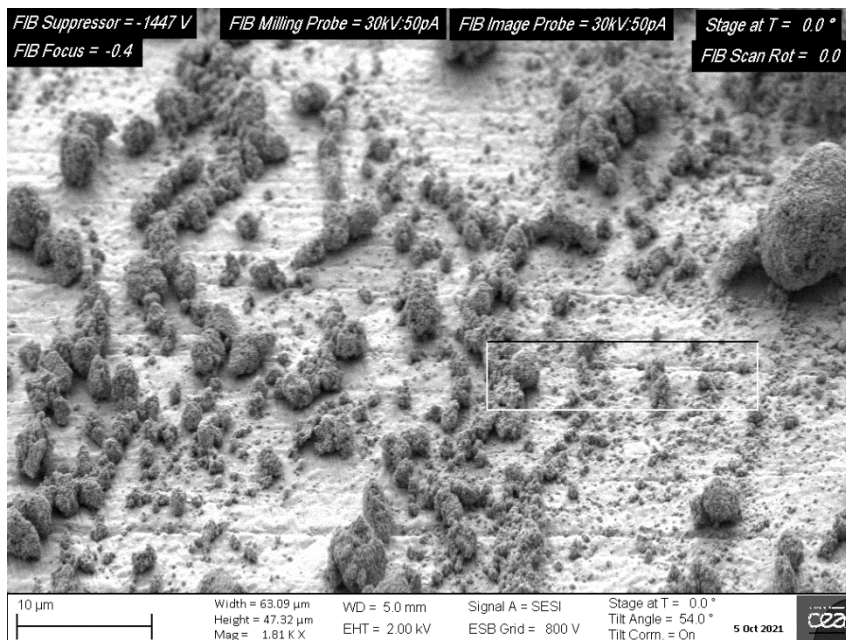


Figure III-42 : Image MEB en électrons secondaires de la surface de l'échantillon oxydé pendant 192 h à 150°C sous 100 mbar d'O<sub>2</sub> dans la zone de dépôt d'alumine.

L'observation MEB du mur obtenu après érosion au FIB (Figure III-43) montre des inclusions noires de tailles variables se trouvant à l'interface entre le dépôt de platine et la couche d'oxyde. Afin d'identifier la nature chimique de ces particules, des pointés EDS ont été effectués sur ces inclusions. Les spectres EDS obtenus mettent en évidence la présence de l'aluminium. L'orientation de l'échantillon par rapport au capteur EDS implique une zone analysée plus large que dans un pointé classique, ce qui explique que l'or, le platine et le plutonium soient également présents sur les spectres EDS montrés en Figure III-43. L'aluminium n'étant pas détecté ailleurs dans l'échantillon, il peut être conclu que les inclusions noires sont des particules d'alumine, qui sont restées en surface externe de l'échantillon pendant l'oxydation. En effet, aucune autre inclusion n'est visible que ce soit à l'intérieur de la couche d'oxyde ou à l'interface oxyde-métal. La croissance de la couche d'oxyde se réalise donc selon un processus purement anionique.

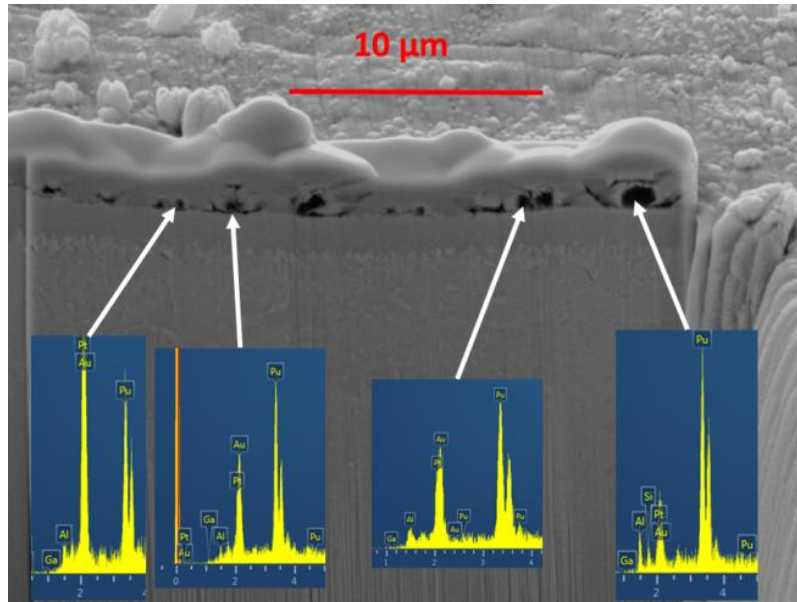


Figure III-43 : Observation en électrons secondaires du mur obtenu dans la zone du dépôt d'alumine, ainsi que les pointés EDS montrant la présence de l'alumine à la surface de l'échantillon.

En conclusion, la dépendance en pression externe d'oxygène de la cinétique d'oxydation couplée à la présence de marqueurs inertes uniquement à l'interface oxyde-gaz indique que le défaut majoritaire responsable de l'oxydation parabolique du plutonium est l'oxygène interstitiel.

### III. 5. 3 Détermination du coefficient d'auto-diffusion de l'oxygène interstitiel à travers la couche de $\text{Pu}_2\text{O}_3$

Le défaut majoritaire étant maintenant identifié comme étant l'oxygène interstitiel, il est possible de déterminer l'évolution de la constante cinétique en fonction de la température à l'aide de la théorie d'oxydation de Wagner [115]. La formule correspondant à l'oxygène interstitiel est l'Equation III-11, rappelée ici :

$$k_p = 2(z + 1)D_0^{\text{auto}_0} \sqrt{p_{\text{O}_2}^{\text{ext}}} \quad \text{Equation III-11}$$

avec  $D_0^{\text{auto}_0}$  le coefficient d'auto-diffusion de l'oxygène à travers le  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  à la température considérée, sous 1 bar d' $\text{O}_2$ .

Afin de déterminer ce coefficient d'auto-diffusion, le phénomène d'auto-réduction du  $\text{PuO}_2$  [65] a été mis en œuvre. En effet, sous ultra vide,  $\text{PuO}_2$  se réduit en  $\text{Pu}_2\text{O}_3$ , et le coefficient cinétique d'auto-réduction peut être relié au coefficient d'auto-diffusion de l'oxygène à travers  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  grâce à l'Equation III-12, où  $D$  est le coefficient d'auto-diffusion à la température d'étude et à la pression partielle en oxygène à l'interface  $\text{PuO}_2/\text{Pu}_2\text{O}_3$ .

$$k_{p_{\text{réduction}}} = 2(z + 1)D \quad \text{Equation III-12}$$

Cette auto-réduction a été suivie par XPS. Pour cela, la surface d'un échantillon poli miroir a été érodée par gaz ionique afin d'obtenir une surface métallique propre. L'échantillon a été ensuite transféré dans la chambre de préparation et exposé à  $5.10^{-4}$  mbar d' $O_2$  à température ambiante pendant 24 h pour former une couche d'oxyde composée de  $PuO_2$  et de  $Pu_2O_3$ . Il a été ensuite ramené dans la chambre d'analyse et les spectres  $Pu4f$  ont été enregistrés en faisant attention à limiter l'influence des rayons X. En effet, une réactivité sous faisceau a déjà été mise en évidence par Sharma et al. [116], montrant que les rayons X pouvaient briser des liaisons chimiques et favoriser la diffusion des éléments. Pour éviter cela, l'échantillon a été physiquement déplacé hors du faisceau de rayons X entre chaque acquisition réalisée sur une période de 18 heures. La Figure III-44 montre les spectres  $Pu4f$  enregistrés au début et à la fin de l'analyse.

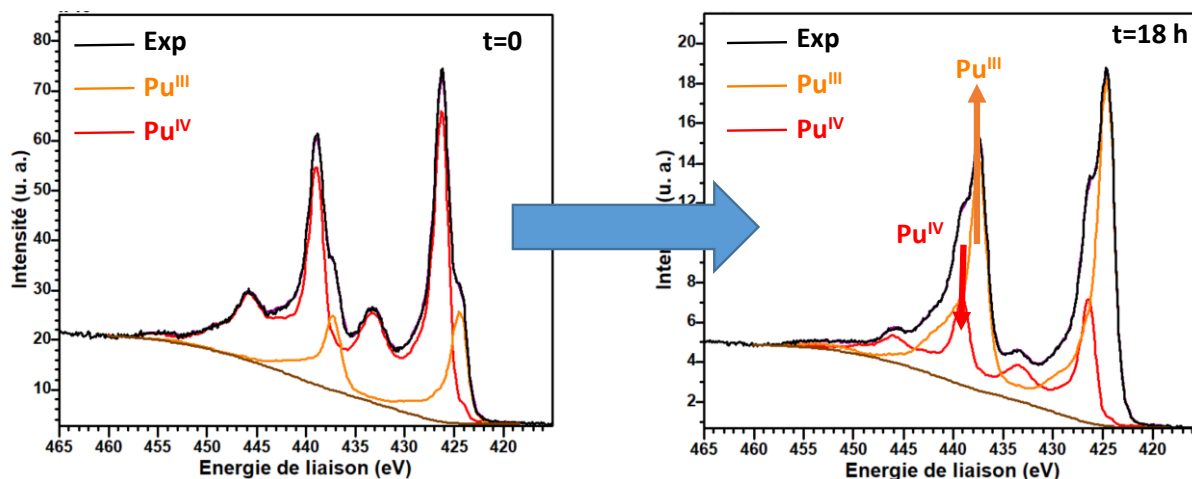


Figure III-44 : Spectres  $Pu4f$  enregistrés au début et à la fin de l'auto-réduction, analysés à l'aide de composantes de référence  $Pu^{IV}$  et  $Pu^{III}$ .

Les spectres sont ensuite analysés de la même façon qu'en partie 3.II, en prenant en compte les composantes de référence déterminées précédemment. L'épaisseur de  $PuO_2$  a ensuite été déterminée avec la méthode Thickogram. L'évolution de l'épaisseur de  $PuO_2$  en fonction du temps est représentée sur la Figure III-45a. Les résultats montrent une décroissance de l'épaisseur de la couche de  $PuO_2$ , cet oxyde se réduisant au fur et à mesure en  $Pu_2O_3$ . Le suivi de transformation a permis d'en déduire l'épaisseur de la couche  $Pu_2O_3$  ainsi formée grâce à l'Equation III-13 :

$$e_{Pu2O3} = e_{Pu2O3}^i + \frac{2V_m^{PuO2}}{3V_m^{Pu2O3}}(e_{PuO2}^i - e_{PuO2}) \quad \text{Equation III-13}$$

avec  $e$  l'épaisseur de la couche,  $e^i$  l'épaisseur initiale de la couche, et  $V_m$  le volume molaire. L'évolution de l'épaisseur de  $Pu_2O_3$  est représentée sur la Figure III-45b.

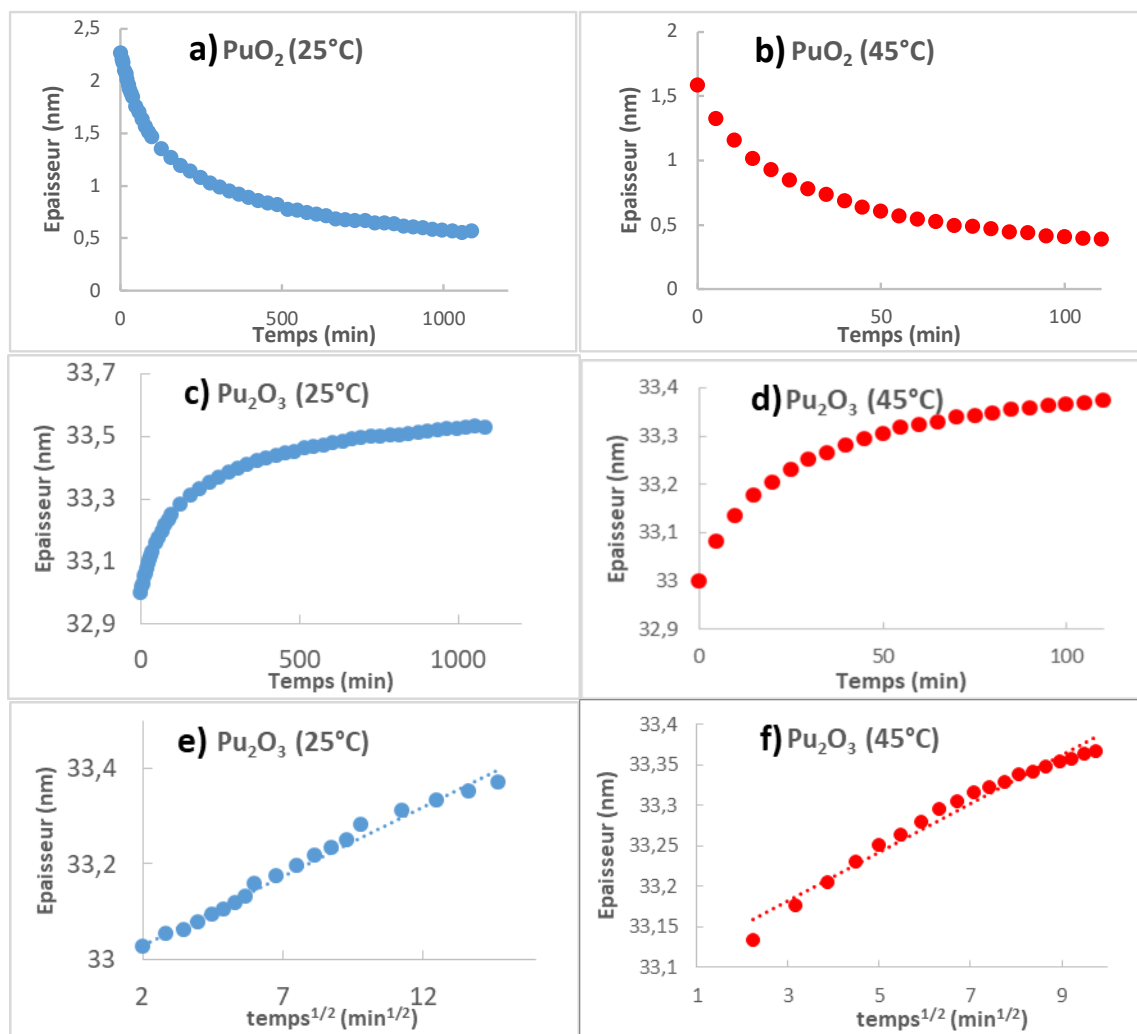


Figure III-45 : Evolution des épaisseurs de PuO<sub>2</sub> et Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durant l'auto-réduction de PuO<sub>2</sub> en Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sous vide à 25°C (a,c) et 45 °C (b,d), et évolution de l'épaisseur de Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en fonction de la racine du temps à 25 et 45 °C (e,f).

L'épaisseur de Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a ensuite été tracée en fonction de la racine carrée du temps d'exposition. Comme montré en Figure III-45e, une évolution linéaire a été obtenue montrant que la cinétique de croissance de Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pendant l'auto-réduction de PuO<sub>2</sub> est parabolique. La constante cinétique parabolique a été ensuite calculée :  $k_p = 1,39 \cdot 10^{-5} \text{ nm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . A partir de cette constante et de l'Equation III-12, le coefficient d'auto-diffusion de l'oxygène à 25°C a été déduit soit :  $D_{25^\circ\text{C}} = 2,6 \cdot 10^{-6} \text{ nm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

Une expérience similaire a été menée avec une température d'auto-réduction plus élevée, 45°C. Pour cela, l'échantillon a été préparé exactement de la même manière. Cependant, il n'est pas possible de chauffer l'échantillon pendant l'acquisition des spectres Pu4f car le chauffage par induction crée un champ magnétique qui modifie l'énergie cinétique des photoélectrons. L'échantillon a donc été chauffé et maintenu à 50°C pendant 3 minutes hors du faisceau X, puis analysé sans chauffe pendant les 2 minutes que durent l'analyse. A la fin de ces 2 minutes, la température de l'échantillon est redescendue à 38°C. Pour cette raison, la température moyenne d'auto-réduction est considérée comme de 45°C. L'expérience a duré 2 heures avant que le PuO<sub>2</sub> ne disparaisse complètement. L'évolution des épaisseurs de PuO<sub>2</sub> et de Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est représentée sur la Figure III-45b et d. L'analyse cinétique (Figure III-45f) a montré une croissance parabolique de Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avec une constante cinétique  $k_p = 2,1 \cdot 10^{-5} \text{ nm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , conduisant à un coefficient d'auto-diffusion de l'oxygène à 45°C de  $D_{45^\circ\text{C}} = 3,5 \cdot 10^{-6} \text{ nm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

Afin d'être en mesure de connaître la valeur du coefficient d'auto-diffusion à toutes les températures, Wagner [115] et Wach [117] ont développé une méthode permettant son évaluation à partir d'une seule valeur de celui-ci. Ainsi, l'Equation III-14 reprend l'expression générale du coefficient d'auto-diffusion en fonction de la température, de l'énergie d'activation de l'auto-diffusion  $E_a$  et du facteur pré-exponentiel  $D_0$ . Wagner et Wach ont exprimé ce facteur pré-exponentiel en fonction de l'énergie d'activation  $E_a$  et de deux constantes propres à l'élément diffuseur, qui est dans notre cas l'oxygène (Equation III-15). Ces deux constantes sont  $\theta$ , la température caractéristique de vibration, et  $D_\theta$ , qui se détermine à partir du principe d'incertitude d'Heisenberg. Il est alors possible de réintroduire ces constantes dans l'expression classique du coefficient d'auto-diffusion, obtenant ainsi l'Equation III-16. Pour l'oxygène, ces valeurs sont disponibles dans la littérature :  $\theta = 2230$  K [118] et  $D_\theta = 1,99.10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$  [117].

$$D_T = D_0 e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad \text{Equation III-14}$$

$$D_0 = D_\theta e^{\frac{-E_a}{R\theta}} \quad \text{Equation III-15}$$

$$D = D_\theta e^{\frac{-E_a}{R} \left( \frac{1}{T} + \frac{1}{\theta} \right)} \quad \text{Equation III-16}$$

A partir de l'Equation III-16 et des données expérimentales, il est possible de déterminer l'énergie d'activation correspondante à 25 et 45°C. Les valeurs obtenues sont données dans le Tableau III-2. Une valeur moyenne d'énergie d'activation de 99,6 kJ/mol a donc été retenue afin de paramétrer l'Equation III-16 décrivant l'évolution du coefficient d'auto-diffusion en fonction de la température, présentée en Figure III-46.

| Température (°C)              | 25   | 45    |
|-------------------------------|------|-------|
| Energie d'activation (kJ/mol) | 96,4 | 102,8 |

Tableau III-2 : Energies d'activation du phénomène d'auto-diffusion de l'oxygène dans  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  à 25 et 45°C.

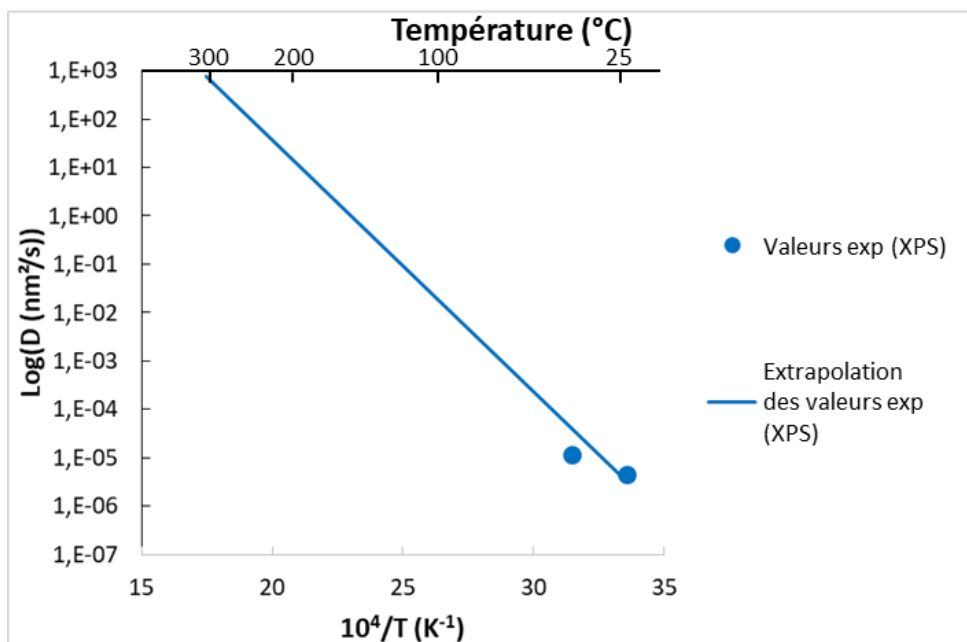


Figure III-46 : Evolution du coefficient d'auto-diffusion de l'oxygène à travers la couche de  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  entre 30°C et 300°C, tracée à partir des valeurs expérimentales obtenues à 25°C et 45°C.

Ces valeurs du coefficient d'auto-diffusion ayant été obtenues à partir de données expérimentales acquises à basse température, il est important de les comparer à des valeurs

obtenues à plus haute températures. L'analyse cinétique effectuée en partie 3.IV à partir des diffractogrammes des rayons X a permis de déterminer les constantes de croissance parabolique pour chaque phase de façon indépendante. Il est donc possible de déterminer la constante de croissance parabolique du  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  sur un laps de temps pendant lequel il n'y a pas de croissance du  $\text{PuO}_2$ . Sur cet intervalle de temps, la couche de  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  ne présente aucun risque d'être consommée par la croissance du  $\text{PuO}_2$  et sa croissance ne dépend que de la diffusion d'oxygène. Il est alors possible de déterminer le coefficient d'auto-diffusion pour chaque température d'exposition. Ces coefficients sont représentés en Figure III-47.

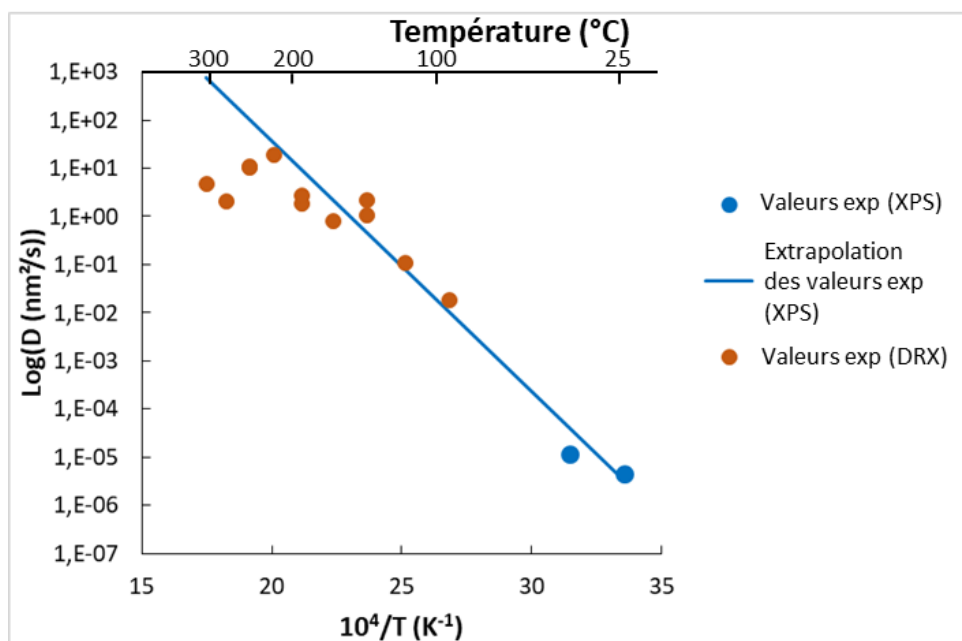


Figure III-47 : Evolution du coefficient d'auto-diffusion de l'oxygène à travers la couche  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  déterminé par croissance de  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  par oxydation pour des températures allant de 100 à 300°C et par auto-réduction de  $\text{PuO}_2$  à 25 et 45°C.

La représentation  $\ln(D)=f(1/T)$  est linéaire, que ce soit à partir de la croissance du  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  ou de l'auto-réduction de  $\text{PuO}_2$ , ce qui permet de déterminer le facteur pré-exponentiel et l'énergie d'activation. L'évolution du coefficient d'auto-diffusion en fonction de la température est donnée dans l'Equation III-17. Afin de comparer les coefficients d'auto-diffusion déterminés par auto-réduction du  $\text{PuO}_2$  et par croissance du  $\text{Pu}_2\text{O}_3$ , ceux-ci sont représentés pour une plage de température allant de 25 à 300°C. Les coefficients d'auto-diffusion déterminés par auto-réduction du  $\text{PuO}_2$  sont proches de ceux déterminés par croissance de  $\text{Pu}_2\text{O}_3$ , ce qui montre que les deux méthodes permettent de calculer ce coefficient d'auto-diffusion. Cela montre également que les pressions d'interface  $\text{PuO}_2/\text{Pu}_2\text{O}_3$  sont similaires dans les deux conditions, même si elles sont différentes de la pression d'équilibre. Les valeurs numériques utilisées dans l'Equation III-17 proviennent des données à haute température, celles-ci étant plus nombreuses.

$$D_O = 3,8 \cdot 10^{-6} \exp\left(\frac{-71800}{RT}\right) \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad \text{Equation III-17}$$

### III. 5. 4 Loi générale de cinétique de croissance parabolique de la couche d'oxyde de Pu

Les analyses présentées dans cette partie ont permis de caractériser l'influence de la pression d'oxygène et de la température sur la constante cinétique parabolique de croissance de la couche d'oxyde. Il est alors possible d'exprimer cette constante en fonction des différents paramètres expérimentaux :

$$k_p = 1,25 \cdot 10^{-5} \exp\left(\frac{-71800}{RT}\right) \sqrt[6]{\frac{p_{O_2}^{ext}}{p^0}} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad \text{Equation III-18}$$

## III. 6 Conclusions

Les analyses par diffraction des rayons X ont permis de montrer la présence de 5 phases au cours de l'oxydation du plutonium :  $\text{PuO}_2$ ,  $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$ ,  $\beta\text{-Pu}_2\text{O}_3$ , Pu  $\beta$  (ou  $\gamma$  selon la température) et le substrat en phase  $\delta$ . La combinaison des résultats de diffraction rasante, de spectroscopie Raman et de l'imagerie par MEB FIB ont permis de montrer que le  $\text{PuO}_2$  formait une couche à la surface de l'échantillon, que les phases  $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$  et  $\beta\text{-Pu}_2\text{O}_3$  formaient une seule couche mixte composée d'aiguilles larges d'environ 50 nm, et que la phase pure du Pu se formait à l'interface entre les oxydes et le Pu  $\delta$ .

L'étude de l'instauration de la couche d'oxyde à température ambiante a permis de montrer que le  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  formait très rapidement une couche épaisse ( $> 5$  nm), trop rapidement pour pouvoir déterminer si la cinétique d'instauration du  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  est linéaire ou parabolique. En revanche, la phase  $\text{PuO}_2$  présente une croissance parabolique, atteignant environ 2,5 nm au bout de 45 min d'exposition. Il a ainsi été possible de déterminer une constante cinétique parabolique du  $\text{PuO}_2$  pour les premiers instants d'oxydation,  $k_{p\text{PuO}_2} = 8,25 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Il a également pu être démontré que la croissance du  $\text{PuO}_2$  implique l'existence d'un processus de transport diffusionnel.

La cinétique d'oxydation du plutonium se divise en deux étapes distinctes, tout d'abord une croissance parabolique, puis une cinétique linéaire accélérée. Les cinétiques enregistrées sous différentes conditions de températures et de pression ont permis de montrer une dépendance de la cinétique d'oxydation du plutonium en fonction de la température et de la pression partielle d'oxygène. Ces dépendances sont réunies dans l'Equation III-18 qui exprime le coefficient de croissance parabolique de la couche d'oxyde en fonction des différents paramètres expérimentaux.

L'analyse de la surface des échantillons a permis de montrer que la croissance parabolique correspond à la croissance d'une couche d'oxyde couvrante. Au moment du breakaway, cette couche d'oxyde se fissure, faisant apparaître des nodules qui vont venir couvrir tout l'échantillon. Les coupes transverses de ces nodules ont montré que la couche d'oxyde s'enfonce beaucoup plus profondément, et que les oxydes formés sont très fissurés, contrairement aux morphologies observées hors de ces nodules. L'étude paramétrique du breakaway a montré qu'il n'était pas répétable, mais que le paramètre de maille et l'épaisseur de la phase  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  semblaient avoir une importance dans son apparition.

Afin de déterminer les mécanismes d'oxydation du plutonium, les résultats expérimentaux ont été interprétés au travers de la théorie d'oxydation de Wagner. A partir des différents défauts

envisageables, il a été possible de déterminer grâce à l'étude de l'influence de la pression d'oxygène et du mode de croissance de la couche d'oxyde grâce à l'utilisation de marqueurs inertes que le défaut majoritaire lors de la croissance parabolique de la couche d'oxyde est l'oxygène interstitiel. Il a également été possible de déterminer son coefficient d'auto-diffusion en suivant par XPS l'auto-réduction du  $\text{PuO}_2$  sous ultra vide, et en suivant par DRX la croissance du  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  pendant l'oxydation. Ces deux méthodes ont convergé à un même résultat, permettant de déterminer le coefficient d'auto-diffusion de l'oxygène à travers  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  :  $D_O^{auto-0} = 3,8 \cdot 10^{-6} \exp\left(\frac{71800}{RT}\right) \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

Aussi, il apparaît que l'oxydation du plutonium se fait tout d'abord par diffusion d'oxygène interstitiel au travers d'une couche mixte de  $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$  et  $\beta\text{-Pu}_2\text{O}_3$ . Cette couche croît jusqu'à se fissurer, permettant ainsi la formation de nodules qui vont se multiplier, jusqu'à recouvrir la surface.

L'ensemble des résultats obtenus seront discutés plus en détail dans le Chapitre V.





# Chapitre IV Influence des principaux éléments d'alliage sur l'oxydation du plutonium

## Table des matières

|                                                                                                                     |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Chapitre IV Influence des principaux éléments d'alliage sur l'oxydation du plutonium .....                          | 132 |
| IV. 1 Influence du carbone sur les cinétiques d'oxydation du plutonium .....                                        | 133 |
| IV. 1. 1 Mise en évidence d'une nouvelle phase cristalline après recuit de stabilisation de la phase $\delta$ ..... | 133 |
| IV. 1. 2 Impact de la présence de l'oxycarbure sur la cinétique d'oxydation .....                                   | 138 |
| IV. 2 Influence du gallium sur l'oxydation du plutonium .....                                                       | 139 |
| IV. 2. 1 Analyse classique des spectres EXAFS enregistrés aux seuils K du Ga et $L_{III}$ du Pu .....               | 140 |
| IV. 2. 2 Analyse des spectres EXAFS en utilisant une approche Monte Carlo Inverse .....                             | 142 |
| IV. 3 Conclusions .....                                                                                             | 159 |

Ce chapitre est dédié à l'étude du comportement de certains éléments autres que le Pu au cours du processus d'oxydation et de leur influence sur les cinétiques de réaction. Ces éléments présents dans l'alliage sont évidemment le gallium, qui est l'élément permettant de stabiliser la phase  $\delta$ , et le carbone, qui est une impureté généralement présente dans le métal.

Ainsi, la première partie du chapitre traite de l'impact du carbone sur le processus d'oxydation, avec la mise en évidence de nouvelles phases carburées grâce à des caractérisations menées par DRX et XPS et de l'influence de ces phases sur les cinétiques de croissance des oxydes de Pu mentionnés précédemment. La seconde partie se concentre spécifiquement sur l'étude du comportement du gallium au cours de processus d'oxydation. Cette étude a nécessité de réaliser des expériences d'analyses EXAFS sur la ligne MARS du synchrotron SOLEIL. Elle a également exigé de mettre en place des moyens d'analyses numériques de type « Monte Carlo Inverse » via le Code EvAX afin de pouvoir exploiter pleinement les données expérimentales obtenues.

## IV. 1 Influence du carbone sur les cinétiques d'oxydation du plutonium

### IV. 1. 1 Mise en évidence d'une nouvelle phase cristalline après recuit de stabilisation de la phase $\delta$

La préparation des échantillons utilisés dans ce travail de thèse commence par une étape de polissage. Ce polissage entraîne une déstabilisation de la phase  $\delta$ , métastable à température ambiante, et la formation des phases  $\alpha'$  et  $\gamma'$  (Figure IV-1a). Afin de restaurer la phase  $\delta$ , il est nécessaire d'effectuer un recuit sous vide à des températures supérieures à 300°C, température minimale de stabilité de la phase  $\delta$  pour l'alliage PuGa 1%at.. Après recuit à 350°C pendant 30 minutes sous vide secondaire, les phases  $\alpha'$  et  $\gamma'$  ne sont plus présentes et la phase  $\delta$  est complètement restaurée (Figure IV-1b). L'analyse par diffraction des rayons X montre également la formation d'une fine couche de  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  (quelques nanomètres d'après l'analyse Rietveld). Cependant, d'autres pics de diffraction, ne correspondant à aucune de ces phases, sont présents à des positions d'environ  $2\theta=14,25^\circ$  et  $17^\circ$ . Ces pics révèlent la présence d'une phase cristalline de structure de type NaCl, avec un paramètre de maille de 4,966 Å. Cette phase a été identifiée comme étant PuO (fiche PDF n°04-003-0546).

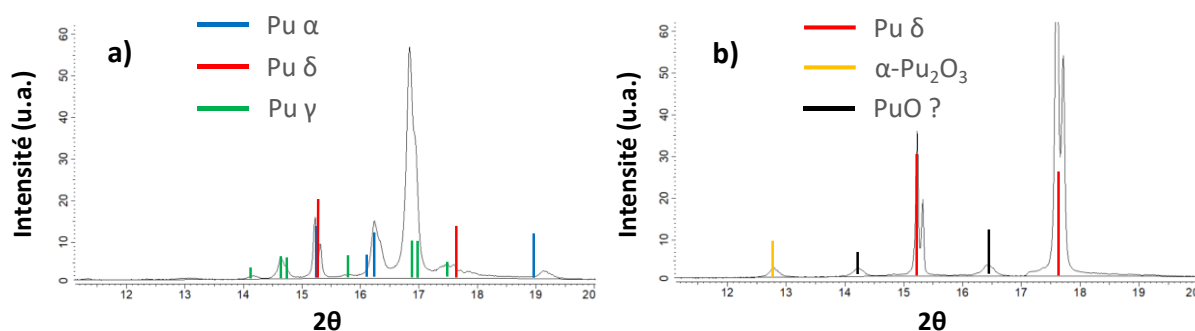


Figure IV-1 : Diffractogrammes des rayons X obtenus a) après polissage et b) après polissage et recuit de 30 min à 350°C sous vide secondaire.

De précédentes études [27, 119] ont montré que la phase PuO est instable, et que la présence de carbone conduit à la formation d'un oxycarbure de même structure cristallographique. Afin de déterminer la nature (oxyde ou oxycarbure) de la nouvelle phase observée après recuit à 350°C sous vide secondaire, l'échantillon recuit a été caractérisé par XPS. La surface de l'échantillon

présentant une couche épaisse de pollution, celle-ci a été légèrement nettoyée par érosion ionique. Les spectres correspondant aux contributions C1s, O1s et Pu4f ont été enregistrés.

Le pic du niveau électronique C1s fait apparaître trois composantes distinctes (Figure IV-2a). La première composante à 286,5 eV correspond au carbone de pollution [111], qui ne peut pas être totalement enlevé pendant l'étape de nettoyage de l'échantillon par érosion du fait de la re-déposition. Ensuite, deux fines composantes sont visibles à 281,5 et 282,5 eV. Ces composantes correspondent respectivement à la présence d'un carbure et d'un oxycarbure. Ces composantes ont été attribuées ainsi grâce aux travaux de D'Angelo et al. sur l'oxycarbure de silicium [120]. Les auteurs ont montré que la composante C1s de l'oxycarbure présente une énergie de liaison supérieure de 1 eV à la composante du carbure. Aucune indexation n'a pu être réalisée à partir de travaux sur le Pu. En effet, la seule étude XPS sur les carbures et oxycarbures de Pu fait apparaître un unique pic large, probablement dû à une faible résolution énergétique de l'appareil [84]. La contribution O1s fait, quant à elle, apparaître deux composantes (Figure IV-2b), une liée à la pollution en surface de l'échantillon, et l'autre à la présence d'oxygène sous forme  $O^{2-}$ . Malheureusement, comme indiqué précédemment, il n'est pas possible de séparer cette composante afin de déterminer si l'oxygène provient des oxydes  $PuO_2$  ou  $Pu_2O_3$  ou de la nouvelle phase.

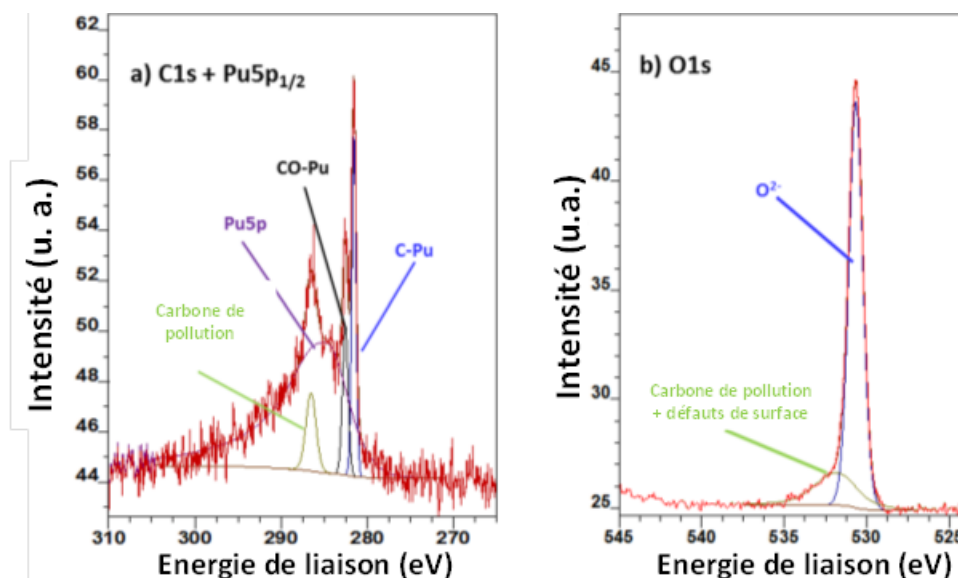


Figure IV-2 : Spectres XPS a) C1s et b) O1s d'un échantillon recuit 30 min à 350°C sous vide secondaire.

Les composantes de référence  $Pu^{IV}$ ,  $Pu^{III}$  et  $Pu^0$  déterminées auparavant ont été utilisées afin de restituer le spectre expérimental correspondant à la contribution Pu4f (Figure IV-3a). L'utilisation de ces composantes ne permet pas d'obtenir un résultat satisfaisant. En effet, la superposition des spectres expérimental et calculé (à partir des spectres de référence puis ajustement manuel) montrent un défaut d'intensité autour de 423,4 et 436,4 eV. Afin d'obtenir un spectre calculé correspondant parfaitement au spectre expérimental, il est nécessaire d'ajouter une nouvelle composante, appelée par la suite  $Pu^X$ , possédant une énergie de liaison comprise entre celles des composantes  $Pu^0$  et  $Pu^{III}$  (Figure IV-3b). Cette composante ne correspond ni au  $Pu_2O_3$  ni au métal, et résulterait donc de la présence du carbure et de l'oxycarbure révélés par l'analyse des contributions C1s. La forme de la composante  $Pu^X$  de référence a été obtenue à partir d'un échantillon recuit pendant 2 h à 350°C sous vide secondaire (Figure IV-3c).

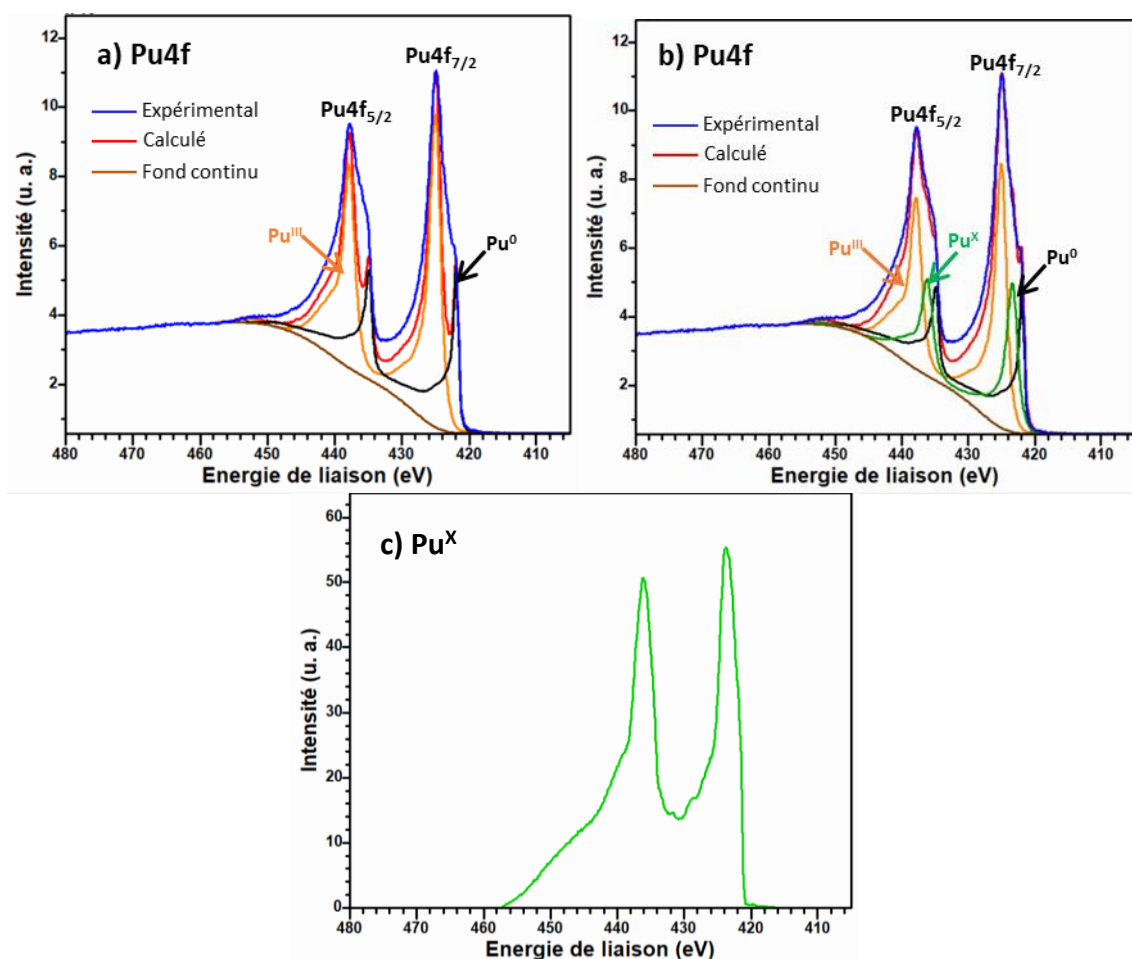


Figure IV-3: Spectre XPS Pu4f d'un échantillon recuit 30 min à 350°C sous vide secondaire et comparaison avec le spectre calculé en tenant compte a) uniquement des composantes de référence Pu<sup>0</sup> et Pu<sup>III</sup>, et b) de la composante Pu<sup>X</sup> en plus. c) Composante de référence Pu<sup>X</sup> déterminée expérimentalement à partir d'un échantillon recuit pendant 2h à 350°C sous vide secondaire.

Afin de déterminer où la nouvelle phase se situe dans la couche d'oxyde, un profil de spectres en profondeur a été réalisé. Pour cela, l'échantillon a subi une succession d'érosions ioniques de deux minutes chacune, suite auxquelles les contributions Pu4f, C1s et O1s ont été enregistrées systématiquement. La Figure IV-4 montre l'évolution des intensités relatives des différentes composantes observées (C-Pu, CO-Pu, O<sup>2-</sup>, Pu<sup>0</sup>, Pu<sup>III</sup> et Pu<sup>X</sup>) en fonction du temps d'érosion et donc de la profondeur à l'intérieur de l'échantillon. L'épaisseur totale érodée est d'environ 50 nm. Trois régions distinctes apparaissent sur ce profil de composition en profondeur. En extrême surface se trouve une couche de Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En effet, cette première couche présente pour composantes majoritaires Pu<sup>III</sup> et O<sup>2-</sup>, avec un rapport d'intensités relatives 2/3, tandis que les autres composantes sont négligeables. La seconde région voit les composantes C-Pu, CO-Pu et Pu<sup>X</sup> atteindre leur maximum d'intensité relative, tandis que l'intensité relative des composantes Pu<sup>III</sup> et O<sup>2-</sup> diminue et que celle de Pu<sup>0</sup> augmente. Cette région correspond à la nouvelle phase contenant du carbone, dont l'épaisseur semble très fine. En effet, même à lorsque l'intensité relative des composantes liées à cette phase sont à leurs maxima, ces intensités sont inférieures à celles des autres composantes. Enfin, la troisième région correspond au métal. La composante Pu<sup>0</sup> est à son maximum d'intensité relative, tandis que l'intensité des autres composantes est quasiment nulle.

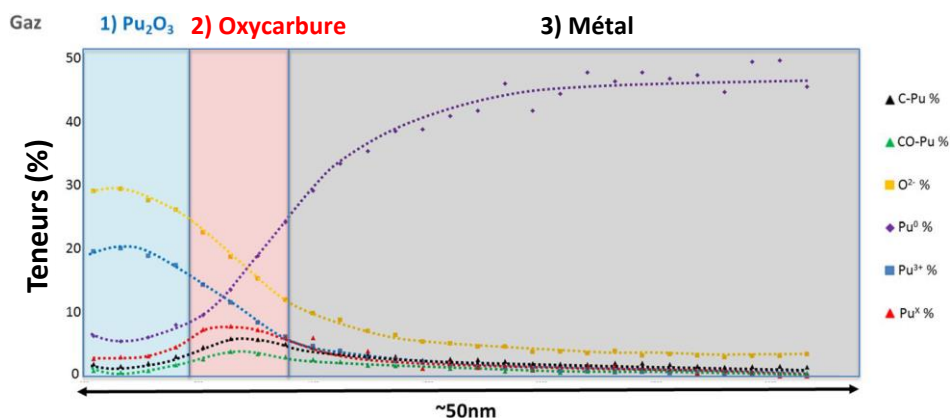


Figure IV-4 : Profil de composition obtenu suite à des érosions successives de l'échantillon recuit 30 min à 350°C sous vide secondaire.

Il est important de noter que tous ces résultats, que ce soit la forme de la composante Pu<sup>x</sup> et la position de la nouvelle phase ont été obtenus suite à des érosions de la couche d'oxyde. Or, l'érosion ionique a tendance à engendrer une érosion préférentielle des éléments légers (C, O) par rapport aux éléments lourds (Pu) [121]. Il convient donc de lever toute ambiguïté sur l'éventuelle influence de l'érosion sur nos résultats. Pour cela, la surface d'un échantillon oxydé en Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a été analysée avant et après un recuit de 30 min à 350°C sous ultra-vide. Initialement, la composante Pu4f ne présente que du Pu<sup>3+</sup>. Cependant, suite au recuit, les pics se sont élargis et décalés vers des énergies de liaison plus faibles, indiquant la présence de la composante Pu<sup>x</sup> (Figure IV-5a). L'analyse de la composante C1s montre également l'apparition des pics C-Pu et CO-Pu, caractéristiques de la nouvelle phase (Figure IV-5b). La composante Pu<sup>x</sup> obtenue dans ces conditions a été extraite et comparée à la composante Pu<sup>x</sup> obtenue après érosion (Figure IV-5c). Bien que les formes et intensité des deux composantes soient légèrement différentes, les énergies sont identiques, indiquant que l'érosion n'a que peu d'effet sur la nature chimique de la nouvelle phase observée. L'érosion aurait également tendance à faire pénétrer le carbone plus profondément dans la couche étudiée [122]. Or, Donald et Chung [123] ont bien observé sur des coupes transverses (sans érosion) la présence d'un oxycarbure Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>C à l'interface métal/oxyde. La position de la nouvelle phase observée dans cette présente étude n'est donc pas due à l'érosion.

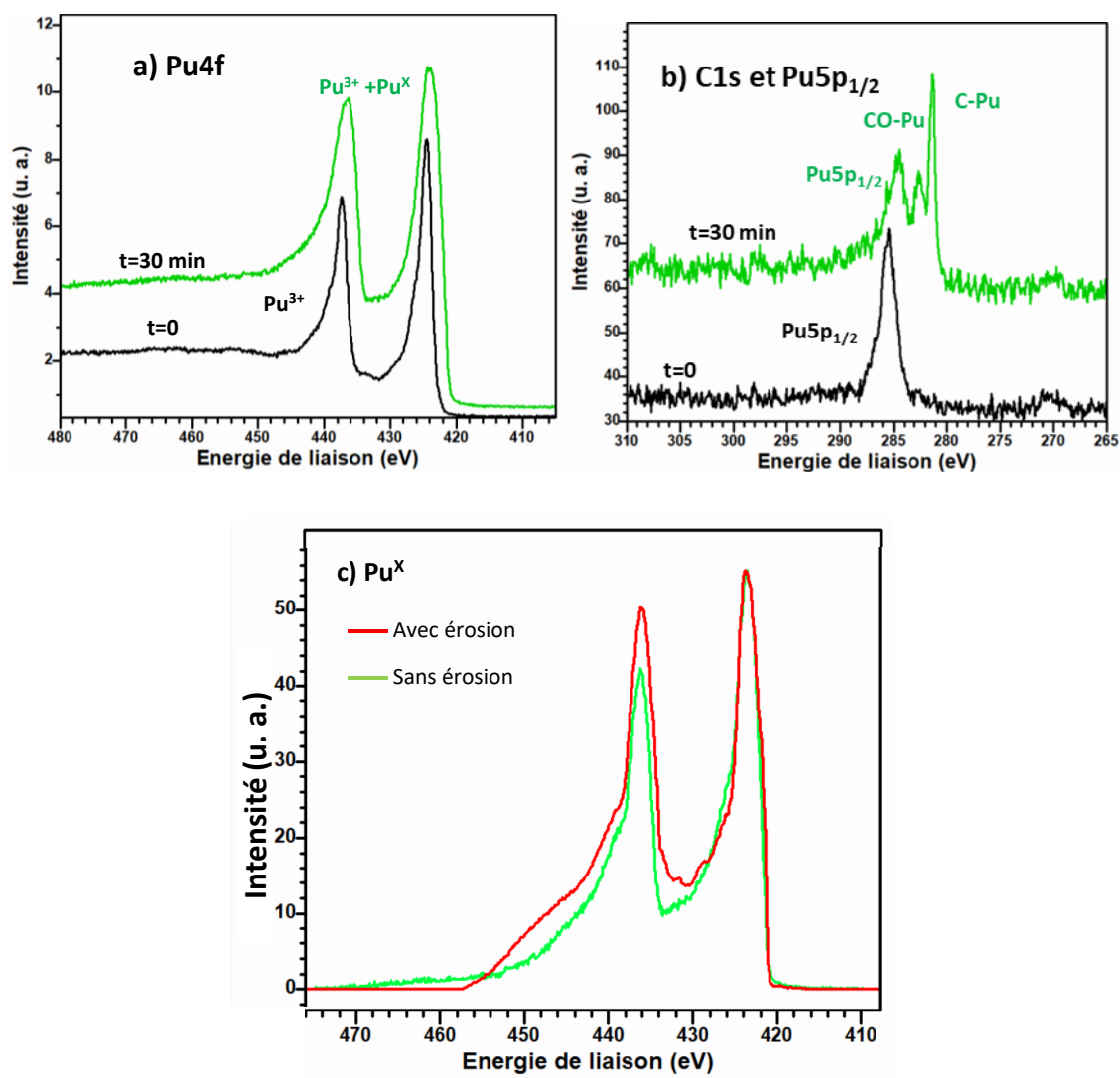


Figure IV-5 : Spectres XPS a) Pu4f et b) C1s-Pu5p<sub>1/2</sub> d'un échantillon oxydé en Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avant et après 30 min de recuit à 350°C sous ultra-vide. c) Comparaison des composantes Pu<sup>x</sup> obtenues à partir d'un échantillon recuit pendant 2 h à 350°C sous vide secondaire puis érodé, et à partir d'un échantillon recuit 30 min à 350°C sous ultra vide, sans érosion.

En conclusion, les analyses DRX et XPS ont montré la formation d'une nouvelle phase suite au recuit à 350°C sous vide secondaire. Cette phase présente la même structure cristallographique que PuO, avec un paramètre de maille de 4,996 Å. Les analyses XPS ont montré la présence de carbone au sein de cette phase, sous forme de carbure et d'oxycarbure, ainsi que la présence d'une nouvelle composante Pu<sup>x</sup>. Il apparaît sur le profil de composition en profondeur que les teneurs en carbure, oxycarbure et Pu<sup>x</sup> évoluent de façon identique. Ces trois composantes représentent donc la même phase. Cette nouvelle phase est constituée d'un mélange de Pu, C et O. L'oxycarbure se formant par substitution de C par O dans le carbure de plutonium [85, 86], cette nouvelle phase sera considérée dans ce chapitre comme un oxycarbure de composition PuC<sub>x</sub>O<sub>1-x</sub> avec x compris entre 0 et 1.

## IV. 1. 2 Impact de la présence de l'oxycarbure sur la cinétique d'oxydation

## IV. 1. 2. 1 Cinétique de croissance de l'oxycarbure

Afin de déterminer la cinétique de croissance de l'oxycarbure, un échantillon a été recuit à 350°C sous vide secondaire. Des diffractogrammes ont été enregistrés toutes les 15 min pendant 2h15. L'oxycarbure est présent dès les premiers instants du recuit à cette température, et son épaisseur a été déterminée par analyse Rietveld en fonction du temps. L'évolution de l'épaisseur de l'oxycarbure en fonction du temps est représentée en Figure IV-6a, et en fonction de racine carrée du temps en Figure IV-6b. Il apparaît que l'oxycarbure présente une croissance parabolique, avec une constante cinétique  $k_p = 3,0 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

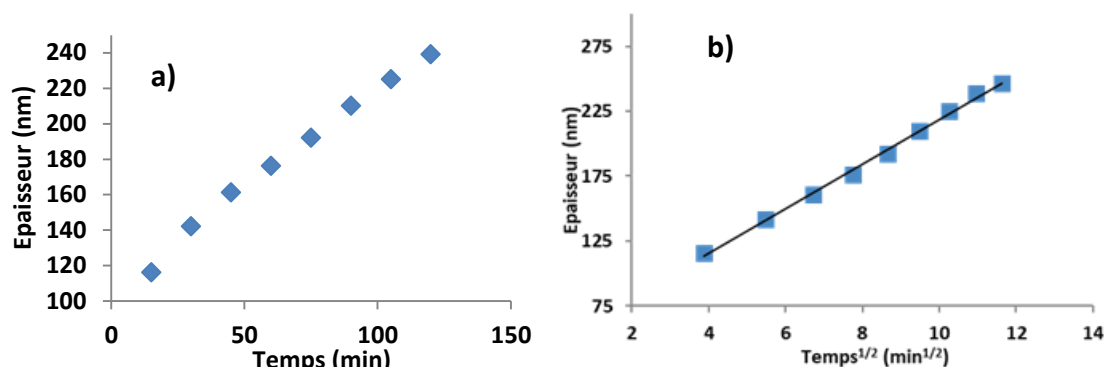


Figure IV-6 : Evolution de l'épaisseur de l'oxycarbure lors du recuit à 350°C sous vide secondaire en fonction a) du temps et b) de la racine carrée du temps.

Afin d'évaluer l'influence de la température sur la formation de l'oxycarbure, plusieurs échantillons ont été maintenus sous vide secondaire à des températures allant de 300 à 350°C. Ces maintiens en température ont été suivis par DRX. Les délais d'apparition de l'oxycarbure en fonction de la température ont été relevés et sont présentés dans le Tableau IV-1. Ainsi, le recuit des échantillons étudiés dans le Chapitre III a été effectué à 300°C pendant 10 min, durée bien inférieure aux 40 min nécessaires à l'apparition de l'oxycarbure à cette température.

| Température (°C)           | 350                              | 320    | 310    | 300    |
|----------------------------|----------------------------------|--------|--------|--------|
| Apparition de l'oxycarbure | Pendant la montée en température | 15 min | 30 min | 40 min |

Tableau IV-1 : Temps de recuit sous vide secondaire à différentes températures correspondant à l'apparition de l'oxycarbure.

## IV. 1. 2. 2 Influence de la présence initiale d'oxycarbure sur la croissance de la couche d'oxyde.

Afin d'étudier l'influence de l'oxycarbure sur la croissance des autres oxydes de Pu, plusieurs échantillons ont été préparés de façon à présenter différentes épaisseurs initiales de couche d'oxycarbure. Le premier échantillon, servant de référence, a été recuit pendant 10 min à 300°C, de façon à ne pas présenter d'oxycarbure, mais une fine couche de  $\text{Pu}_2\text{O}_3$ . Le second échantillon a été recuit 5 min à 350 °C et présente une couche initiale de 50 nm d'oxycarbure et une fine couche de

$\text{Pu}_2\text{O}_3$  d'environ 120 nm. Le troisième échantillon présente une couche initiale d'environ 250 nm d'oxycarbure et 250 nm de  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  suite à un recuit de 2 h à 350°C. Ensuite, ces échantillons ont été oxydés à 150°C sous 100 mbar d' $\text{O}_2$ . L'évolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde en fonction du temps est représentée en Figure IV-7a. Aucun breakaway n'a été observé sur l'échantillon 2, contrairement à l'échantillon 1 qui montre un breakaway au bout de 30 h, tandis que la couche d'oxyde de l'échantillon 3 ne s'est pas épaissie au cours des 120 h d'exposition, mais l'oxyde  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  initial s'est oxydé en  $\text{PuO}_2$  au bout de la première heure d'oxydation. La Figure IV-7b montre l'évolution de l'épaisseur totale de la couche d'oxyde en fonction de la racine carrée du temps. La constante parabolique d'oxydation de l'échantillon ne contenant pas de  $\text{PuC}_x\text{O}_{1-x}$  à sa surface ( $k_p=8,3 \mu\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ) est environ 3 fois plus élevée que celle de l'échantillon avec 50 nm d'oxycarbure ( $k_p=2,8 \mu\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ). Il apparaît donc que la couche d'oxycarbure joue un rôle de protection important envers l'oxydation haute température. Il semble même exister une épaisseur critique d'oxycarbure qui bloquerait totalement la croissance de la couche d'oxyde tel que suggéré par la cinétique d'oxydation de l'échantillon présentant une couche initiale de 250 nm de  $\text{PuC}_x\text{O}_{1-x}$ .

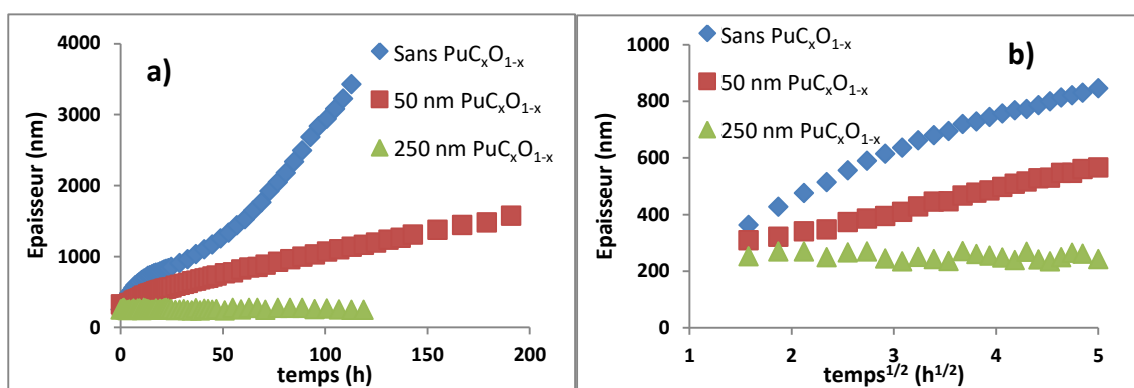


Figure IV-7 : Evolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde à 150°C sous 100 mbar d' $\text{O}_2$  en fonction a) du temps et b) de racine carrée du temps pour des échantillons présentant différentes épaisseurs d'oxycarbure avant l'oxydation.

## IV. 2 Influence du gallium sur l'oxydation du plutonium

Comme suggéré par les précédentes études de la littérature [1, 67, 72], la présence du Ga dans l'alliage semble avoir pour effet de diminuer les cinétiques d'oxydation par rapport au plutonium pur. Cependant, les raisons de cet effet positif ne sont pour l'instant pas identifiées. Certains auteurs ont évoqué, à la suite de caractérisations expérimentales, la formation de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  [46, 71], tandis que d'autres études ont démontré via des approches numériques que le Ga pourrait énergétiquement se positionner en substitution du Pu dans la couche d'oxyde [72, 73]. Afin d'apporter de nouveaux éléments de réponse concernant l'influence du Ga pendant l'oxydation, des analyses EXAFS ont été menées dans le cadre de ce travail de thèse. Celles-ci ont eu pour objectif de localiser le Ga au cours du processus d'oxydation grâce à une description fine de la structure locale atomique l'environnant. Ces investigations par EXAFS, effectuées pour la première fois dans l'objectif de comprendre le rôle du Ga, se sont portées exclusivement sur la couche de  $\text{PuO}_2$ . En effet, bien que le gallium ait également été observé dans la couche de  $\text{Pu}_2\text{O}_3$ , l'analyse plus complexe n'a pas été mise en œuvre dans le cadre de cette thèse.

## IV. 2. 1 Analyse classique des spectres EXAFS enregistrés aux seuils K du Ga et L<sub>III</sub> du Pu

A partir de chaque spectre d'absorption, le spectre EXAFS et sa transformée de Fourier (TF) ont été obtenus via la procédure classique d'extraction (décrite en 2.III.4.2.a) à l'aide du logiciel Athena [101]. Le spectre EXAFS présente des oscillations liées à l'organisation atomique locale autour de l'atome sondé. La TF de ce spectre EXAFS s'apparente à une pseudo-distribution radiale révélant des contributions correspondantes aux différentes sphères de coordination observables. A partir d'un modèle structural, il est alors possible d'effectuer un affinement des paramètres de cette structure pour obtenir un spectre EXAFS cohérent avec le spectre expérimental. Cet affinement se fait à partir de l'équation EXAFS (Equation II.7) à l'aide du logiciel Artemis [102]. Les paramètres structuraux ajustables sont notamment la distance entre les atomes, le nombre de voisins et le désordre structural et thermique. Certains autres paramètres de l'équation EXAFS, tels que le déphasage et le facteur de diffusion atomique des éléments retro-diffusants, ont été obtenus par calcul ab-initio à l'aide du code FEFF [103]. Les analyses EXAFS ont été réalisées sur un échantillon préalablement oxydé pendant 27 h à 275°C sous 100 mbar, afin de faire croître à sa surface une couche épaisse de PuO<sub>2</sub> (> 5 µm).

### IV. 2. 1. 1 Analyse des spectres EXAFS enregistrés au seuil K du Ga

Les figures IV-8 a, b et c présentent la moyenne normalisée des spectres d'absorption enregistrés au seuil K du Ga, le spectre EXAFS et le module de sa TF. La présence d'oscillations sur le spectre EXAFS au seuil K du Ga indique que des atomes de Ga sont présents dans la couche de PuO<sub>2</sub>. Une seule contribution est présente sur la TF, située autour de 1,4 Å. Le fait qu'une seule composante soit visible indique qu'une seule sphère de coordination localement structurée est détectable. L'ordre atomique local autour du Ga semble donc être réduit aux seuls premiers voisins.

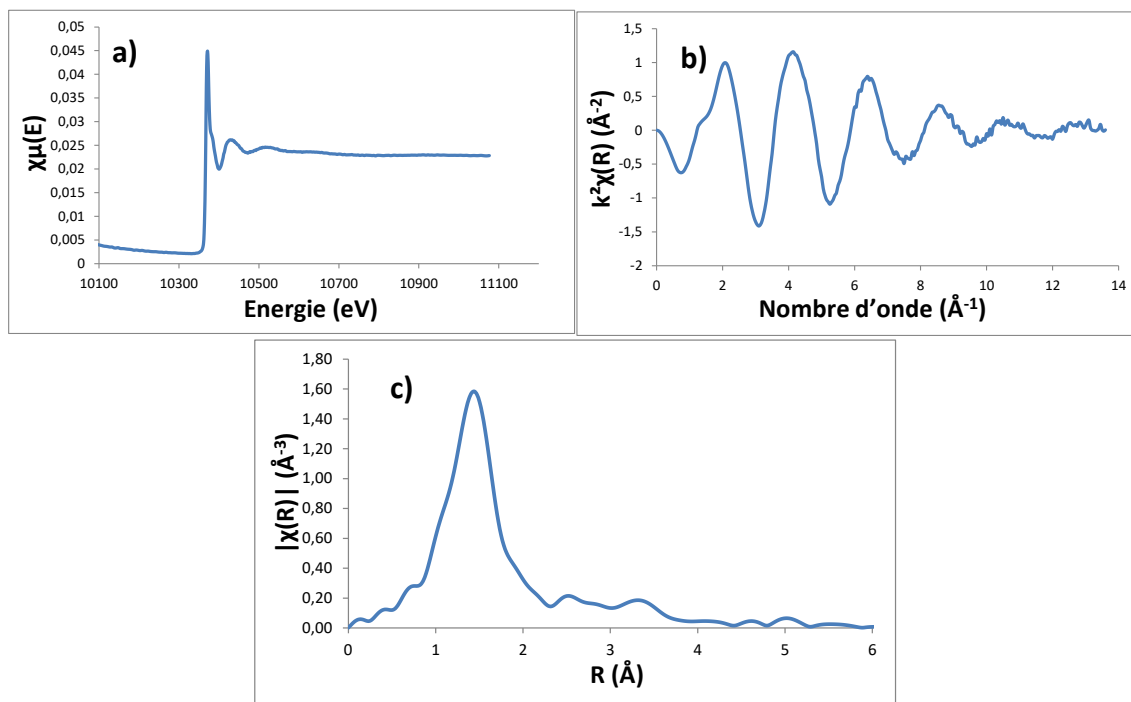


Figure IV-8 : a) Spectre d'absorption des rayons X obtenu au seuil K du Ga à un angle d'incidence de 3°. b) Oscillations EXAFS. c) Transformée de Fourier des oscillations EXAFS.

Plusieurs auteurs [46, 71] ayant proposé la formation de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  lors de l'oxydation d'alliages Pu-Ga, une poudre standard de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  a été analysée afin de disposer d'un spectre EXAFS de référence. Suite à l'extraction des spectres EXAFS enregistrés au seuil K du Ga, deux composantes apparaissent dans la TF : une première centrée sur 1,4 Å et une seconde autour de 2,9 Å (Figure IV-9a). La première composante observée pour le standard de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  correspond aux atomes d'oxygènes formant la première sphère de coordination. Cette composante a une position similaire à celle observée lors de l'analyse du signal de Ga provenant de la couche de  $\text{PuO}_2$ . Cette similitude suggère que l'atome de Ga dans la couche de  $\text{PuO}_2$  est très vraisemblablement entouré d'atomes d'oxygène. Afin de s'en assurer, un affinement structural a été réalisé en considérant uniquement l'existence d'atomes d'oxygène positionnés à une même distance radiale autour de l'atome de gallium. Le code FEFF a été utilisé pour recalculer l'amplitude et le déphasage correspondants. Une bonne concordance entre le spectre EXAFS expérimental et affiné, présenté sur la Figure IV-9b est obtenue pour une sphère de coordination autour du Ga qui serait composée de 4 atomes d'oxygène à une distance Ga-O de 1,87 Å.

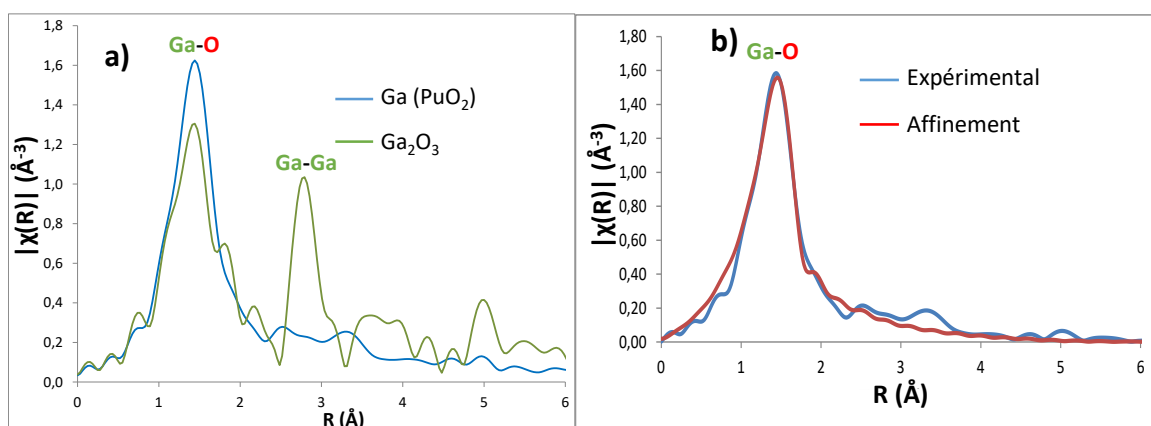


Figure IV-9 : a) Comparaison des transformées de Fourier obtenues au seuil K du Ga pour des échantillons de  $\text{PuO}_2$  et  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . b) Transformée de Fourier expérimentale au seuil K du Ga dans  $\text{PuO}_2$  et approximation de l'environnement local du Ga par une composante Ga-O.

La deuxième contribution observée dans le composé de référence  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  correspond à la présence d'atomes de gallium formant la seconde sphère de coordination. Cette seconde composante Ga-Ga bien visible dans la transformée de Fourier du spectre EXAFS  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  n'est pas observable pour  $\text{PuO}_2$ . Cela signifie que le gallium présent dans  $\text{PuO}_2$ , même s'il est directement lié avec des atomes d'oxygènes, ne serait présent sous forme de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ .

#### IV. 2. 1. 2 Analyse des spectres EXAFS enregistrés au seuil $L_{III}$ du Pu

Les acquisitions au seuil  $L_{III}$  du Pu en détection à angle fixe de 3° ont permis l'obtention d'un spectre EXAFS présentant des oscillations très résolues comme montré en Figure IV-10a. La TF résultante met ainsi en évidence la présence de deux composantes, la première autour de 1,9 Å et la seconde autour de 3,7 Å (Figure IV-10b).

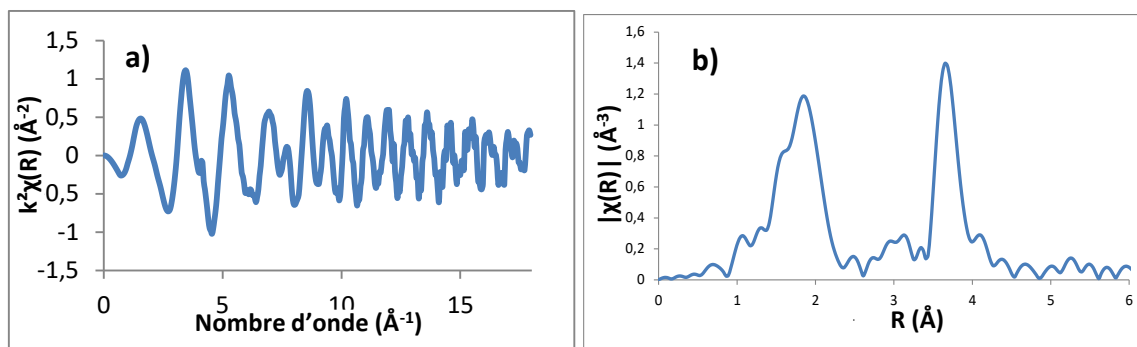


Figure IV-10 : a) Oscillations EXAFS au seuil  $L_{III}$  du Pu en incidence normale. b) Transformée de Fourier.

Afin d'identifier les deux contributions, un affinement structural a été réalisé en considérant la structure cristalline de  $\text{PuO}_2$ , ce qui implique que chaque atome de Pu est entouré par 8 atomes d'oxygène (première sphère de coordination) et 12 atomes de Pu (seconde sphère de coordination). Après avoir calculé l'amplitude et le déphasage associés au chemin parcouru par l'onde photoélectrique pour les paires Pu-O et Pu-Pu dont les caractéristiques structurales correspondent à celles du  $\text{PuO}_2$ , déterminées en ab-initio, un très bon accord a été obtenu entre le spectre affiné et le spectre expérimental. Cette bonne correspondance valide, comme il était attendu, la structure d'ordre local autour du Pu, équivalente à la structure du réseau  $\text{PuO}_2$ . L'affinement structural local mène à des valeurs de distance Pu-O et Pu-Pu de 2,32  $\text{\AA}$  et respectivement 3,82  $\text{\AA}$ , qui correspondent bien à celles attendues dans la maille  $\text{PuO}_2$ .

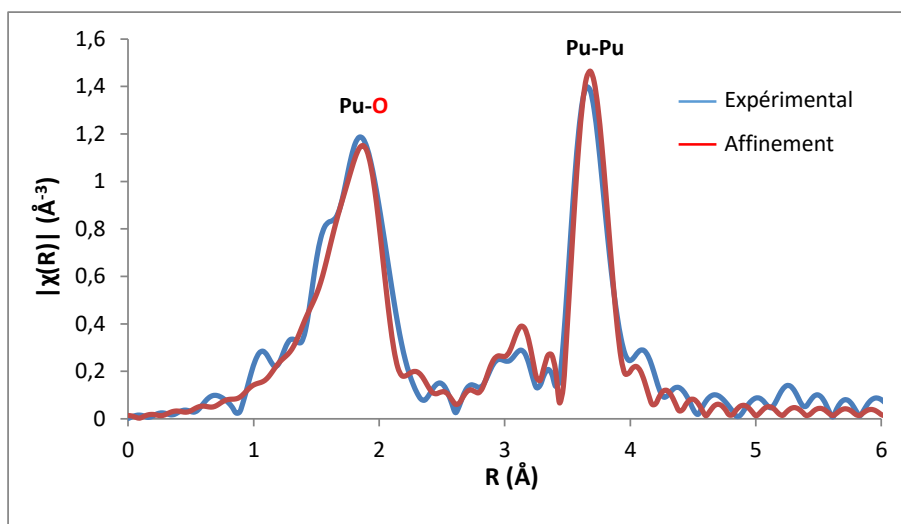


Figure IV-11 : TF des spectres EXAFS au seuil  $L_{III}$  du Pu, expérimental et affiné à partir de la structure cristalline de  $\text{PuO}_2$ .

#### IV. 2. 2 Analyse des spectres EXAFS en utilisant une approche Monte Carlo Inverse

L'observation du signal d'absorption a permis de montrer que le gallium était bien présent dans la couche de  $\text{PuO}_2$ . Les premières analyses des spectres EXAFS ont également montré l'absence de contribution du Ga en deuxième sphère de coordination, excluant la présence d'un composé de type  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  dans l'oxyde. Un affinement EXAFS classique à partir d'un modèle structural simple (présence d'une seule sphère de coordination composée de 4 atomes d'oxygènes) permet de reproduire le spectre expérimental. Cependant, dans la maille de  $\text{PuO}_2$ , aucun des sites

cristallographiques que pourrait occuper le Ga (en substitution du Pu, de l'O ou en insertion dans le site octaédrique) ne présente 4 plus proches voisins O à une distance de 1,87 Å (Tableau IV-2). Cela signifie que la présence d'atomes de Ga dans le réseau  $\text{PuO}_2$  conduirait à une déformation locale du réseau autour des atomes de Ga.

| Liaison            | Distance (Å) |
|--------------------|--------------|
| Pu-O               | 2,34         |
| O-O                | 2,705        |
| Site octaédrique-O | 2,34         |

Tableau IV-2 : Distances Ga-O possibles en fonction de la position d'insertion du Ga dans une maille de  $\text{PuO}_2$ .

Ce positionnement des atomes de Ga dans le réseau de  $\text{PuO}_2$  ne correspondant pas à un modèle structural local connu, il est impossible de calculer les amplitudes et déphasages qui sont des données d'entrée indispensables pour un affinement. Il s'est donc avéré nécessaire d'utiliser une autre méthode d'analyse des données expérimentales. Une approche de type Monte Carlo Inverse (RMC : Reverse Monte Carlo) où l'ensemble des atomes du réseau peuvent être déplacés est apparue comme étant l'approche la plus adaptée pour reproduire les possibles déformations locales du réseau de  $\text{PuO}_2$  induites par la présence d'atomes de Ga. La méthode RMC couplée à un algorithme évolutif (code EvAX), consiste à déplacer les atomes d'une structure cristallographique donnée afin d'obtenir un spectre EXAFS proche du spectre expérimental. Cette méthode présente donc l'avantage de pouvoir reproduire des effets liés au désordre structural local.

#### IV. 2. 2. 1 Paramétrage de la simulation dans l'approche RMC.

Afin d'appliquer la méthode RMC, il est nécessaire de disposer d'une configuration atomique en lien avec la structure cristalline étudiée. Ainsi, une super-maille constituée de  $2 \times 2 \times 2$  mailles de  $\text{PuO}_2$  présentant un paramètre de super-maille de 10,82 Å, soit le double de celui d'une maille simple, a été construite. A l'intérieur de cette super-maille, un seul atome de gallium a été inséré, afin de s'approcher au maximum de la concentration nominale du gallium dans l'alliage de 1 % at. et ainsi de prendre en compte le fait que les atomes de Ga ont une probabilité très faible, voire nulle, de se retrouver positionnés en plus proches voisins. La Figure IV-12 présente la super-maille de  $\text{PuO}_2$  contenant un atome de Ga en substitution d'un atome de Pu. En plus de l'atome de Ga, cette super-maille contient 31 atomes de Pu et 64 atomes d'oxygènes.

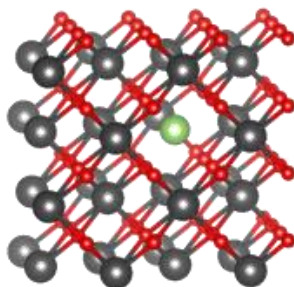


Figure IV-12 : Super-maille de  $\text{PuO}_2$  contenant un atome de Ga en substitution d'un atome de Pu.

L'atome de Ga possède suffisamment de voisins dans la super-maille pour espérer que cette structure locale permette à reproduire le spectre EXAFS expérimental enregistré au seuil K du Ga. Au contraire, les atomes de Pu en bord de maille ne permettront pas de retrouver le spectre EXAFS expérimental enregistré au seuil  $L_{III}$  du Pu. En effet la sphère de coordination autour de ces atomes de

Pu est tronquée en raison de la dimension finie de la super-maille. Afin de pallier à ce défaut, des conditions de périodicité ont été appliquées. Ainsi, cette super-maille a été artificiellement entourée par 26 super-mailles identiques permettant notamment que chaque atome de Pu de la super-maille centrale possède le bon nombre de voisins ; une structure de  $3 \times 3 \times 3$  super-mailles est ainsi créée (Figure IV-13). Au cours de la simulation, les 27 super-mailles ont donc évolué de façon identique, mais seuls les atomes de la super-maille centrale ont été pris en compte pour le calcul des spectres EXAFS.

Les spectres EXAFS expérimentaux sont représentatifs de la moyenne de l'ensemble des configurations atomiques dans lesquelles peut se trouver chaque atome sondé. Afin d'introduire un paramètre statistique, la boîte de calcul finale contient  $5 \times 5 \times 5$  structures périodiques indépendantes (chacune de ces structures étant constituée de 27 super-mailles). Par exemple, le spectre EXAFS au seuil du Ga résultant de la simulation RMC combine ainsi 125 positions indépendantes du Ga. Au total, chaque boîte de calcul contient 324 000 atomes, dont 12000 atomes indépendants parmi lesquels 125 atomes de gallium (Figure IV-13). Par ailleurs, afin d'assurer les étapes évolutives dites de sélection et de mélange entre populations, 32 configurations atomiques (boîtes de calcul) ont été prises en compte au cours de la simulation (cf II.7. 1. 2.).

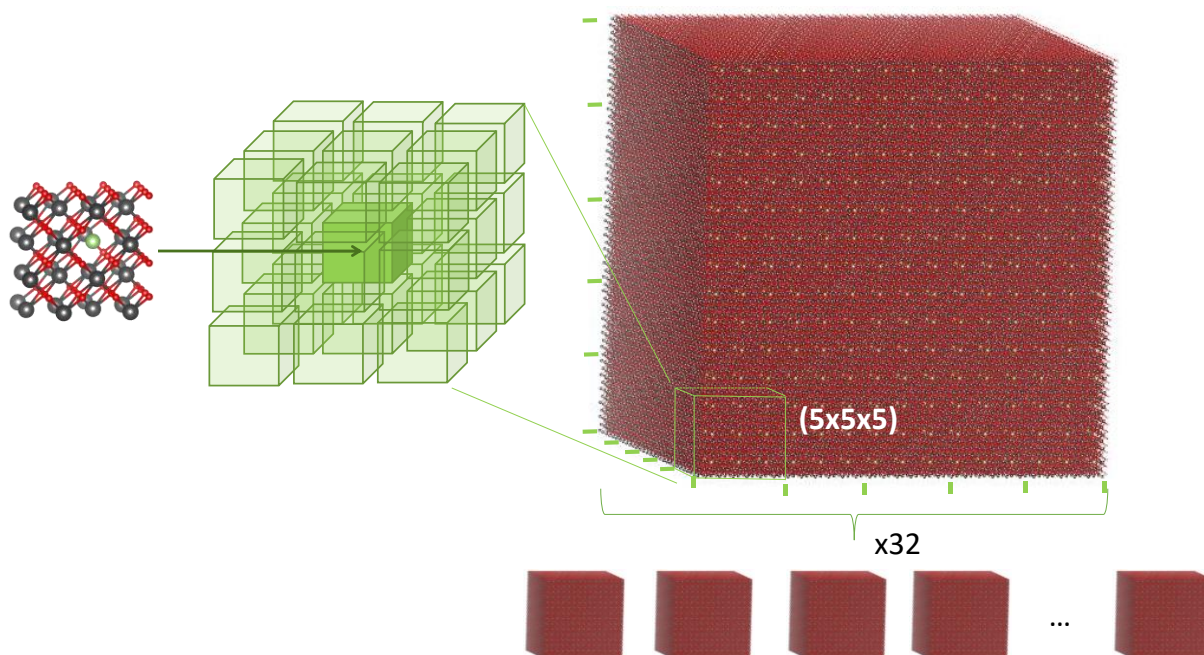


Figure IV-13 : Création des 32 boîtes de calcul.

A chaque itération de calcul, la méthode RMC implique le déplacement de façon aléatoire de chaque atome. Ces déplacements sont toutefois contraints. Les atomes de Pu sont ainsi contraints à ne pas se déplacer de plus de  $0,4 \text{ \AA}$  autour de leur position d'équilibre, de façon à ne pas désordonner totalement la structure  $\text{PuO}_2$  et entraîner une divergence du calcul [104]. En revanche, les atomes de Ga et O sont plus libres, et peuvent se déplacer jusqu'à  $1 \text{ \AA}$  autour de leur position initiale. Cette valeur a été choisie arbitrairement afin de permettre de balayer une large gamme de position pour ces atomes. Ce déplacement est également limité à chaque itération. Ainsi, chaque atome ne peut se déplacer que d'une distance maximale de  $0,002 \text{ \AA}$  à chaque itération. Ce faible déplacement implique la nécessité d'un grand nombre d'itérations pour obtenir la convergence des calculs. De plus, le nombre d'itérations influe également sur l'évolution du critère d'acceptance de l'algorithme de recuit simulé (cf. II.7. 1. 2.), qui varie linéairement avec le nombre d'itérations, de 1 en début de simulation à 0 en fin de simulation. Le nombre d'itérations doit donc être suffisamment

élevé pour que la simulation ait la possibilité d'explorer suffisamment de configurations pour ne pas se retrouver piégé dans un minimum locale et de ce fait manquer la solution globale du système. Aussi le nombre d'itérations a été fixé à 20 000 ; ce nombre a été montré comme étant suffisant pour atteindre la convergence par l'évolution des écarts entre les spectres calculés et expérimentaux (Figure IV-14).

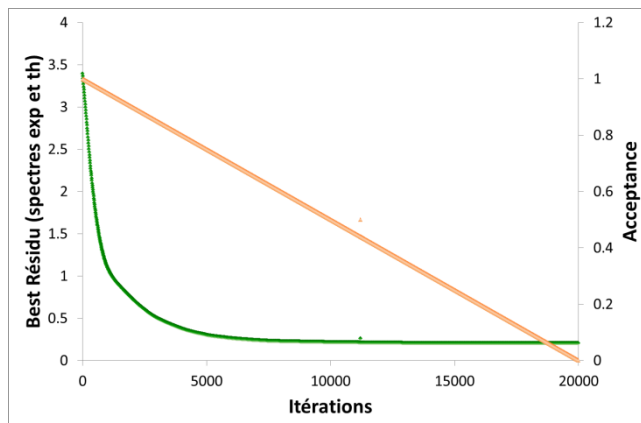


Figure IV-14 : Evolution du meilleur résidu (plus petit écart entre les 32 spectres simulés et le spectre expérimental) et de l'acceptance à chaque itération.

#### IV. 2. 2. 2 Méthode de comparaison des spectres EXAFS expérimentaux et simulés.

Afin de piloter et d'évaluer la convergence de la simulation, la comparaison des spectres EXAFS calculés et expérimentaux se fait à chaque itération. Une telle comparaison est généralement effectuée directement dans l'espace des nombres d'onde ( $k$ ) ou dans l'espace direct des distances ( $R$ ) en utilisant la TF du signal EXAFS. Une nouvelle possibilité s'offre avec EVAX où cette comparaison peut être effectuée simultanément dans les deux espaces via une transformée en ondelettes de Morlet (WT : Wavelet Transform). Cette transformée est beaucoup plus instructive puisqu'elle fournit une représentation en 2D du signal révélant les caractéristiques du signal EXAFS simultanément dans les espaces  $R$  et  $k$ . Cela permet notamment d'identifier quelles sont les différentes parties du spectre EXAFS qui sont à l'origine des différentes contributions observées dans la TF. Pour exemple, la Figure IV-15 présente cette transformée au seuil  $L_{III}$  du Pu. La représentation 2D met clairement en évidence que la contribution à  $1,9 \text{ \AA}$  liée à la présence des atomes d'oxygène en premiers voisins correspond au signal du spectre EXAFS s'étendant jusqu'à  $10 \text{ \AA}^{-1}$ . En parallèle, la contribution observée à  $3,7 \text{ \AA}$  correspondant à la présence des atomes de Pu en deuxième sphère de coordination provient du domaine compris entre  $6$  et  $17 \text{ \AA}^{-1}$ . Cette représentation permet de déterminer les bornes de l'affinement utilisées (Tableau IV-3).

|                             | Seuil K Ga | Seuil LIII Pu |
|-----------------------------|------------|---------------|
| $k_{\min} \text{ \AA}^{-1}$ | 3          | 3             |
| $k_{\max} \text{ \AA}^{-1}$ | 13,5       | 17,95         |
| $R_{\min} \text{ \AA}$      | 1          | 1             |
| $R_{\max} \text{ \AA}$      | 4          | 4,5           |

Tableau IV-3 : Domaine de comparaison en  $k$  et  $R$  des spectres EXAFS calculés et expérimentaux.

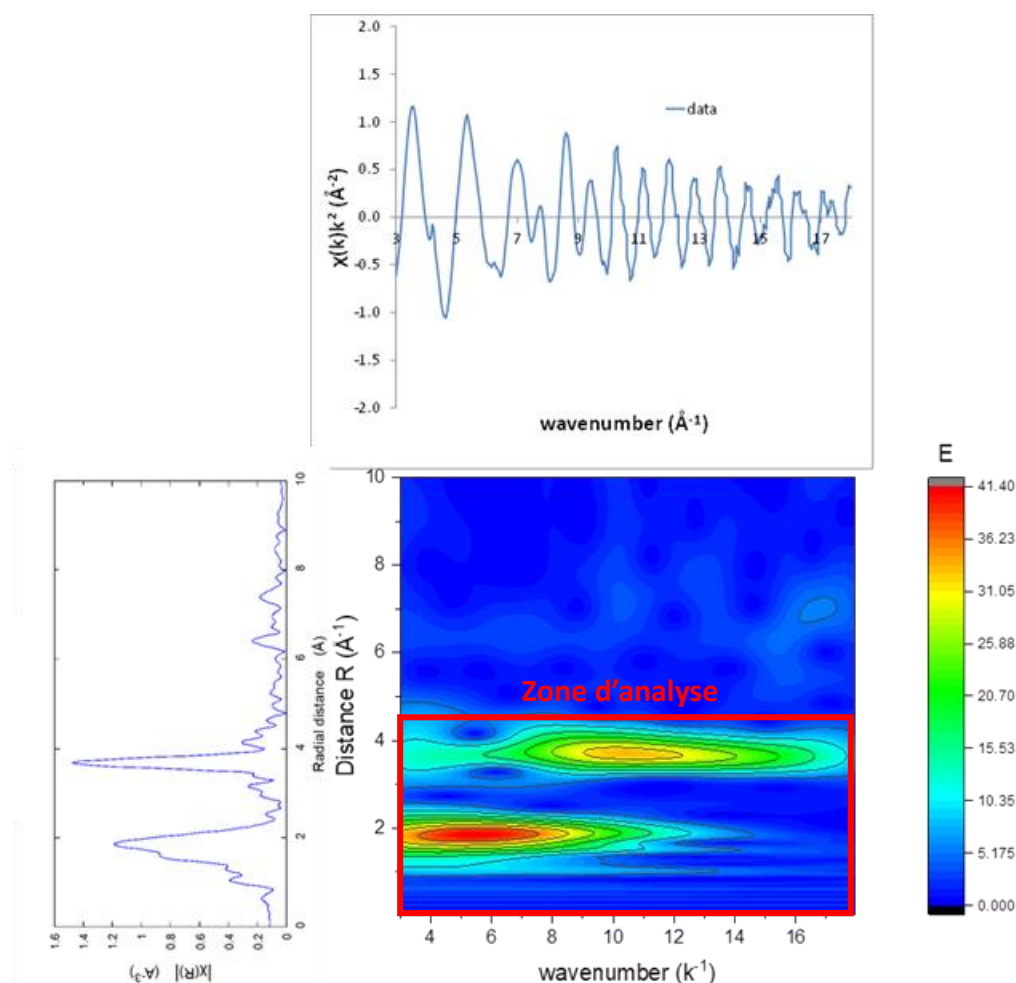


Figure IV-15 : Spectre EXAFS expérimental et module de la TF du spectre EXAFS et de la WT au seuil  $L_{III}$  du Pu.

#### IV. 2. 2. 3 Analyse des simulations

La simulation RMC a été lancée à partir de trois configurations potentielles initiales où dans chacune d'elle le Ga a été positionné en substitution du Pu, en substitution de l'oxygène et enfin en insertion dans le site octaédrique. Les résultats des simulations et notamment la comparaison des TF des spectres EXAFS calculés et expérimentaux sont présentés à chaque fois. De plus, afin d'identifier les modifications structurales locales associées aux nouvelles configurations atomiques résultant de la simulation, les fonctions de distributions radiales (appelées  $G(r)$ ) décrivant la répartition atomique des différents atomes autour du Ga et du Pu sont également présentées.

(a) Ga en substitution du Pu

*Etat initial*

La première configuration testée consiste à placer le gallium en substitution du plutonium au centre de la super-maille de  $PuO_2$  (Figure IV-16a). Les TF des spectres EXAFS au seuil du Ga et du Pu

de cette configuration initiale ont été calculées et superposées aux spectres expérimentaux (Figure IV-16 b et c). La comparaison des TF des spectres EXAFS au seuil K du Ga montre clairement d'importantes différences. En effet, les premières composantes calculée et expérimentale ne sont pas centrées sur les mêmes distances, d'une part, et, d'autre part, la seconde composante apparaissant dans la TF calculée n'est pas présente dans la TF expérimentale. Ainsi, cette structure initiale bien ordonnée composée de 8 atomes d'oxygène en plus proches voisins et de 12 atomes de Pu en seconds plus proches voisins ne permet pas de décrire en l'état l'environnement local autour du Ga.

Concernant le Pu, il apparaît que malgré la différence d'intensité, les différentes composantes de la TF, correspondantes aux atomes d'oxygène premiers voisins et aux atomes de Pu en seconds voisins, apparaissent bien aux mêmes distances, mettant en évidence la cohérence existante entre le modèle cristallin et la structure locale autour du Pu dans la phase  $\text{PuO}_2$ . La différence d'intensité est due au fait que les calculs sont réalisés initialement sur la base de positions atomiques bien définies sur chaque nœud du réseau du cristal, ce qui équivaut à une température fixée à 0 K. Ainsi, à ce stade de départ, le désordre vibrationnel d'origine thermique n'est pas encore pris en compte. Or les expériences ont été menées à température ambiante, impliquant l'agitation et la vibration des atomes autour de leur position d'équilibre, ce qui a pour effet de diminuer l'amplitude des oscillations EXAFS et donc de diminuer l'intensité des composantes de la TF.

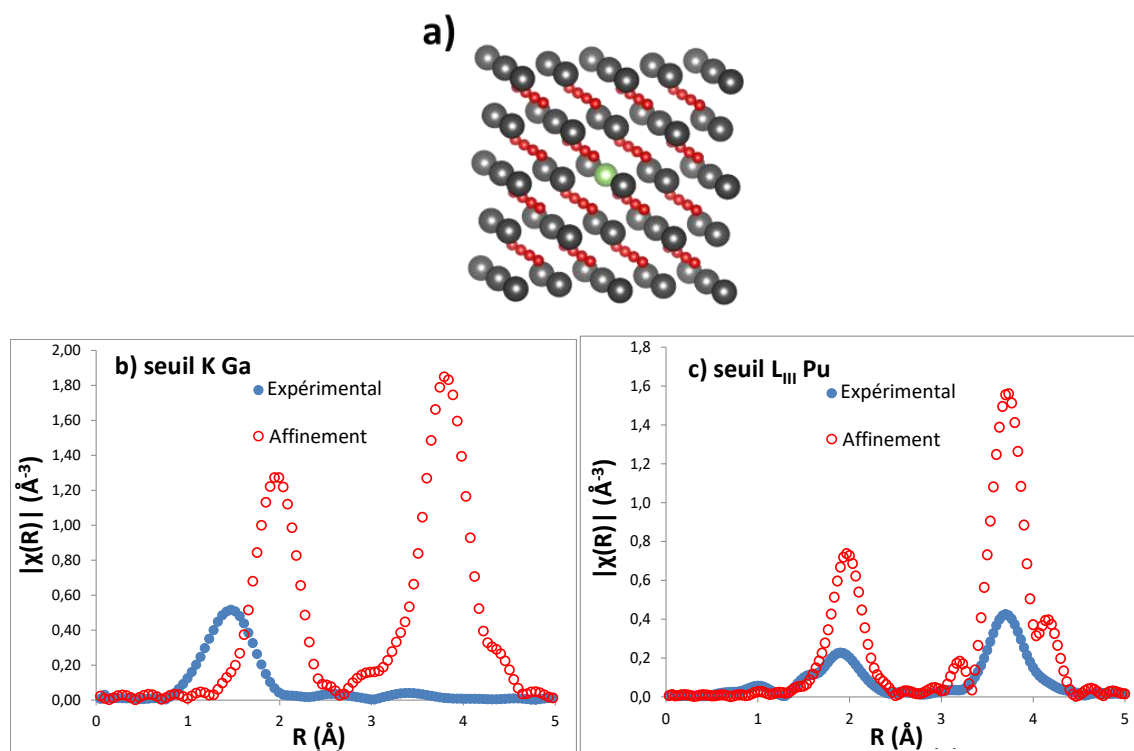


Figure IV-16 : a) Super-maille initiale avec Ga en substitution d'un atome Pu. TF au seuil b) K du Ga et c)  $L_{III}$  du Pu.

Les fonctions de distributions radiales  $G(r)$  autour du Ga et du Pu sont respectivement présentées sur les figures IV-17a et b. La structure étant parfaitement ordonnée, ces fonctions sont des pics de Dirac. Elles sont quasi-identiques pour le Ga et le Pu puisque, dans cette configuration, le Ga est en substitution du Pu et de ce fait présente la même configuration atomique locale. La légère différence résulte du fait que certains atomes de Pu peuvent compter un atome de Ga (de par son introduction en substitution) parmi leurs voisins constitués d'atomes de Pu. Ceci explique pourquoi, dans la deuxième sphère de coordination, 0,4 atomes sur les 12 présents sont considérés être du Ga.

Les 8 plus proches atomes d'oxygène autour du Ga sont positionnés initialement à une distance de 2,345 Å, tandis que les 12 plus proches atomes de plutonium sont positionnés initialement à une distance de 3,825 Å.

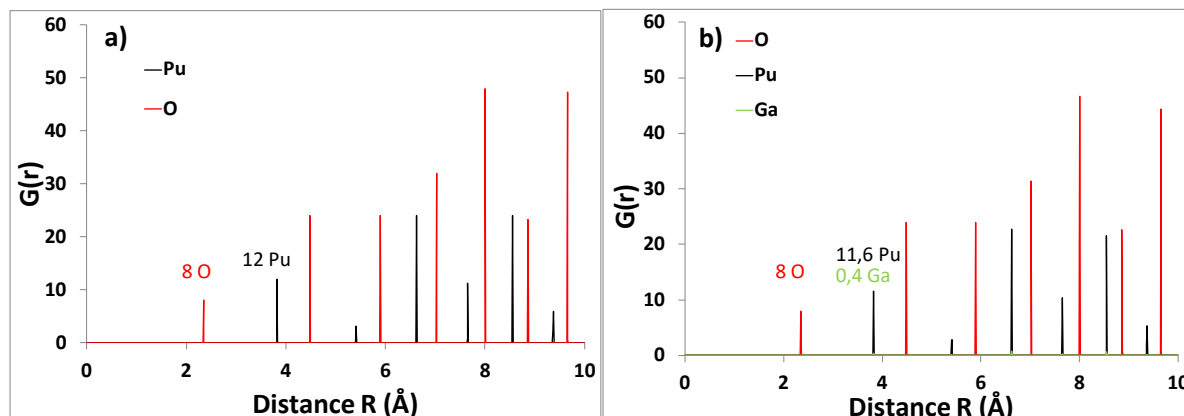


Figure IV-17 : G(r) initiales a) autour du Ga et b) autour du Pu.

#### Etat final

A la suite des 20000 itérations au cours desquelles les positions de l'ensemble des atomes de la configuration atomique ont été modifiées continuellement, une bonne convergence est finalement obtenue puisque, aussi bien aux seuils du Ga que du Pu, la simulation a permis une très bonne reproduction des TF des spectres EXAFS expérimentaux comme montré en figures IV-18 a, b.

Concernant le Ga, il apparaît que la première composante de la TF calculée (Figure IV-18a) s'est déplacée vers les plus petites distances pour se superposer à celle de la TF expérimentale. De plus, l'intensité a également été ajustée. Par ailleurs, la seconde composante apparaissant dans la TF calculée à l'état initial, correspondant aux 12 atomes de Pu en seconds plus proches voisins, a désormais complètement disparu. L'analyse de la G(r) (Figure IV-19a) en fin de simulation, représentant la nouvelle distribution locale atomique moyenne autour des 125 atomes de Ga, montre de grandes différences avec la G(r) initiale (Figure IV-17a). En effet, le pic initial correspondant aux 8 plus proches atomes d'oxygène autour du Ga, positionné initialement à une distance de 2,345 Å, se décompose désormais en deux contributions (Figure IV-19b). La première est composée de deux pics positionnés à 1,835 Å et 1,915 Å dont l'intégrale correspond à la présence de deux atomes d'oxygène. La deuxième entité, correspondant aux 6 autres atomes d'oxygène, apparaît avec un décalage de 0,4 Å par rapport aux premiers pics et est constituée d'une série de 4 pics plus larges que les deux premiers, centrés autour de 2,355 Å, 2,545 Å, 2,775 Å et 2,965 Å. Il apparaît donc que les distances Ga-O se sont fortement réduites pour deux atomes d'oxygène, tout en augmentant pour les 6 autres. La deuxième sphère de coordination, constituée initialement des 12 atomes de Pu positionnés à 3,825 Å, se présente désormais sous forme d'un massif dont l'intégrale traduit toujours la présence des 12 atomes de Pu, mais répartis dorénavant entre 3 et 4,5 Å. Ce résultat traduit la perte d'un ordre structural local entre le Ga et les atomes de Pu dont la conséquence expérimentale est l'extinction de la contribution du Pu en second voisin sur la TF des spectres EXAFS (Figure IV-18a).

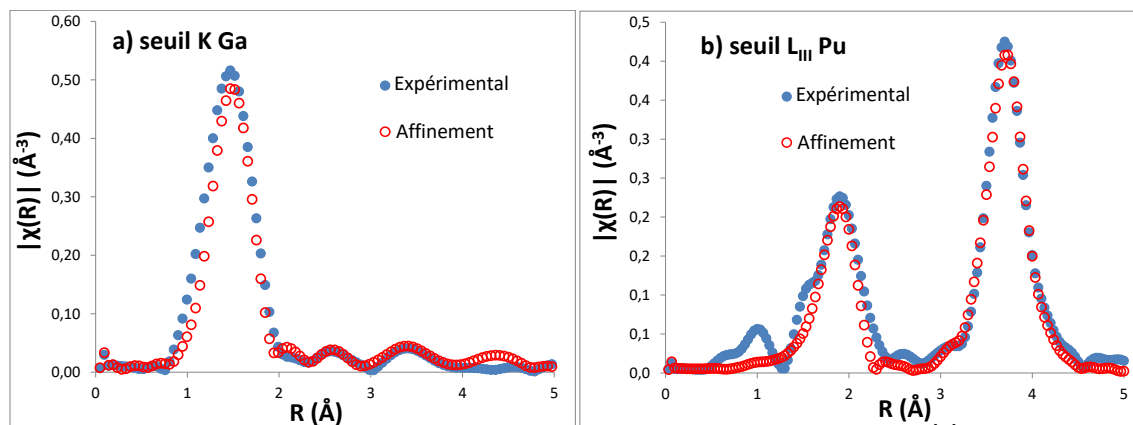


Figure IV-18 : Comparaison des transformées de Fourier expérimentales et suite à la convergence du calcul a) au seuil K du Ga et b) au seuil L<sub>III</sub> du Pu.

Concernant l'évolution du réseau cristallin qui est décrite par la configuration atomique locale autour des atomes de Pu, la simulation a permis la restitution de la TF du spectre EXAFS au seuil du Pu via notamment une réduction de l'amplitude des contributions initiales correspondant aux atomes d'oxygène premiers voisins et aux atomes de Pu en second voisins. Cette réduction se traduit par un élargissement des pics de la  $G(r)$  (Figure IV-19 c) qui restent centrés autour des mêmes distances et dont l'intégration correspond toujours au nombre de plus proches voisins attendus. Cet effet d'élargissement découle d'un désordre vibrationnel résultant de l'agitation thermique, et donc de la vibration des atomes autour de leur position d'équilibre.

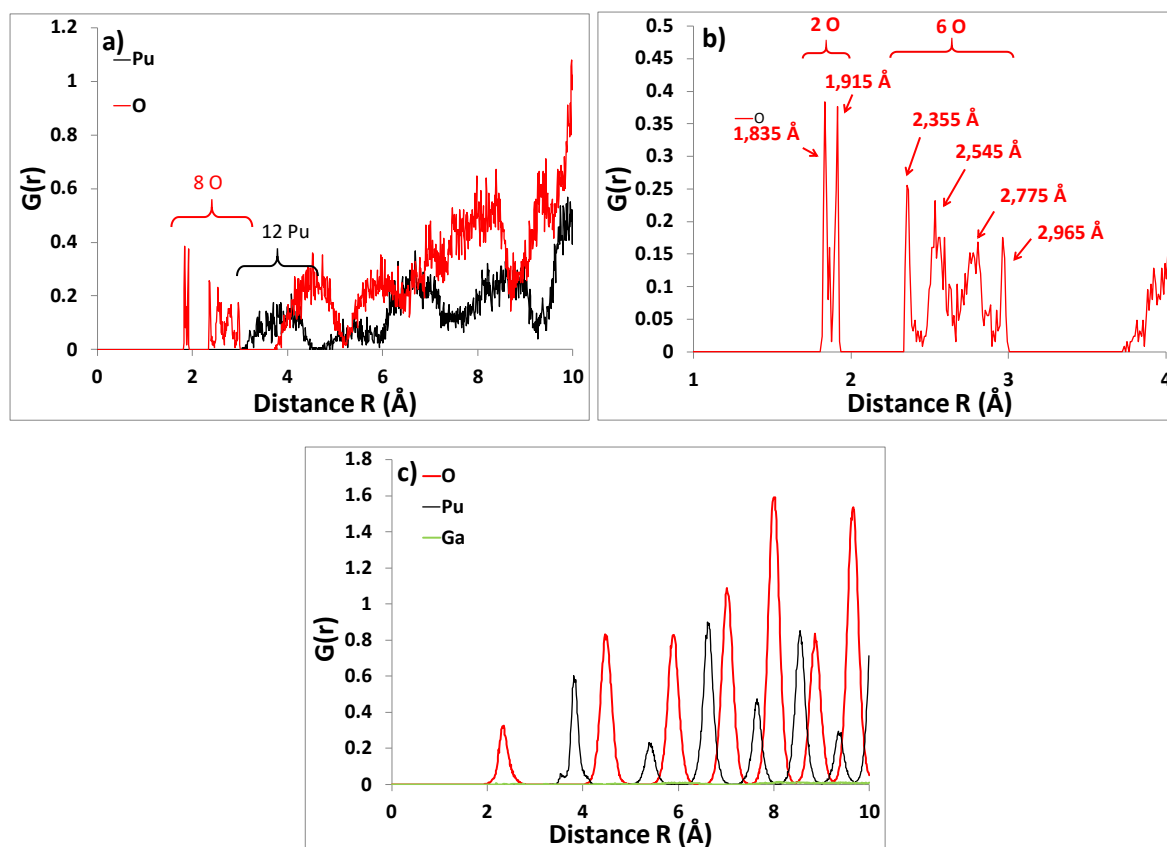


Figure IV-19 : Fonctions de distributions radiales après convergence a) autour du Ga. b) Agrandissement de la distribution des atomes d'oxygène autour du Ga. c)  $G(r)$  après convergence autour du Pu.

La structure du spectre EXAFS expérimental au seuil du Ga implique donc une forte distorsion locale autour du Ga. La fonction de distribution radiale  $G(r)$  autour du Ga indique que les distances inter-atomiques ont été localement modifiées pour permettre de reproduire le spectre EXAFS expérimental. Afin de comprendre quels sont les atomes qui ont réellement été déplacés pour assurer ces changements de distance, le déplacement des différents atomes à la fin des 20000 itérations par rapport à leur position d'origine a été déterminé. La Figure IV-20 présente les déplacements des atomes de Ga, de Pu et d'O. Il résulte que les atomes Ga se sont en moyenne déplacés de 0,6 Å, alors que les atomes Pu se sont déplacés de ~0,1 Å et les atomes O de ~0,2 Å autour de leurs positions d'origine. Il est à noter que ces déplacements atomiques moyens sont inférieurs aux déplacements maximaux imposées initialement pour les atomes de Ga (1 Å) et de Pu (0.4 Å). Ces contraintes de déplacement n'ont pas impacté le bon déroulement de la simulation. Les valeurs des déplacements atomiques moyens en fin de simulation mettent clairement en évidence que c'est le Ga qui se déplace de sa position initiale en substitution du Pu pour se rapprocher de deux atomes d'oxygène et s'éloigner des 6 autres. De ce fait, l'atome de Ga ne se retrouve plus au centre des 12 atomes de Pu en deuxième voisin ; ce désordre local explique la disparition du signal EXAFS montré en Figure IV-18a. Il s'avère également que la présence du Ga n'affecte pas l'ordre à grande distance, les atomes d'O et de Pu présentant un faible déplacement moyen.

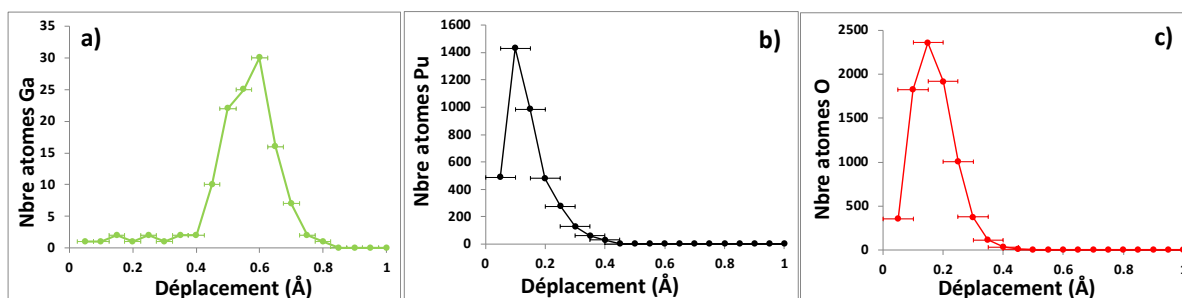


Figure IV-20 : Déplacement des atomes a) de Ga b) de Pu c) de O à la fin des 20000 itérations par rapport à leur position initiale.

A titre d'illustration, les Figures IV-21 a et b présentent les positions des atomes de la première et deuxième sphère de coordination à l'état initial et à l'état final pour un atome de Ga particulier parmi les 125 contenus dans la boîte de calcul. Cette représentation montre bien le déplacement réalisé par Ga par rapport à sa position initiale. Afin d'avoir une représentation générale de l'ensemble des 125 atomes de Ga, il est également possible de fusionner l'ensemble des positions atomiques. La Figure IV-21 c présente cette superposition de toutes les positions atomiques. Il apparaît que les atomes O et Pu n'ont que très peu bougé de leur position d'équilibre, leur représentation fusionnée formant des structures relativement compactes. La superposition des différentes positions prises par le Ga est beaucoup plus étendue et relativement isotrope ce qui démontre que les atomes de Ga ne se sont pas rapprochés d'atomes d'oxygène dans une direction particulière. Ce résultat s'explique très bien de par la symétrie du système et l'équivalence des directions.

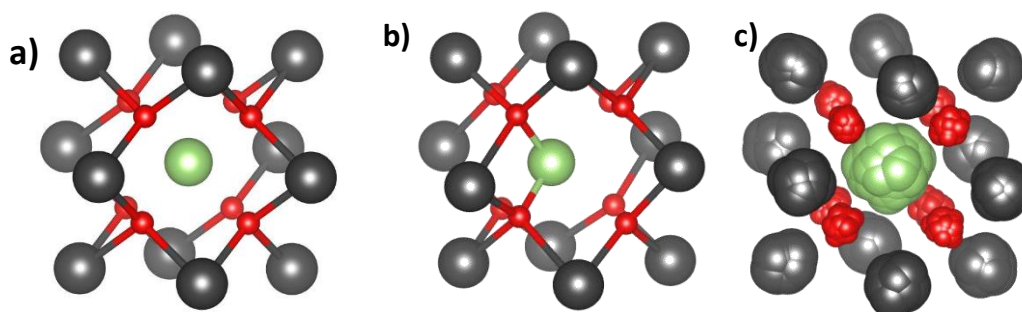


Figure IV-21 : a,b) Configuration initiale et finale d'un atome de gallium et de ses plus proches voisins. c) Superposition des configurations finales des 125 atomes de gallium et de leur plus proches voisins.

*Influence de la position initiale du gallium sur la convergence du calcul.*

La partie (a) a montré que le positionnement du gallium en substitution du Pu permettait de reproduire le spectre EXAFS expérimental. De plus, les atomes de Ga se sont déplacés en moyenne de 0,6 Å autour de leur site cristallographique, sans direction particulière. Il serait intéressant de voir si la convergence finale peut être affectée en imposant un pré-déplacement des atomes de Ga de cette distance de 0,6 Å (Figure IV-22a) avant le lancement de la simulation. L'objectif est ainsi d'évaluer si les conditions initiales peuvent drastiquement modifier la solution finale obtenue.

La super-maille avec un atome de Ga décalé de 0.6 Å du site de substitution du Pu et la  $G(r)$  correspondante sont présentées en Figures IV-22 a et b. Le déplacement de l'atome de Ga implique une démultiplication des pics de Dirac représentant les différentes positions des atomes d'O et de Pu autour du Ga.

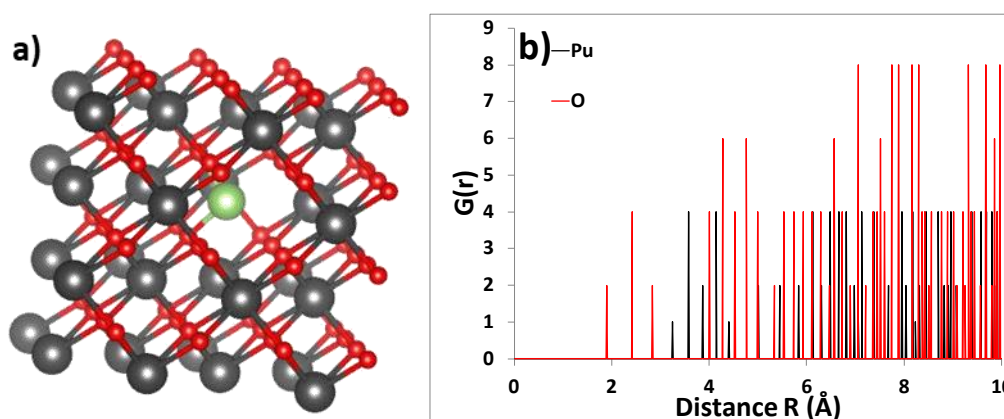


Figure IV-22 : a) Configuration initiale avec un atome de Ga en substitution du Pu et décalé de 0,6 Å. b) Fonction de distribution radiale autour du gallium.

Après convergence de la simulation, il apparaît que les TF des spectres EXAFS expérimentaux et calculés sont très similaires, que le gallium soit initialement situé sur le site cristallographique du Pu ou décalé (Figure IV-23 a). Il s'avère également que la  $G(r)$  autour du Ga est sensiblement identique que le Ga soit pré-décalé ou non (Figure IV-23 b). En revanche, la représentation fusionnée des 125 positions finales du Ga avec les deux premières sphères de coordination montre que les atomes de Ga sont restés proches de la position initiale. Le pré-déplacement du Ga a donc permis de sélectionner un minimum global, induisant un caractère anisotrope du déplacement du Ga (Figure IV-23c). Néanmoins, cette solution finale de répartition reste équivalente à celle observée

précédemment. Par ailleurs, aucun changement n'a été observé concernant les résultats obtenus au seuil du Pu, ce qui confirme que le choix de la position initiale du Ga n'a pas non plus d'influence sur le calcul de l'ordre local du réseau cristallin de  $\text{PuO}_2$ .

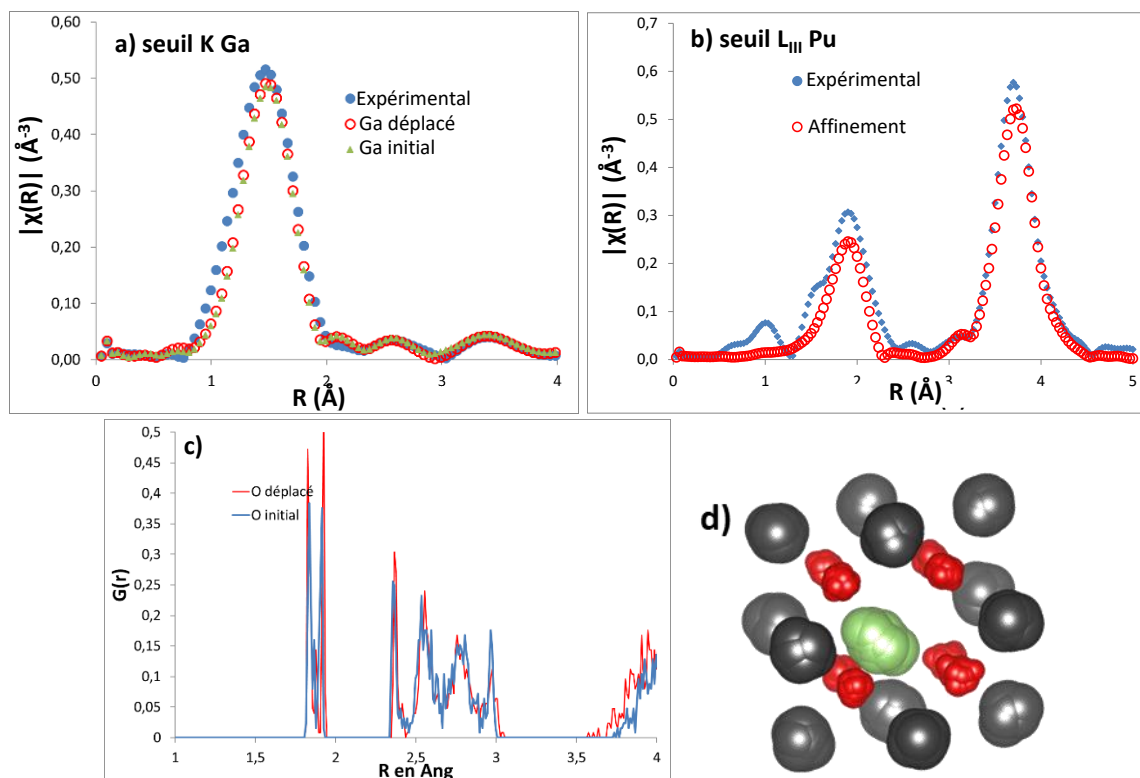


Figure IV-23 : Comparaison des TF expérimentales et calculées pour le Ga en substitution du Pu ou en substitution du Pu puis décalé de 0,6 Å a) au seuil K du Ga et b) au seuil  $L_{III}$  du Pu. c) Comparaison des fonctions de distribution radiales autour du Ga. d) Superposition des positions finales des 125 atomes de Ga et de leurs plus proches voisins.

#### Inter-comparaison entre analyse classique et méthode Monte Carlo inverse

Les ajustements du spectre EXAFS au seuil du Ga effectués dans ce travail par la méthode classique prévoient 4 atomes d'oxygène en plus proches voisins à une distance de 1,87 Å, alors que la méthode RMC trouve seulement 2 atomes d'oxygène en plus proches voisins (et 6 atomes d'oxygène en seconds voisins). Ces deux méthodes mènent donc à des résultats différents. Afin de définitivement valider les résultats obtenus par la méthode RMC, une démarche inverse a été adoptée : la  $G(r)$  autour du gallium résultant de la simulation RMC a été utilisée comme donnée d'entrée à l'analyse classique EXAFS. Pour ce faire, cette  $G(r)$  présentant 6 pics a été décomposée en une somme de 6 gaussiennes (Figure IV-24a), dont chaque intégrale correspond à un nombre donné d'atomes et dont le carré de la largeur à mi-hauteur correspond au facteur de Debye Waller. A l'aide de cette décomposition en gaussiennes, il a été possible de calculer le spectre EXAFS pour cette distribution. Malgré les approximations faites sur la structure atomique provenant du tracé de chaque gaussienne, le spectre calculé est très proche du spectre expérimental (Figure IV-24b).

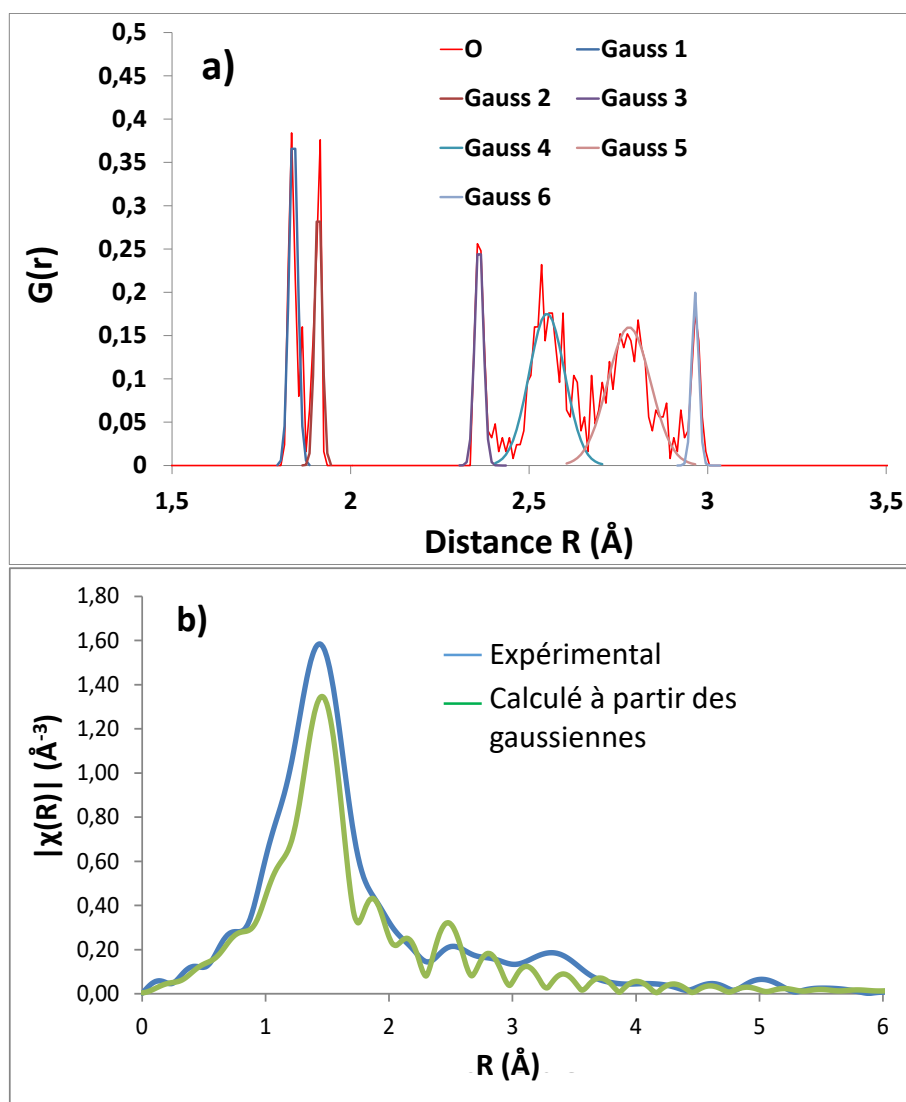


Figure IV-24 : a) Distribution radiale autour du Ga par décomposition en gaussiennes, b) comparaisons des TF expérimentales, obtenues par calcul Monte Carlo inverse, et par méthode classique à partir des gaussiennes.

Afin de comprendre comment deux structures atomiques si différentes peuvent mener au même spectre EXAFS, une analyse fine a été réalisée. Celle-ci a consisté à déterminer la contribution EXAFS de chacune des 6 gaussiennes représentant les 8 atomes d'oxygène (premiers et seconds voisins). Les résultats montrent que la somme des modules de chaque TF peut être supérieure au module de la TF globale (Figure IV-25a). Cela suggère que les oscillations EXAFS correspondantes à chaque paire Ga-O sont déphasées en raison des différences de distance atomique (Figure IV-25b). Ce déphasage ne peut pas être prévu par analyse classique avec une approche simple considérant uniquement l'existence d'atomes d'oxygène positionnés à une même distance radiale autour du gallium. Ainsi si l'analyse classique mène à une solution mathématique suggérant 4 atomes d'oxygène en plus proches voisins, cette solution ne trouve pas d'explication d'un point de vue structural. La méthode RMC a permis de proposer une autre solution plus en accord avec la structure du réseau  $\text{PuO}_2$  et qui montre que via des distorsions locales autour du Ga, les spectres EXAFS enregistré aux seuils K du GA et  $L_{III}$  du Pu peuvent être restitués.

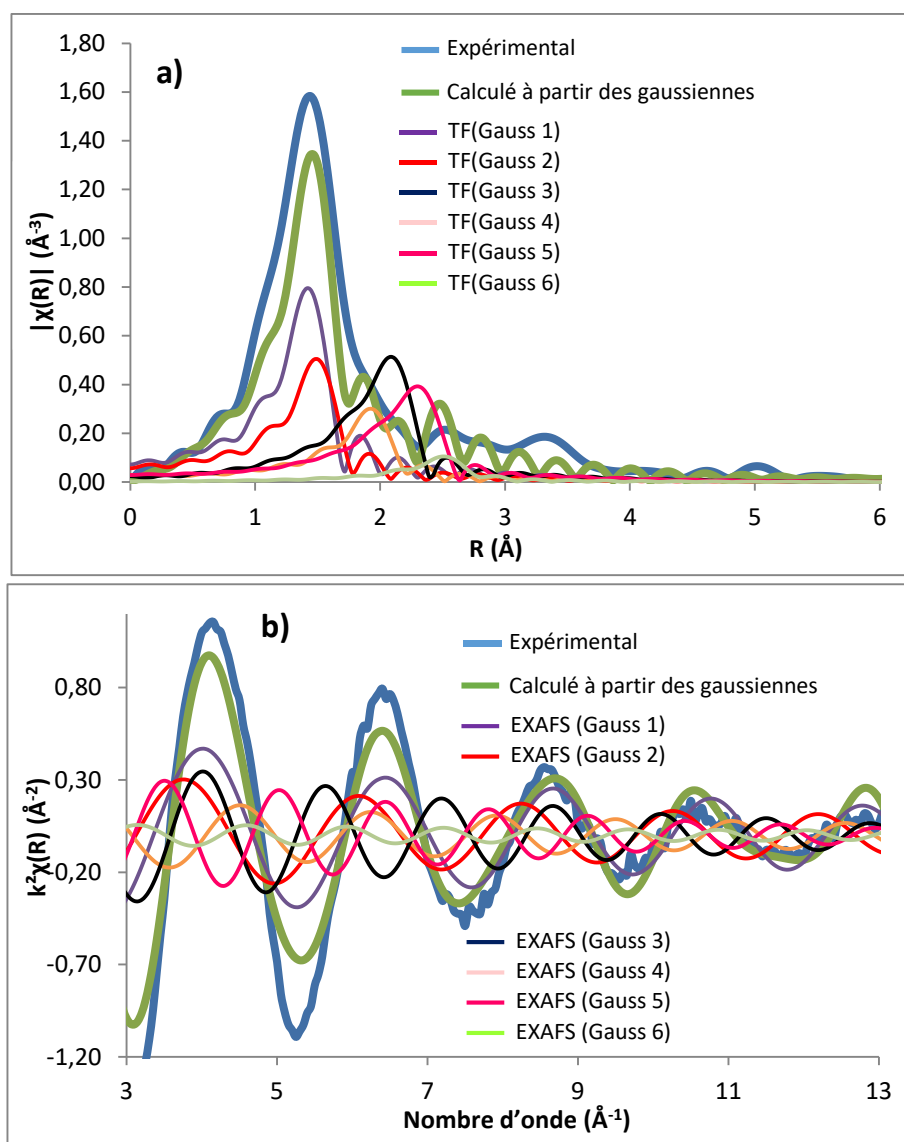


Figure IV-25 : a) TF expérimentale et détail des TF induites par chaque gaussienne. b) spectres EXAFS expérimental et contribution des spectres EXAFS induits par chaque gaussienne.

(b) Ga en substitution de O

*Etat initial*

La seconde configuration testée consiste à placer le gallium en substitution de l'oxygène au sein d'une super-maille de  $\text{PuO}_2$  (Figure IV-26a). La TF du spectre EXAFS de cette configuration initiale a été calculée et superposée au spectre expérimental (Figure IV-26b, c). Comme précédemment, il apparaît que cette structure initiale ne décrit pas l'environnement local du Ga. De plus, malgré la différence d'intensité, les deux composantes de la TF du spectre EXAFS au seuil du Pu, correspondant aux atomes d'oxygènes premiers voisins et aux atomes de Pu en second voisin, apparaissent bien aux mêmes distances. Ceci souligne la cohérence existante entre le modèle cristallin et la structure locale autour du Pu dans la phase  $\text{PuO}_2$ , quel que soit le positionnement du Ga dans le réseau.

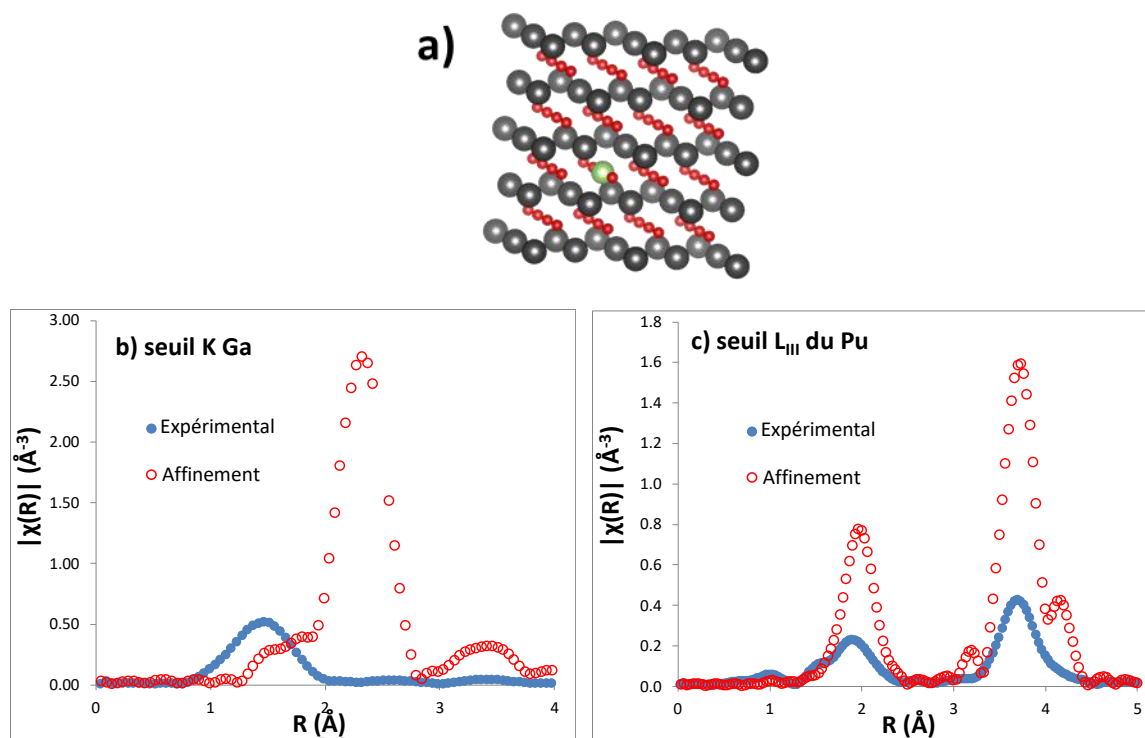


Figure IV-26 : a) Configuration initiale avec un atome de Ga en substitution d'un atome O et comparaison des transformées de Fourier initiales et expérimentales b) au seuil K du Ga et c) au seuil L<sub>III</sub> du Pu.

#### Etat final

Contrairement aux calculs effectués dans le cas précédemment considéré (un atome de Ga en substitution d'un atome de Pu), la simulation RMC réalisée dans le cas présent n'a pas pu converger vers une configuration atomique finale permettant une restitution du spectre EXAFS au seuil du Ga (Figure IV-27a). Aucune distorsion du réseau ne semble permettre de reconstruire un environnement local autour du Ga en substitution de O compatible avec les résultats expérimentaux. En parallèle, la structure locale correspondant au réseau cristallin est une nouvelle fois bien restituée (Figure IV-27b) puisqu'elle semble bien ne pas être influencée par la présence du Ga.

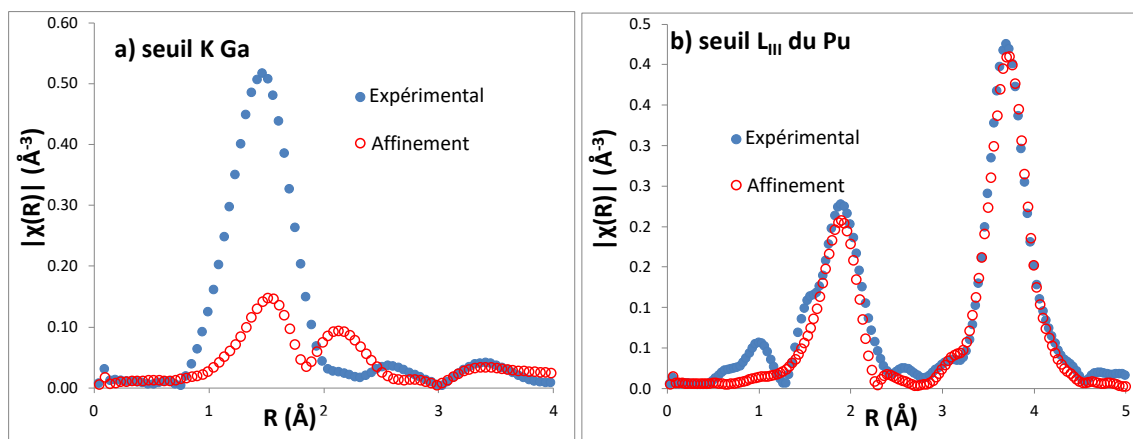


Figure IV-27 : Comparaison des transformées de Fourier expérimentales et calculées a) au seuil K du Ga et b) au seuil L<sub>III</sub> du Pu.

## (c) Ga en insertion dans un site octaédrique

*Etat initial*

La dernière configuration testée consiste à placer le gallium en insertion dans un site octaédrique de la super-maille de  $\text{PuO}_2$  (Figure IV-28a). Comme observé précédemment, ce positionnement initial ne permet pas de reproduire le spectre EXAFS expérimental au seuil K du Ga (Figure IV-28b), bien qu'une bonne correspondance soit de nouveau trouvée au seuil  $L_{III}$  du Pu (Figure IV-28c).

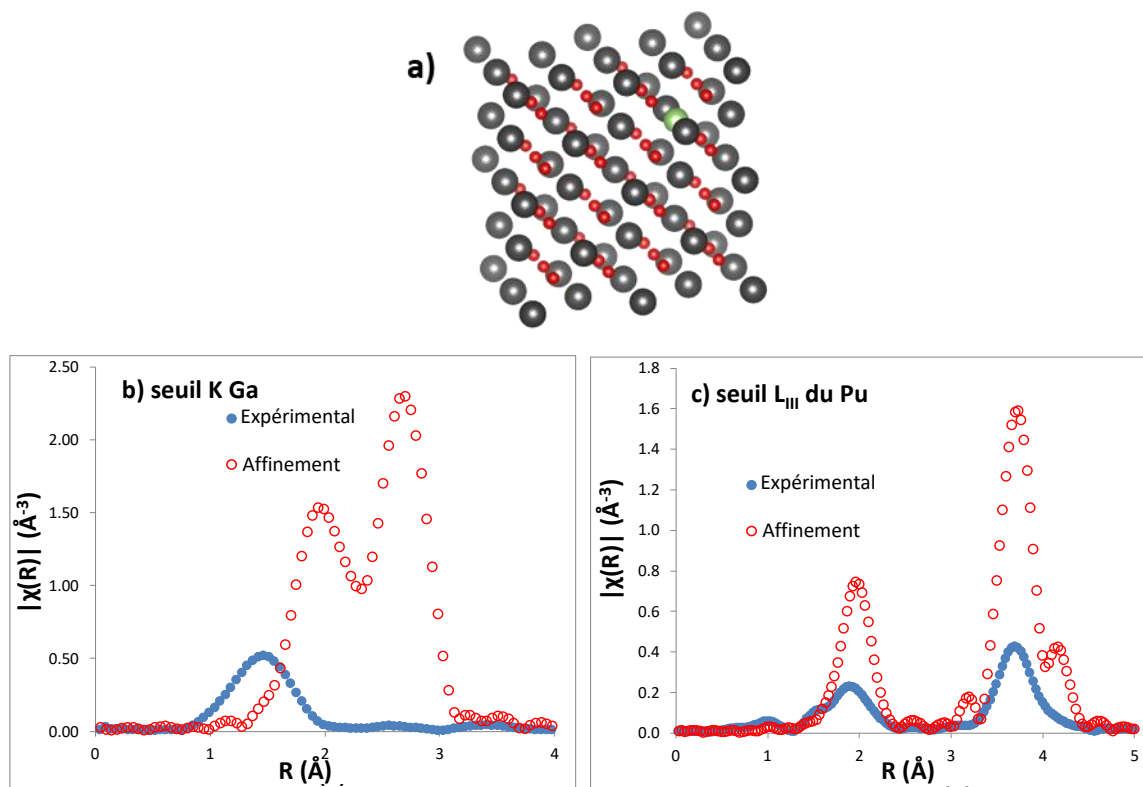


Figure IV-28 : a) Configuration initiale avec Ga en insertion dans une lacune octaédrique, et comparaison des transformées de Fourier initiales et expérimentales b) au seuil K du Ga et c) au seuil  $L_{III}$  du Pu.

Les  $G(r)$  autour du Ga et du Pu ont été calculées et sont présentées sur en Figure IV-29. La  $G(r)$  autour du Ga met en évidence un rapprochement important des atomes de Pu puisque ceux-ci se trouvent à une distance de 2,705  $\text{\AA}$  alors qu'ils étaient positionnés à 3,825  $\text{\AA}$  lorsque le Ga était en substitution du Pu (Figure IV-29a). Par ailleurs, en raison de ce déplacement, la  $G(r)$  autour du Pu fait apparaître également des positionnements du Ga qui sont différents de ceux du Pu (Figure IV-29b).

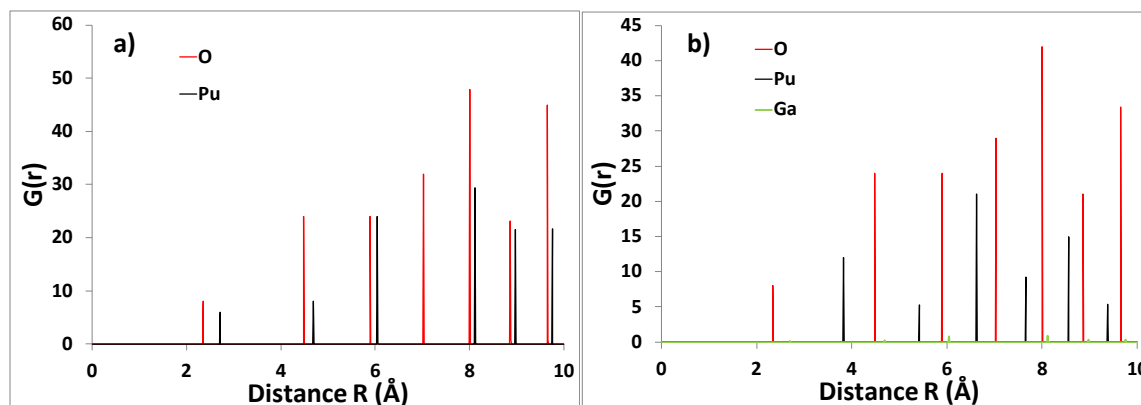


Figure IV-29 : Fonctions de distributions radiales initiales a) autour du Ga et b) autour du Pu.

### Etat final

A la fin de la simulation, un bon accord est obtenu entre les TF des spectres EXAFS calculés et expérimentaux (Figure IV-30), que ce soit au seuil K du Ga ou  $L_{III}$  du Pu. Ce résultat est similaire à celui obtenu dans le premier cas considéré ici, où l'atome de Ga se trouvait en substitution du Pu.

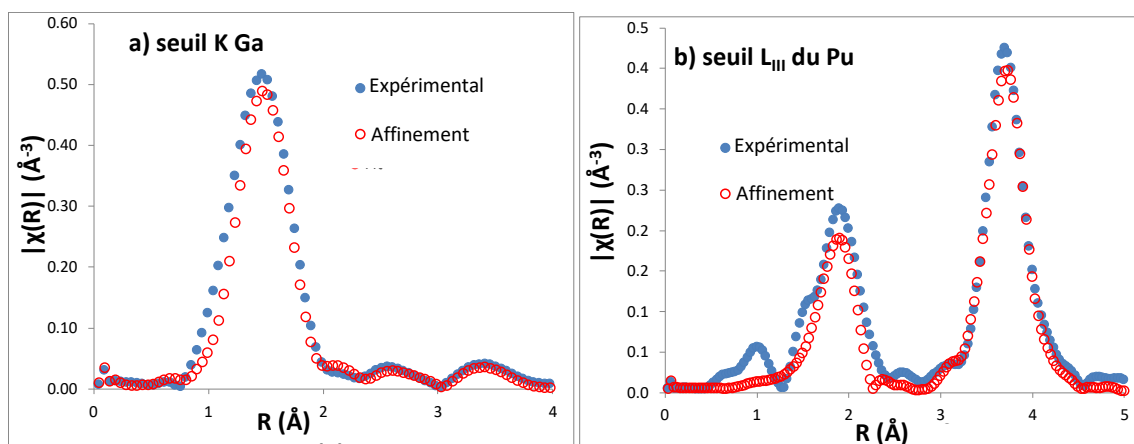


Figure IV-30 : Comparaison des transformées de Fourier expérimentales et suite à la convergence du calcul a) au seuil K du Ga et b) au seuil  $L_{III}$  du Pu.

Il existe donc une configuration avec l'atome de Ga en site interstitiel dont les caractéristiques atomiques locales permettent de reproduire les spectres EXAFS expérimentaux. Cependant, si la fonction de distribution radiale  $G(r)$  autour du Pu (Figure IV-31b) est toujours similaire à celle de l'état initial, la  $G(r)$  autour du Ga est différente de son état initial et de celle observée auparavant dans le cas du Ga en substitution du Pu. Cette fois, le gallium possède en moyenne 1,5 atomes d'oxygène comme plus proche voisin, à une distance de 1,85 Å, les autres oxygènes se trouvant à des positions moins bien définies s'étendant de 2,25 Å et 3 Å (Figure IV-31a).

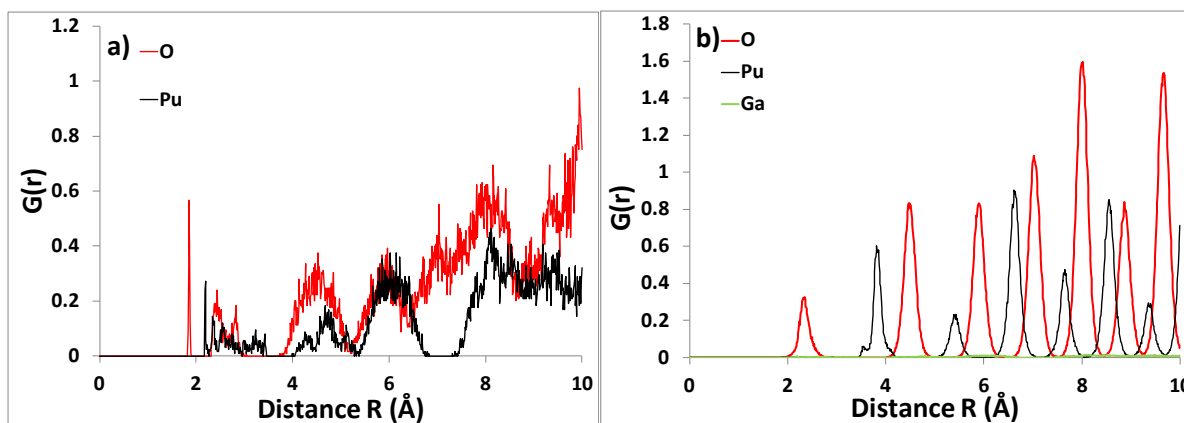


Figure IV-31 : Fonctions de distribution radiales après convergence a) autour du Ga et b) autour du Pu.

Afin de confirmer que, dans ce 3<sup>ème</sup> cas considéré, c'est bien le gallium qui s'est déplacé pour assurer la distorsion locale du réseau et permettre un bon accord entre les spectres EXAFS calculé et expérimental, les déplacements des différents atomes par rapport à leur position d'origine ont été déterminés et sont représentés en Figure IV-32. Alors que les atomes O et Pu se sont très peu déplacés autour de leurs positions d'origine ( $\sim 0,2$  Å), les atomes Ga se sont en moyenne déplacés de 0,5 Å ce qui est très légèrement inférieur à la valeur de 0,6 Å observé lorsque le Ga est placé en substitution du Pu.

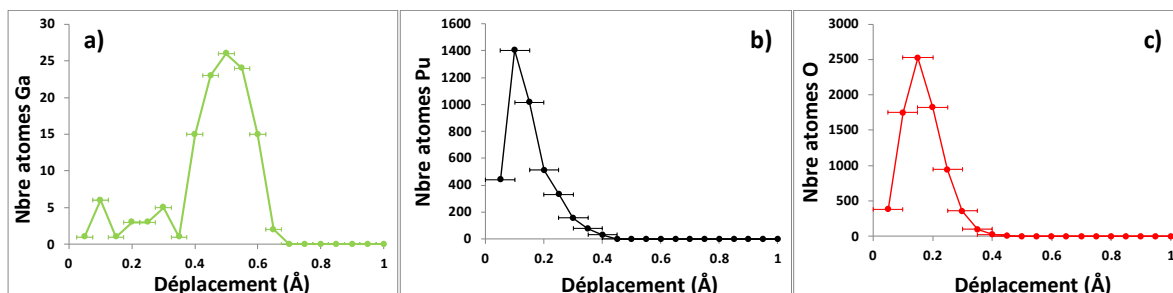


Figure IV-32 : Déplacement des atomes de a) Ga b) Pu c) O autour de leur position initiale.

La Figure IV-33 représente la superposition des 125 positions atomiques suite à la convergence. Il est visible que les atomes O et Pu n'ont que très peu bougé de leur position d'équilibre, tandis que les atomes de Ga se sont une nouvelle fois rapprochés des atomes d'oxygène. Ce rapprochement n'est pas directionnel, mais se réalise avec une même probabilité dans toutes les directions.

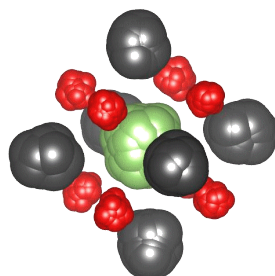


Figure IV-33 : Superposition des 125 positions finales du Ga et de ses plus proches voisins.

## IV. 3 Conclusions

Lors du recuit post polissage à 350°C sous vide secondaire, les analyses DRX ont montré la formation d'une phase de structure cristallographique cubique faces centrées de type NaCl correspondant à PuO. Les analyses XPS de cette phase ont permis de montrer la présence de carbone, et plus précisément de liaisons C-Pu et CO-Pu. Il s'agit donc d'un oxycarbure de plutonium, qui se forme à l'interface entre les oxydes et le métal. Cet oxycarbure présente un effet protecteur contre l'oxydation. En effet, la présence d'une couche initiale d'oxycarbure permet de ralentir la croissance des oxydes de Pu, voire même de la bloquer totalement si cette couche est suffisamment épaisse.

Bien qu'il soit convenu que le gallium ait un effet positif sur l'oxydation du plutonium, sa participation aux mécanismes d'oxydation est jusque-là mal comprise. Les analyses EXAFS ont permis de montrer que des atomes de gallium sont présents dans le réseau cristallin PuO<sub>2</sub>. De plus, l'analyse des spectres EXAFS par une méthode Monte Carlo Inverse a permis de mettre en évidence que les atomes de Ga pouvaient se trouver soit en substitution des atomes de Pu, soit en insertion dans les sites octaédriques du PuO<sub>2</sub>. Cependant, dans un cas comme dans l'autre, les atomes de Ga ne restent pas sur leur site cristallographique, mais se décalent pour se rapprocher des atomes oxygènes qui les entourent induisant une distorsion locale du réseau de PuO<sub>2</sub>. L'ensemble des résultats présentés ici seront discutés dans le chapitre V.



# Chapitre V Discussion

## Table des matières

|                                                 |     |
|-------------------------------------------------|-----|
| Chapitre V Discussion.....                      | 161 |
| V. 1 Nature des phases formées.....             | 161 |
| V. 2 Agencement de la couche d'oxyde .....      | 165 |
| V. 3 Déstabilisation de la phase $\delta$ ..... | 167 |
| V. 4 Mécanismes de croissance .....             | 171 |

## V. 1 Nature des phases formées

La couche d'oxyde formée à la surface de l'alliage PuGa 1%at. est complexe et constituée de 3 oxydes différents. Ces oxydes sont :  $\text{PuO}_2$ ,  $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$  et  $\beta\text{-Pu}_2\text{O}_3$ , comme montré par les analyses DRX réalisées dans ces travaux. Si les phases  $\alpha$  et  $\beta$  du  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  présentent un polymorphisme avec des structures cristallines cubique centré ( $\text{Ia}\bar{3}$ ) et hexagonale ( $\text{P}\bar{3}\text{m}1$ ) bien distinctes, la composition stœchiométrique de ces deux composés est un sujet controversé. En effet, les travaux de Gardner [28] ont permis d'évaluer une stœchiométrie  $\text{PuO}_{1,52}$  pour la phase  $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$ . Or cette valeur a été réévaluée à  $\text{PuO}_{1,5}$  par Haschke et al. [124] en reprenant les valeurs de Gardner, notamment les incertitudes et l'écart de température (Partie I. 3. 1). Dans la présente étude, il apparaît également que la valeur du paramètre de maille de  $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$  varie en fonction du temps d'exposition (cf. Figure III-37). En effet, il augmente puis reste stable jusqu'au breakaway, avant de diminuer une fois celui-ci passé. Pour toutes les températures étudiées supérieures à 125°C, le paramètre de maille mesuré avant le breakaway est supérieur à celui attendu à la température étudiée [28]. Cet écart est très probablement dû à la présence de contraintes résiduelles dans l'oxyde. En effet, le rapport de Pilling et Bedworth (PBR) correspondant au système Pu- $\delta$ / $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$  est de 1,68, calculé à partir des volumes molaires existants dans la littérature [23]. En conséquence, la croissance de  $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$  à la surface du Pu- $\delta$  conduirait à une contraction de la maille d'oxyde dans les directions parallèles à la surface du métal et à une expansion dans la direction perpendiculaire. Tenant compte que le paramètre de maille est déterminé à partir des analyses DRX dans la direction normale à la surface, un PBR supérieur à 1 est bien en accord avec un paramètre de maille supérieur à la valeur attendue pour l'oxyde  $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$  non soumis à des contraintes résiduelles. Par ailleurs, si effectuer des recuits sous vide permet de relâcher les contraintes, cela présente le risque d'entraîner une sous-stœchiométrie de la phase, comme observé par Garcia Flores et Pugmire [64].

Concernant la phase  $\beta\text{-Pu}_2\text{O}_3$ , bien que sa stœchiométrie ne soit pas discutée dans la littérature, il est également possible que cet oxyde ne soit pas totalement stœchiométrique. En effet, le volume de maille attendu pour la maille stœchiométrique est compris entre 76,3 Å<sup>3</sup> à 100°C et 77 Å<sup>3</sup> à 300°C [28], ce qui est similaire aux volumes de maille mesurés lors des paliers de température réalisés dans le cadre de ce travail (entre 76 et 77 Å<sup>3</sup>). Cependant, si des contraintes sont observées dans la phase  $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$ , ces contraintes devraient aussi être appliquées à la phase  $\beta\text{-Pu}_2\text{O}_3$ . Il est donc

difficile en utilisant les données de diffraction de déterminer la stœchiométrie de la phase  $\beta$ -Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> au cours de l'oxydation.

Enfin, bien que le paramètre de maille de la phase PuO<sub>2</sub> évolue au cours de l'oxydation, celui-ci semble se stabiliser après breakaway entre 5,405 et 5,41 Å quelle que soit la température d'exposition. En prenant en compte la dilatation de la maille de PuO<sub>2</sub> avec la température [125] et les travaux de Haschke et al. [1] sur l'évolution du paramètre de maille en fonction de la stœchiométrie de PuO<sub>2</sub>, le paramètre de maille de la phase PuO<sub>2</sub> stœchiométrique est compris entre 5,4 Å (100°C) et 5,41 Å (300°C). Dans le cadre de cette présente étude, pour des températures inférieures à 200°C, le paramètre de maille de la phase PuO<sub>2</sub> est inférieur à 5,40 Å pour les temps d'oxydation précédant le breakaway. Cependant, aucun écart (positif ou négatif) à la stœchiométrie considéré dans la littérature ne conduit à un paramètre de maille inférieur à celui de l'oxyde stœchiométrique [1]. Il y a donc forcément la présence de contraintes dans la couche de PuO<sub>2</sub> qui impactent le paramètre de maille. Pour des températures supérieures à 200°C, le paramètre de maille est initialement supérieur à 5,41 Å puis tend vers cette valeur, indiquant que PuO<sub>2</sub> pourrait être initialement sous-stœchiométrique puis stœchiométrique.

La formation d'autres oxydes lors de l'oxydation à haute température du Pu et de ses alliages a également été mentionnée dans la littérature. En effet, Haschke et al. [25] a suggéré l'existence d'une suite homologue Pu<sub>n</sub>O<sub>2n-2</sub>. Bien que les travaux de Ao et al. [72] aient montré par DFT que les oxydes de la suite homologue étaient plus stables qu'une sous-stœchiométrie de type PuO<sub>2-x</sub>, seuls les oxydes Pu<sub>n</sub>O<sub>2n-2</sub> avec n=4 (Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et n=5 (PuO<sub>1,6</sub>) ont été observés expérimentalement [124]. Selon les auteurs, PuO<sub>1,6</sub> se formerait pour des températures supérieures à 285°C [124] ou 335°C [6]. Au cours de ces travaux, les cinétiques d'oxydation ont été menées jusqu'à 300°C et les analyses effectuées n'ont pas mis en évidence la présence de PuO<sub>1,6</sub>. Il se pourrait que la température de formation de cet oxyde soit supérieure à 300 °C, ce qui serait en accord avec le diagramme de phase Pu-O calculé par Guéneau et al. [6].

La formation d'un oxycarbure a également été observée lors de recuits sous vide secondaire, pour des températures supérieures à 300°C. Plusieurs auteurs [85, 86] ont démontré que l'oxycarbure pouvait se former par substitution du carbone par de l'oxygène dans le carbure PuC. Si dans ce travail l'oxycarbure se forme à partir d'un substrat PuGa 1%at. contenant 1400 ppm de carbone, il n'est pas possible d'exclure que le PuC soit un intermédiaire réactionnel. La composition de cet oxycarbure serait donc PuC<sub>x</sub>O<sub>1-x</sub>. Dans le cadre de ce travail, il n'a pas été possible de déterminer expérimentalement la valeur de x à partir des analyses XPS. En effet, la composante O<sup>2-</sup> observée en XPS est la somme des contributions de l'oxygène présent dans Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et dans l'oxycarbure. Il s'est donc avéré impossible de déterminer directement la composition en oxygène de l'oxycarbure. Pour évaluer la composition stable de l'oxycarbure, des calculs thermodynamiques ont été effectués avec la méthode CALPHAD. Pour cela, un diagramme de phase Pu-C-O a été établi à 320°C (température minimale à partir de laquelle Pu δ est stable dans la base de données utilisée) avec un taux de carbone fixé à 1400 ppm, soit la concentration présente dans l'alliage étudié (Figure V-1a). L'analyse de la composition des phases de ce diagramme montre que, entre 0 et 0,1% oxygène, le Pu δ coexiste avec le carbure Pu<sub>3</sub>C<sub>2</sub> et avec un oxycarbure PuC<sub>x</sub>O<sub>1-x</sub> (Figure V-1b) dont la composition varie de PuC<sub>0,86</sub>O<sub>0,14</sub> à PuC<sub>0,75</sub>O<sub>0,25</sub> (Figure V-1c). Sa composition continue de varier jusqu'à 0,6% d'oxygène pour atteindre PuC<sub>0,2</sub>O<sub>0,8</sub>, composition stable jusqu'à 59,8% d'oxygène, où se forme le α-Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. De 59,8% à 60,2% d'oxygène, la concentration de phase de l'oxycarbure diminue, disparaissant totalement à 60,2% d'oxygène, tandis que la teneur en carbone de l'oxycarbure augmente, allant jusqu'à une composition PuC<sub>0,5</sub>O<sub>0,5</sub>. A partir de 60,1% d'oxygène, le carbure Pu<sub>2</sub>C<sub>3</sub>

apparaît, avant de disparaître à partir de 66% d'oxygène, et  $\text{PuO}_2$  est en équilibre avec le gaz qui contient de l'oxygène et du carbone.

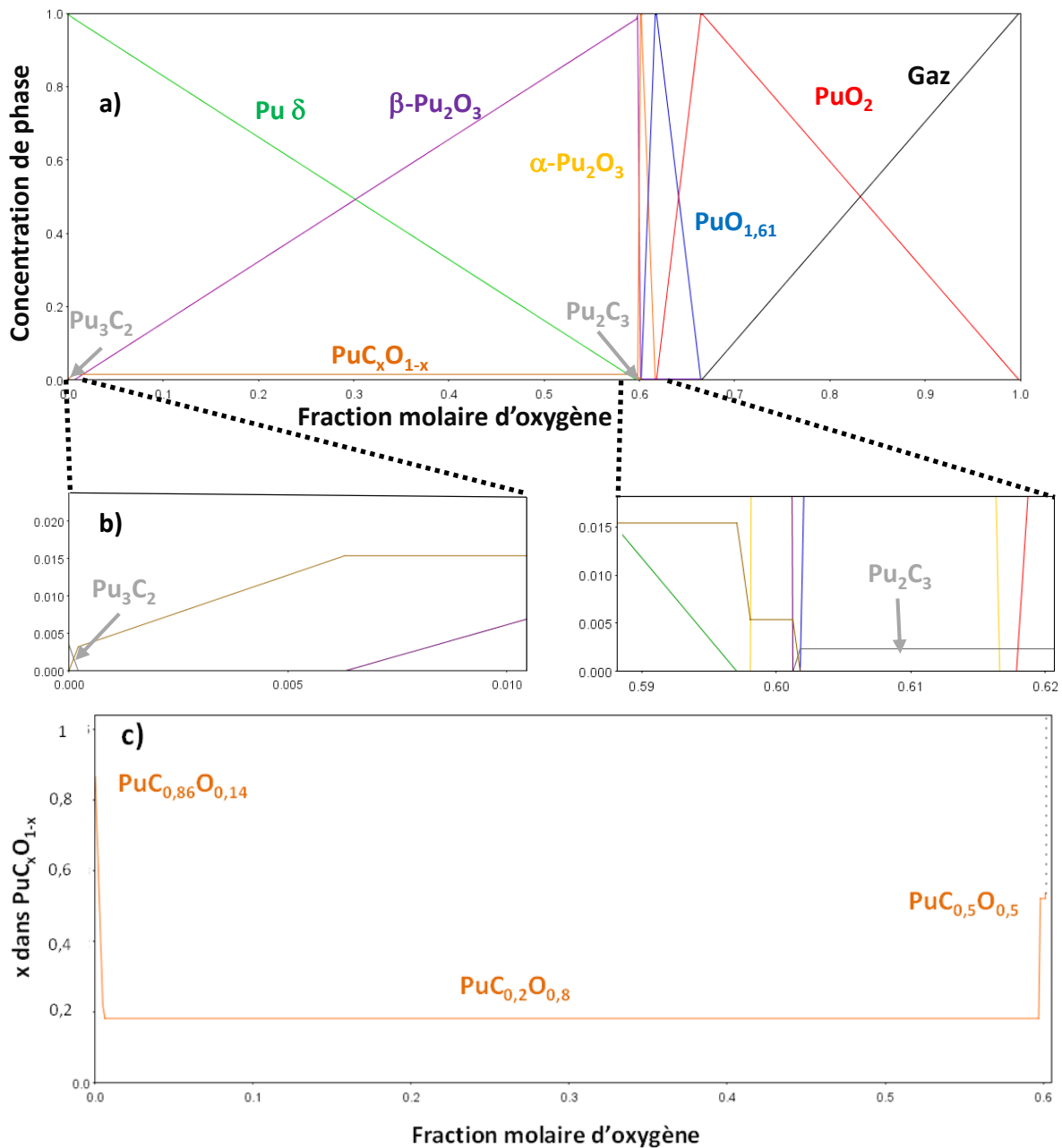


Figure V-1 : a) Concentration de phase du système ternaire Pu-C-O calculé par méthode CALPHAD à 320°C pour une teneur en carbone de 1400 ppm, b) agrandissement du diagramme de phase autour de 0.06% d'oxygène, et c) composition de l'oxycarbure en fonction de la fraction molaire d'oxygène.

La composition de l'oxycarbure présentant le plus grand domaine de stabilité est donc  $\text{PuC}_{0.2}\text{O}_{0.8}$ . Récemment, Qiu et al. [126] ont réalisé des calculs DFT qui ont permis de relier le paramètre de maille de l'oxycarbure au taux de carbone qu'il contient (Figure V-2). Sur la base de leurs résultats et en prenant en compte un paramètre de maille de 4,966 Å, déterminé à partir des analyses par DRX, la composition de l'oxycarbure serait  $\text{PuC}_{0.15}\text{O}_{0.85}$ , très proche de la composition déterminée par CALPHAD.

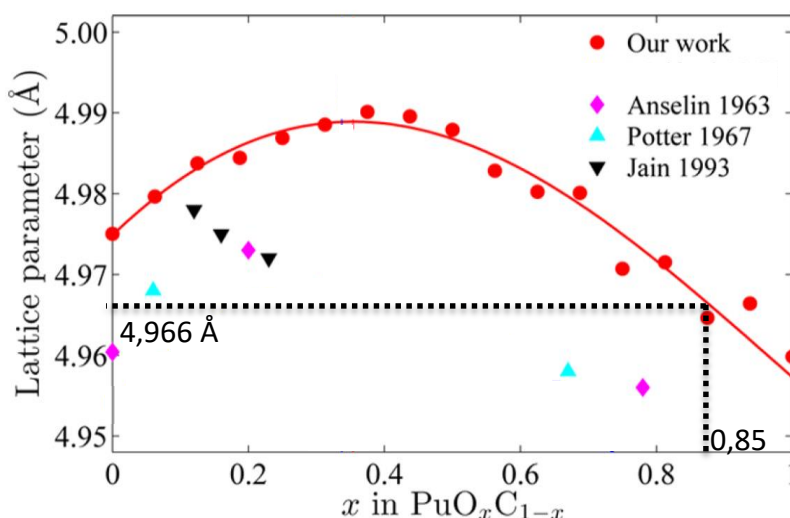


Figure V-2 : Paramètre de maille du  $\text{PuO}_x\text{C}_{1-x}$  en fonction de  $x$  [126].

Les spectres XPS enregistrés sur les échantillons ayant formé de l'oxycarbure à leur surface ont montré l'apparition d'une nouvelle composante du plutonium, qui a été appelée  $\text{Pu}^x$  dans le cadre de ce travail. Cette nouvelle composante pourrait indiquer l'existence d'un nouveau degré d'oxydation du plutonium. Le degré d'oxydation d'un élément variant linéairement avec l'énergie de liaison des électrons de valence [127], il est possible de déterminer le degré d'oxydation correspondant à cette composante  $\text{Pu}^x$ . La Figure V-3 montre l'évolution de l'état d'oxydation du plutonium en fonction de l'énergie de liaison des composantes  $\text{Pu}^0$ ,  $\text{Pu}^{\text{III}}$  et  $\text{Pu}^{\text{IV}}$ . La régression linéaire indique que la composante  $\text{Pu}^x$ , dont l'énergie de liaison mesurée est de 423,4 eV, correspondrait à un degré d'oxydation de 1,4. Afin d'expliquer l'existence de ce degré d'oxydation mixte, la composante  $\text{Pu}^x$  pourrait être constituée de deux sous-composantes de degrés d'oxydation différents, une correspondant aux liaisons Pu-O et l'autres aux liaisons Pu-C. Par ailleurs, les résultats obtenus par Chen et al. [128] sur le vanadium indiquent que le degré d'oxydation du C dans VC est proche de -1, ce qui mène à un degré d'oxydation de +1 pour le V. Dans le cas du Si, les travaux de Xu et al. [129] permettent de remonter à un degré d'oxydation de -2 pour le carbone dans SiC, ce qui implique un degré d'oxydation de +2 pour le Si. Le degré d'oxydation du carbone lié au Pu n'étant pas connu, des calculs DFT sont en cours afin de déterminer le degré d'oxydation du Pu en présence de C et O, ainsi que la variation possible du degré d'oxydation en fonction du rapport C/O.

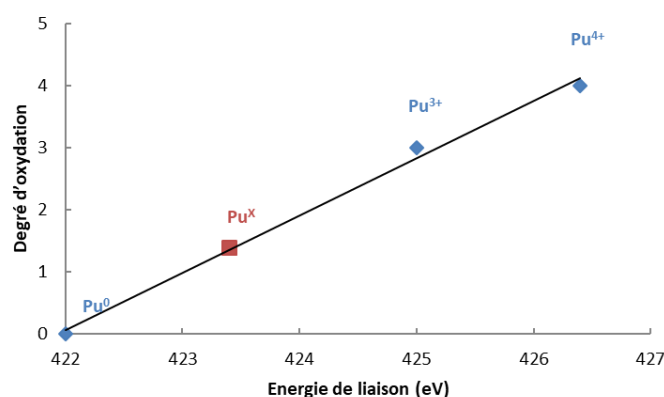


Figure V-3 : Degré d'oxydation du plutonium en fonction de l'énergie de liaison des électrons  $\text{Pu}4f_{7/2}$ .

## V. 2 Agencement de la couche d'oxyde

La connaissance de l'agencement des différents oxydes de plutonium au sein de la couche d'oxyde forme un sujet complexe. Bien que les nombreux travaux effectués auparavant sur l'oxydation du plutonium s'accordent sur la présence de  $\text{PuO}_2$  au contact de l'atmosphère et la présence de  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  à l'interface  $\text{PuO}_2$ /métal, l'arrangement des phases  $\alpha$ - $\text{Pu}_2\text{O}_3$  et  $\beta$ - $\text{Pu}_2\text{O}_3$  n'a jamais été discuté.

Dans le cadre de ce travail, les diffractogrammes des rayons X enregistrés in-situ pendant l'oxydation à haute température de l'alliage PuGa 1%at. (Figure III-1) ont montré la formation des oxydes  $\text{PuO}_2$ ,  $\alpha$ - $\text{Pu}_2\text{O}_3$  et  $\beta$ - $\text{Pu}_2\text{O}_3$ , mais également de la phase  $\beta$  ou  $\gamma$  du plutonium (en fonction de la température étudiée). Les observations MEB en coupe transverse des différents échantillons oxydés à 150°C ont mis en évidence à la surface de l'alliage la présence de deux phases : une phase foncée située à l'extérieur présentant des aiguilles dans sa partie interne, et une phase claire située à l'interface avec le métal ainsi que le long des joints de grains débouchants. De nombreuses inclusions ont également été mises en évidence et sont aléatoirement distribuées dans l'alliage métallique. Les travaux de Donald et al. [71] sur des échantillons de Pu oxydés à température ambiante sous air ont montré la présence d'une phase claire qui a été identifiée comme étant Pu  $\alpha$ , phase du Pu pur, stable à cette température. En s'appuyant sur ces travaux, sur les analyses DRX et sur les densités de ces phases (Pu  $\beta$  17,7 g.cm<sup>-3</sup>,  $\alpha$ - $\text{Pu}_2\text{O}_3$  10,4 g.cm<sup>-3</sup>,  $\beta$ - $\text{Pu}_2\text{O}_3$  11,5 g.cm<sup>-3</sup> et  $\text{PuO}_2$  11,4 g.cm<sup>-3</sup>), la couche claire observée sur nos échantillons correspond à l'émergence, au cours du processus d'oxydation, du Pu  $\beta$ , phase stable du Pu pur à 150°C. La phase foncée correspondrait alors à la couche d'oxyde. En effet, l'épaisseur de la couche d'oxyde déterminée par affinement Rietveld est de 2,2  $\mu\text{m}$  après oxydation pendant 504 h à 150°C sous 100 mbar d' $\text{O}_2$  : cette valeur est en parfait accord avec l'épaisseur de phase montrée en Figure III-26d. De plus, l'affinement Rietveld montre que la couche d'oxyde formée dans ces conditions est principalement constituée de  $\alpha$ - $\text{Pu}_2\text{O}_3$  et  $\beta$ - $\text{Pu}_2\text{O}_3$  (respectivement 1,5 et 0,5  $\mu\text{m}$ ). Ces deux phases composeraient donc la couche foncée, en accord avec le diagramme de phase de Haschke [124].

Les deux phases peuvent être agencées à l'intérieur de la couche foncée soit sous forme de deux sous-couches superposées, soit sous forme d'un mélange. Les résultats obtenus dans ce travail de thèse convergent vers la seconde possibilité. En effet, l'existence d'un mélange est soutenue par les analyses en diffraction des rayons X à faible angle d'incidence de l'échantillon oxydé 80 h à 150°C sous 100 mbar d' $\text{O}_2$  qui ont montré la présence concomitante des pics des phases  $\alpha$  et  $\beta$  du  $\text{Pu}_2\text{O}_3$ . De plus, la formation d'une couche mixte est également confortée par les résultats obtenus en spectroscopie Raman en microscopie confocale, où seules deux composantes ont été observées, une correspondant au  $\text{PuO}_2$ , et une attribuée au  $\text{Pu}_2\text{O}_3$ , même si les bandes de vibration observées pour les spectres de  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  étaient très peu intenses et ont rendu l'identification difficile. Pour améliorer les analyses réalisées avec cette technique, il aurait été nécessaire de disposer de standards, c'est-à-dire d'échantillons présentant une couche d'oxyde composée uniquement de  $\alpha$ - $\text{Pu}_2\text{O}_3$  ou de  $\beta$ - $\text{Pu}_2\text{O}_3$ . Une couche unique de  $\alpha$ - $\text{Pu}_2\text{O}_3$  pourrait en effet être obtenue en maintenant l'échantillon oxydé sous vide afin de réduire la couche de  $\text{PuO}_2$  en  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  et qui selon Ravat et al. [47] s'avère être du  $\alpha$ - $\text{Pu}_2\text{O}_3$ . D'autres études seront nécessaires afin d'obtenir une couche unique de  $\beta$ - $\text{Pu}_2\text{O}_3$ . Disposer de spectres Raman caractéristiques pour chaque phase permettrait ainsi une indexation sûre des bandes de vibration et d'être en mesure, par la suite, de pouvoir interpréter les spectres Raman quelle que soit la nature de la couche d'oxyde de Pu formée (même avec des contributions peu intenses). D'autres perspectives d'analyses peuvent encore être envisagées. En effet, bien que les

premiers tests de caractérisation EBSD sur la couche d'oxyde se soient révélés infructueux, notamment de par la morphologie de la phase  $\alpha$ -Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> qui se présente sous forme d'aiguilles larges seulement de 50 nm, il est envisagé de réaliser des analyses de type TKD (Transmission Kikuchi diffraction), plus adaptée pour des particules de taille inférieure à 100 nm. L'utilisation du FIB permettrait également d'envisager de préparer des lames minces pour caractérisation au MET sans endommager la couche d'oxyde. Accéder très localement à la structure cristalline des oxydes présents pourrait ainsi mener à un éclaircissement majeur concernant la morphologie.

Bien que la phase PuO<sub>2</sub> ait été observée par DRX, elle n'a pas pu être identifiée sur les images MEB. En effet, l'épaisseur de la couche de PuO<sub>2</sub> formée sur les échantillons oxydés de 80 à 504 h à 150°C sous 100 mbar d'O<sub>2</sub> a été évaluée entre 50 et 200 nm, ce qui est trop faible pour être bien discernée au MEB. Les travaux menés par Donald et al. [71] ont permis de bien caractériser la couche de PuO<sub>2</sub>. Après 165 jours d'exposition sous air sec à température ambiante, la couche de PuO<sub>2</sub> formée avait une épaisseur d'environ 2  $\mu$ m. Elle était affectée par quelques fissures horizontales proches de la surface (Figure I.38), et présentait une morphologie d'aiguilles dans sa partie interne, semblable à celle observée dans la présente étude à l'interface oxyde/métal. Cependant, aucune formation de Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> n'a été observée dans ces travaux. Pour caractériser l'interface entre PuO<sub>2</sub> et Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, il serait donc nécessaire de préparer des échantillons présentant une couche de PuO<sub>2</sub> plus épaisse, afin d'observer sa morphologie.

L'analyse des coupes transverses a également révélé la présence d'inclusions notamment à l'interface Pu  $\beta$ /Pu  $\delta$  ainsi qu'au cœur de la phase Pu  $\delta$ . D'après la composition chimique de l'échantillon, deux éléments sont majoritairement présents dans le matériau, le gallium (1 % at.) et le carbone (0,14 % at.). Le contraste chimique des inclusions, similaire à celui de la couche d'oxyde, suggère la présence d'une phase de densité équivalente aux oxydes de Pu. Cependant leur localisation dans l'alliage métallique écarte cette possibilité. Une seconde hypothèse serait que ces inclusions soient liées à la présence du Ga. Des calculs CALPHAD ont été réalisés afin d'établir le diagramme de phase Pu-Ga-O à 150°C pour 1 % at. Ga. Ce diagramme de phase, présenté en Figure V-4a, fait apparaître les phases Pu  $\beta$  et Pu  $\delta$ , les oxydes  $\alpha$ -Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\beta$ -Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PuO<sub>2</sub> et Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ainsi que plusieurs composés Pu<sub>x</sub>Ga<sub>y</sub> pour des fractions molaires d'oxygène allant de 0,53 à 0,66 (Figure V-4b). Il apparaît que parmi ces composés, seul Pu<sub>3</sub>Ga est stable en présence de Pu  $\delta$ . Cependant, les précipités se trouvent au sein de la phase Pu  $\delta$  et à l'interface Pu  $\beta$ -Pu  $\delta$ . Or, le diagramme de phase montre que la présence concomitante de Pu  $\beta$  et Pu<sub>3</sub>Ga est instable. Il est donc très improbable que ces inclusions soient du Pu<sub>3</sub>Ga. Par ailleurs, l'oxyde Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est moins stable que PuO<sub>2</sub> et Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ce qui est confirmé par les enthalpies de formation (-1000 kJ.mol<sup>-1</sup> pour PuO<sub>2</sub>, -791 kJ.mol<sup>-1</sup> pour Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et -550 kJ.mol<sup>-1</sup> pour Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Il est donc peu probable que les inclusions contiennent du Ga.

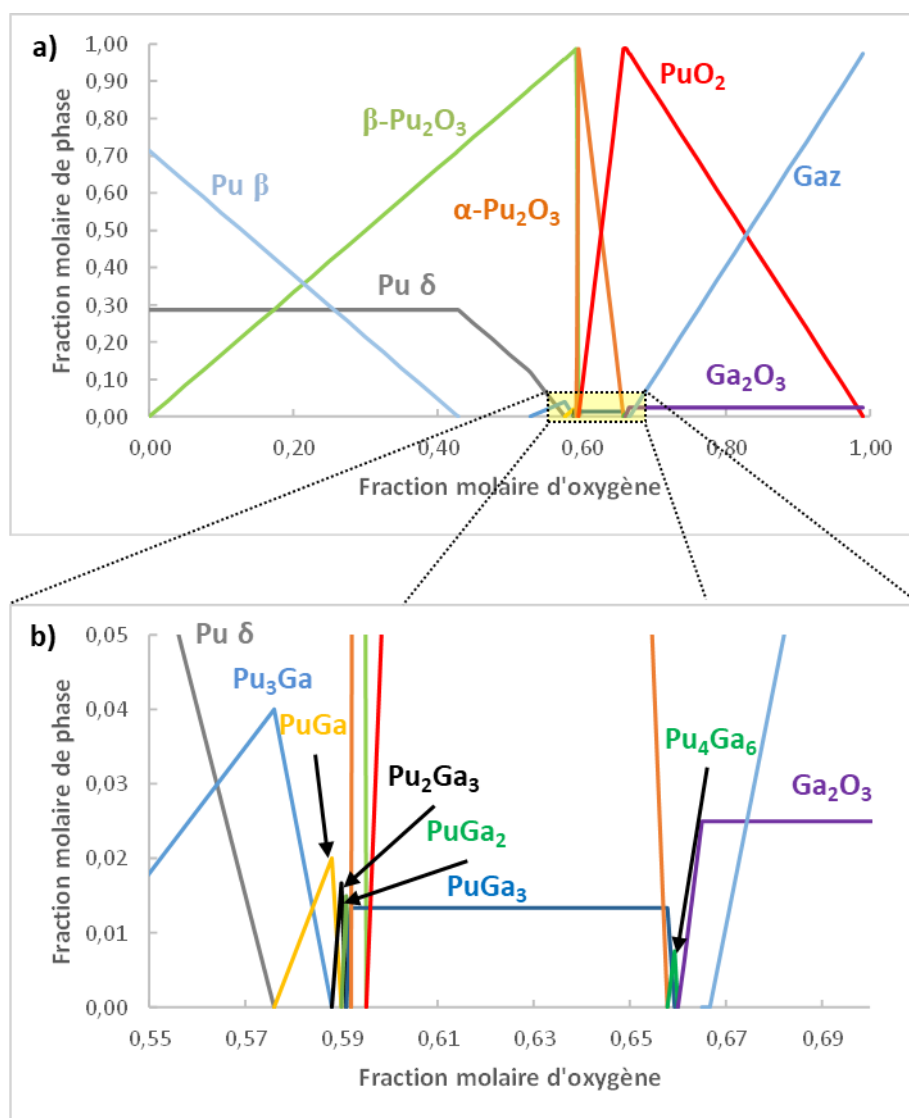


Figure V-4 : a) Diagramme de phases Pu-Ga-O calculé à 150°C pour 1 % at. Ga par la méthode CALPHAD, avec b) agrandissement autour des concentrations d'oxygène allant de 55 à 70%.

Il reste alors la possibilité que ces inclusions soient des composés carbonés. Il a été montré dans ce travail que le recuit d'échantillons de plutonium sous vide secondaire pour des températures supérieures à 300°C entraînait la formation d'oxycarbures. Bien que le recuit de 10 min dans ces conditions appliqué aux échantillons permette de restaurer la phase  $\delta$  du Pu sans observer l'apparition d'oxycarbure, il reste possible que des oxycarbures se forment et ne puissent pas être détectés par DRX en raison de leur très petite taille. Cette dernière hypothèse n'a pas pu être confirmée à l'aide des moyens expérimentaux utilisés dans le cadre de ce travail. Des analyses MET pourraient permettre d'apporter des éclaircissements sur la structure de ces inclusions.

### V. 3 Déstabilisation de la phase $\delta$

La phase  $\delta$  du Pu est une phase stable pour des températures comprises entre 300°C et 465°C [2]. Afin de la stabiliser à température ambiante, des éléments d'alliage tels que le Ga sont ajoutés. Cependant, une déstabilisation de la phase  $\delta$  a été observée lors de l'oxydation. En effet, les analyses DRX in-situ ont mis en évidence la formation de Pu  $\beta$  entre 100 et 200°C et la formation du

Pu  $\gamma$  entre 200 et 275°C. Ces deux phases correspondent aux phases stables du Pu non allié aux températures d'étude. En conséquence, leur existence implique la présence d'une zone appauvrie en Ga. Précédemment, Ravat et al. [47] avaient mis en évidence que qu'un traitement thermique sous vide d'un échantillon de PuGa 1%at. n'entraînait pas la formation de Pu  $\beta$ . L'apparition de cette phase ne se produisait que lors de l'exposition sous oxygène et était concomitante à la formation des oxydes de Pu. Par ailleurs, selon les travaux de Perron et al. [130], le Ga est insoluble dans la phase Pu  $\beta$ . Il existe donc un processus d'activation de la diffusion du Ga qui apparaît fortement favorisé en conditions d'oxydation.

Une première possibilité est que le Ga diffuse et ségrège pour former des agrégats, entraînant par endroit un appauvrissement local en Ga. Bien que les calculs CALPHAD aient montré que des composés définis  $Pu_xGa_y$ , riches en Ga, peuvent thermodynamiquement se former en présence d'oxygène (Figure V-4), les analyses EXAFS n'ont pas montré la présence de tels composés au sein de la couche d'oxyde. De plus, la phase  $\beta$  du Pu devrait s'être formée autour de ces agrégats, or aucun agrégat n'a été observé par MEB au sein de la couche de Pu  $\beta$  (Figure III-26d). Il est donc peu probable que la déstabilisation de la phase Pu  $\delta$  soit due à une ségrégation du Ga.

Une diffusion du Ga vers la couche d'oxyde pourrait également avoir lieu, sans toutefois former un oxyde de Ga. En effet, les analyses EXAFS ont montré que du Ga était présent dans la couche d'oxyde et que celui-ci n'était pas présent sous forme de  $Ga_2O_3$ . Les analyses des données menées via les simulations Monte Carlo Inverse (RMC) ont permis de montrer que les atomes de Ga pouvaient se placer soit en substitution du Pu, soit en insertion dans le site octaédrique du réseau de  $PuO_2$ , moyennant de forts déplacements du Ga par rapport à la position du nœud du réseau. Ces résultats sont en partie en accord avec les calculs DFT de Ao et al. [72] et Hernandez et al. [73]. En effet, ces travaux ont montré que seule la substitution du Pu par le Ga était énergétiquement très favorable et thermodynamiquement stable dans  $PuO_2$ . De plus, les auteurs ont montré que cette substitution s'accompagnait également de déformations locales issues du déplacement de l'atome de Ga vers les atomes d'oxygène. En s'appuyant plus spécifiquement sur les travaux de Ao et al. et sur les résultats des analyses EXAFS effectuées dans ce travail de thèse, il est possible de proposer un mécanisme expliquant la présence de Ga au sein de la couche d'oxyde (Figure V-5). La première étape de ce mécanisme consiste à créer une lacune de Ga dans la maille de Pu  $\delta$ . La formation de cette lacune nécessite un très faible apport énergétique (1 eV, 96 kJ.mol<sup>-1</sup>) (Équation V-1, chemin 1). Le cation de Ga ainsi libéré peut diffuser soit dans la maille de  $Pu_2O_3$  (Équation V-2, chemin 2) soit dans la maille de  $PuO_2$  (Équation V-3, chemin 3). Dans les deux cas de figure, le cation de Ga viendrait s'insérer dans une lacune de Pu dans la maille d'oxyde. Le bilan énergétique de cette insertion est favorable puisqu'il correspond à un gain d'énergie de 3 eV (290 kJ.mol<sup>-1</sup>) dans le cas du  $Pu_2O_3$  et de 8 eV (770 kJ.mol<sup>-1</sup>) dans le cas du  $PuO_2$ . Le bilan énergétique total est donc de -2 eV (195 kJ.mol<sup>-1</sup>) pour la diffusion du Ga en substitution du Pu dans  $Pu_2O_3$  et de -7 eV (675 kJ.mol<sup>-1</sup>) pour la diffusion du Ga en substitution du Pu dans  $PuO_2$ . La diffusion du Ga vers une des phases d'oxydes est donc énergétiquement favorable, mais elle est plus favorable dans  $PuO_2$  que dans  $Pu_2O_3$ . Il est à noter que la diffusion du Ga dans d'autres sites cristallographiques (substitution de l'O ou insertion dans le site octaédrique) est énergétiquement défavorable (Figure I-39).

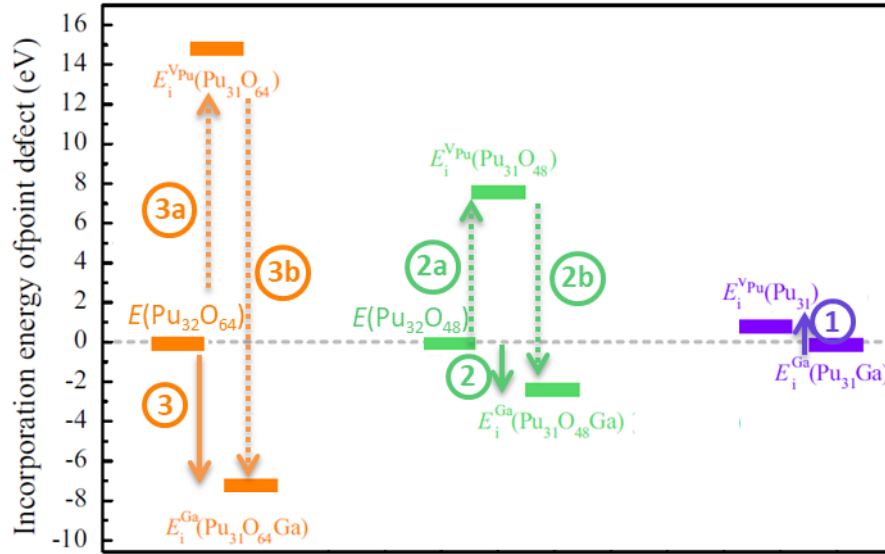
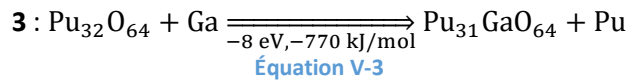
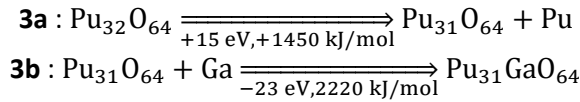
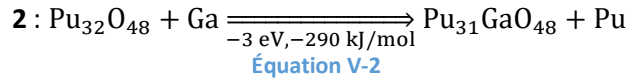
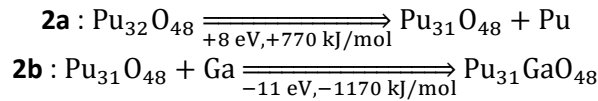
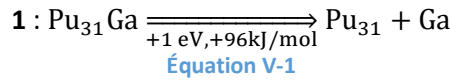


Figure V-5 : Energie d'incorporation de défauts dans  $\text{Pu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PuO}_2$  et  $\text{PuO}_2$  déterminées pour une super maille  $2 \times 2 \times 2$  de  $\text{PuO}_2$  et une maille de  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  [72], ainsi que les chemins réactionnels proposés pour la diffusion du Ga vers  $\text{PuO}_2$ .

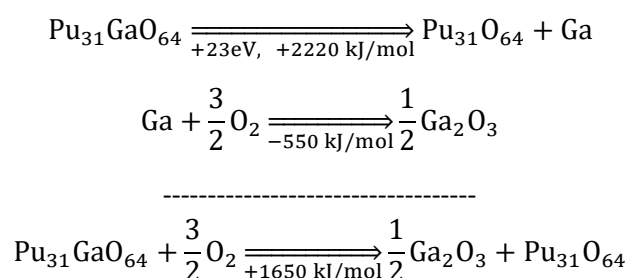


Demi-équations et équations aux différentes interfaces.

Pour autant, si incorporer du Ga en substitution du Pu dans  $\text{PuO}_2$  ou  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  mène à un gain en énergie, il demeure que la barrière énergétique à franchir pour créer une lacune de Pu est très importante, de respectivement 15 eV (chemin 3a) et 8 eV (chemin 2a) [72]. La création de ces lacunes peut être liée aux relations d'équilibre entre les défauts au sein de l'oxyde, mais peut aussi trouver son origine dans le caractère radioactif du Pu. En effet, le Pu se désintègre en émettant une particule  $\alpha$  de 5 MeV et un noyau de recul d'uranium de 86 KeV [131]. Si une grande partie des défauts ponctuels de type paires de Frenkel sont annihilés au cours de la cascade de déplacements due à l'élévation locale importante de température, une certaine quantité de ces défauts subsiste en fin de thermalisation. Dans le métal, les modélisations de dynamique moléculaire [131] montrent que ce sont surtout les lacunes qui subsistent, les interstitiels s'annihilant rapidement dans les joints de grains grâce à leur diffusion plus rapide. Rahman et al. [132] ont également montré la formation de défauts au sein de l'oxyde  $\text{PuO}_2$  suite à la désintégration du Pu. Bien que les défauts anioniques soient majoritaires, les auteurs indiquent que les défauts cationiques (dont la lacune de Pu) ne sont

pas négligeables. Il est donc possible d'envisager la présence de lacunes de Pu au sein de la couche d'oxyde, favorisant la diffusion du Ga. Dans l'hypothèse de l'existence de ce type de mécanisme, la force motrice de la diffusion du Ga proviendrait donc du gain en énergie par incorporation de cet élément dans les lacunes de Pu au sein de la couche d'oxyde, entraînant un appauvrissement en Ga du métal.

Il reste encore le fait que la présence de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  dans la couche d'oxyde formée à la surface d'un échantillon de PuGa 1,5%at. après oxydation pendant 165 jours à température ambiante a été rapportée par Donald et al. [71]. Cependant, il est important de noter que les auteurs ont observé un pic Auger indiquant la présence de  $\text{Ga}^{3+}$  qu'ils ont de facto attribué à la formation de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . Au sein de la couche de  $\text{PuO}_2$ , les auteurs observent un rapport Ga/Pu d'environ 1%, soit très proche de la teneur nominale en Ga de l'alliage étudié par Donald et al. [71] (1,5 % at.Ga). En accord avec les travaux de Ao et al. [72], il est peu probable qu'une si faible teneur de Ga puisse conduire à la formation de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . De plus, aucune inclusion de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  n'a été mise en évidence par Donald et al. lors des observations MEB en coupe transverse. Il est donc plus vraisemblable, comme prouvé par les analyses expérimentales EXAFS de la présente étude, que le Ga soit en substitution du Pu au sein du réseau  $\text{PuO}_2$ , avec un état d'oxydation 3+ (seul degré d'oxydation stable du Ga). Ceci expliquerait l'observation d'un pic Auger  $\text{Ga}^{3+}$  par Donald et al.. Au niveau de l'interface oxyde/gaz, le rapport Ga/Pu observé par Donald et al. est d'environ 8%. Il se produit incontestablement un enrichissement en Ga de la surface. De plus, comme le montre le bilan de l'Équation V-4, la formation de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  en surface est thermodynamiquement défavorable à partir du Ga se trouvant en substitution du Pu dans  $\text{PuO}_2$ . Il est donc peu probable qu'une couche de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  se forme à l'interface oxyde/gaz, mais plutôt que le Ga diffuse jusqu'à atteindre son seuil de solubilité dans  $\text{PuO}_2$ , seuil qui semblerait être égal ou supérieur à 8% au vu des résultats de Donald et al. [71].



Équation V-4

Une autre question demeure en suspens. En effet, il serait également envisageable que les contraintes induites dans le métal par la croissance de la couche d'oxyde puissent entraîner la formation de la phase  $\beta$  du Pu pur. En effet, les travaux de Lalire et al. [133] et Ravat et al. [134] ont montré que l'application de contraintes de compression ou de traction uniaxiale sur l'alliage PuGa 1%at. entraîne une transformation martensitique de la phase  $\delta$  vers la phase  $\alpha'$  et que sous l'effet de la température il se produit un processus de réversion de la phase  $\alpha'$  en phase  $\beta$  du Pu pur, accompagnée d'un processus de diffusion du Ga [135]. Lors de l'oxydation à haute température, il faudrait que les contraintes induites par la croissance de la couche d'oxyde provoquent la formation de phase  $\alpha'$  qui sous l'effet de la température d'exposition se transforme instantanément en phase  $\beta$  du Pu pur. Dans ce processus, la phase  $\alpha'$  ne serait donc qu'une phase intermédiaire, créée sous l'effet des contraintes puis déstabilisée par la température. Cette hypothèse se heurte aux résultats des travaux de Donald et al. [71] qui ont révélé la présence d'une phase monoclinique très appauvrie en Ga (0,3 % at), correspondant à la phase du Pu à température ambiante (température des essais). Il n'y a donc pas eu de transformation martensitique car elle aurait mené à la formation de phase  $\alpha'$  de

concentration équivalente en Ga à celle de la phase mère  $\delta$ . La déstabilisation de la phase  $\delta$  résulte donc de la migration du Ga. Les contraintes induites par l'oxydation ne permettent donc pas de justifier la formation d'une phase du Pu pur.

Les différents mécanismes qui viennent d'être évoqués et impliquant des processus de diffusion peuvent également être impactés par la microstructure du substrat métallique. En effet, les joints de grains jouent un rôle important dans les phénomènes de diffusion du Ga. Les observations réalisées en coupe transverse au niveau d'un joint de grain dans le métal et débouchant dans la couche d'oxyde ont révélé la présence de la phase Pu  $\beta$  le long de celui-ci (Figure III-27d). Cette observation montre bien que les joints de grains jouent le rôle de court-circuit de diffusion pour le Ga, en accord avec ce qui a déjà été observé pour d'autres matériaux métalliques [136–138].

## V. 4 Mécanismes de croissance

Pour toutes les valeurs de pression et température étudiées dans ce travail de thèse, la cinétique d'oxydation sous  $O_2$  du plutonium commence par une étape parabolique, suivie d'une cinétique de croissance linéaire. Cette évolution est parfaitement en accord avec celles mises en avant dans la littérature [1, 40, 45–47, 139]. De nombreux mécanismes d'oxydation ont été proposés dans la littérature en lien avec ces cinétiques. Il est donc important d'identifier le mécanisme de croissance de la couche d'oxyde se formant à la surface de l'alliage PuGa 1%at. lors d'expositions sous  $O_2$  à des températures inférieures à 300°C.

Les premiers instants d'oxydation ont été caractérisés à l'aide d'analyses XPS. Ces analyses ont montré que même à température ambiante sous faible pression d'oxygène ( $5 \cdot 10^{-7}$  mbar  $O_2$ ), l'oxyde  $Pu_2O_3$  formé lors des 3 premières minutes d'exposition forme une couche d'épaisseur supérieure à 5 nm qui masque le signal XPS provenant du métal. La grande vitesse d'oxydation n'a pas permis d'identifier la cinétique des premiers instants de croissance de la couche d'oxyde correspondant à la formation de  $Pu_2O_3$ . En revanche, les premiers instants de croissance du  $PuO_2$  sont bien observables, avec une cinétique parabolique qui débute à partir de 3 min d'exposition. Les premiers instants de l'oxydation ont également été étudiés par Garcia Flores [42] par XPS *in-situ* à température ambiante sous  $10^{-7}$  et  $10^{-8}$  Torr d' $O_2$ . Les auteurs ont pu montrer que la croissance de  $Pu_2O_3$  était suivie d'une formation de  $PuO_2$  et que la formation de  $Pu_2O_3$  suivait elle aussi une cinétique de croissance parabolique, indiquant un mécanisme diffusionnel. De plus, une augmentation de la pression d'exposition entraîne une accélération de la cinétique de croissance du  $Pu_2O_3$ .

Pour des expositions effectuées dans ce travail de thèse à des températures comprises entre 125 et 300°C et à des pressions comprises entre  $10^{-4}$  et 100 mbar  $O_2$ , la cinétique d'oxydation commence toujours par une première étape parabolique, suivi d'une seconde étape linéaire. Les études cinétiques effectuées précédemment ont été principalement menées par analyses thermogravimétriques en suivant la variation de masse des échantillons [48, 139]. Ces études n'ont pas permis d'accéder à la composition de la couche d'oxyde correspondant à chacune des étapes cinétiques identifiées. Les analyses réalisées dans ce travail par DRX *in-situ* ont permis de suivre individuellement la croissance de chaque oxyde et ainsi de pouvoir associer l'étape parabolique de la croissance de la couche d'oxyde avec la formation de  $Pu_2O_3$ , de deux structures cristallines  $\alpha$  et  $\beta$ . Pendant l'étape cinétique parabolique, la phase  $PuO_2$  est également présente, mais elle a une très fine épaisseur qui ne varie quasiment pas avec le temps d'exposition. Le suivi *in-situ* de l'épaisseur de la couche d'oxyde à différentes températures a permis de caractériser l'évolution des constantes

cinétiques paraboliques  $k_p$ . Les valeurs  $k_p$  obtenues ici sont comparées sur la Figure V-6 avec celles déterminées par Stakebake [139] pour un alliage PuGa 3 %at. et par Schnizlein et al. [48] pour du plutonium non allié. Pour tracer cette figure, les valeurs  $k_p$  de la littérature, en  $\text{mg.cm}^{-2}.\text{min}^{-1/2}$ , ont été converties en  $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$  en considérant la formation de  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  seul. Il apparaît que les valeurs  $k_p$  déterminées dans la présente étude sont plus faibles d'environ 2 à 10 ordres de grandeur que celles rapportées dans la littérature. La comparaison des constantes cinétiques montre l'effet protecteur du gallium contre l'oxydation du plutonium à haute température. En effet, les valeurs  $k_p$  correspondant au Pu pur [48] sont bien supérieures à celles déterminées dans la présente étude pour l'alliage PuGa 1%at.. Cette comparaison montre également, en accord avec l'étude de Waber et al. [140], que l'effet du gallium est plus faible pour une concentration de 3% [139] que pour 1%. Cependant, les énergies d'activation qui résultent dans les trois cas sont similaires, soit :  $71,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$  pour les présents travaux,  $96 \text{ kJ.mol}^{-1}$  pour Stakebake et al. [139] et  $114 \text{ kJ.mol}^{-1}$  pour Schnizlein et al. [140]. Cette similitude des énergies d'activation est en accord avec la croissance du même oxyde,  $\text{Pu}_2\text{O}_3$ , dans ces trois études.

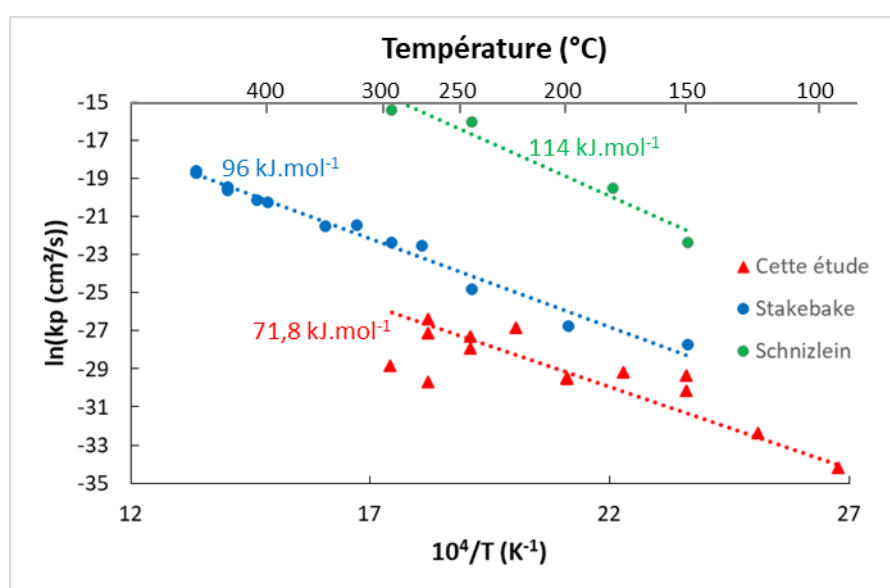


Figure V-6 : Evolution de la constante cinétique parabolique  $k_p$  en fonction de la température, déterminée dans la présente étude et comparée à celles de la littérature [48, 139].

Les résultats de ces travaux de thèse ont également montré que la pression partielle en  $\text{O}_2$  a une influence sur les cinétiques paraboliques d'oxydation du plutonium. Cette influence avait déjà été observée précédemment par Stakebake et al. [62], qui avaient montré l'existence d'une pression seuil, dont la valeur augmente avec la température. En dessous de cette pression seuil, la pression n'a plus d'influence sur les cinétiques d'oxydation. Les auteurs avaient attribué ce changement de comportement à une modification de la nature de la couche d'oxyde, passant d'un oxyde de type  $n$  à un oxyde de type  $p$ . A  $150^\circ\text{C}$ , température des analyses menées ici, cette pression seuil serait de 7 mbar d' $\text{O}_2$ . Or, aucun changement de comportement n'a été observé jusqu'à la plus basse pression partielle d'oxygène considérée, de  $10^{-4}$  mbar. Cependant, l'influence de la pression d' $\text{O}_2$  sur la cinétique d'oxydation de  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  peut être discutée. En effet, cet oxyde est systématiquement recouvert d'une fine couche de  $\text{PuO}_2$ . Ainsi la pression partielle en oxygène à la surface de la couche de  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  devrait être la pression d'équilibre à l'interface  $\text{PuO}_2/\text{Pu}_2\text{O}_3$ , soit  $6.10^{-129}$  bar à  $150^\circ\text{C}$  d'après les données de Guéneau et al. [6]. Néanmoins, il est fort probable que la couche de  $\text{PuO}_2$  présente une certaine porosité augmentant ainsi la pression d'oxygène à l'interface  $\text{PuO}_2/\text{Pu}_2\text{O}_3$ .

D'un point de vue quantitatif, connaissant l'influence de la température et de la pression partielle en oxygène, il a été possible d'établir une équation globale de l'évolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde pendant l'étape cinétique parabolique en fonction de ces différents paramètres :

$$e(cm) = \sqrt{1,25 \cdot 10^{-5} \exp\left(\frac{-71800}{RT}\right) \sqrt[6]{\frac{P_{O_2}^{ext}}{P^0}} * t}$$

avec T la température en Kelvin,  $P_{O_2}^{ext}$  la pression partielle en oxygène,  $P^0$  la pression atmosphérique et t le temps d'oxydation en secondes.

La dépendance en pression et le caractère anionique de la croissance de la couche d'oxyde ont permis, en appliquant la théorie de Wagner [115], de mettre en évidence que le défaut majoritaire à l'origine de la croissance de  $Pu_2O_3$  était l'oxygène interstitiel. Il a ensuite été possible de calculer le coefficient d'auto-diffusion de l'oxygène à travers la couche de  $Pu_2O_3$  en fonction de la température. La Figure V-7 présente une comparaison des valeurs obtenues dans la présente étude avec celles déterminées par Morrall et al. [65] et Yu et al. [141]. Si les résultats de ces deux études sont très différents, il est à noter que les coefficients d'auto-diffusion ont été obtenus de manières différentes. Les travaux de Morrall et al. sont expérimentaux et ont été menés à température ambiante par analyses XPS dans le cadre de l'étude de l'auto-réduction du  $PuO_2$  sous ultra vide, tandis que les résultats de Yu et al. proviennent de calculs DFT réalisés pour des températures comprises entre 750 et 2100 K sur une maille de  $\alpha$ - $Pu_2O_3$  pur. La différence de résultats entre ces deux travaux a été notée par Yu et al. [141], qui expliquent cette disparité par la présence de défauts dans le matériau expérimental utilisé par Morrall et al., défauts qui ne sont pas pris en compte dans le modèle utilisé pour le calcul DFT et qui peuvent affecter la diffusion de l'oxygène. Cette différence peut être également expliquée par le fait que Yu et al. ont pris en compte dans la modélisation uniquement la phase  $\alpha$ - $Pu_2O_3$ , alors que les caractérisations menées dans ce travail ont montré que la couche  $Pu_2O_3$  était une couche mixte composée des phases  $\alpha$  et  $\beta$ . Cela implique que la diffusion d'oxygène dans la phase  $\alpha$ - $Pu_2O_3$  pourrait être bien plus rapide que dans  $\beta$ - $Pu_2O_3$ , le coefficient d'auto-diffusion déterminé par Yu et al. ( $\alpha$ - $Pu_2O_3$  pur) étant bien plus grand que celui déterminé expérimentalement par Morrall et al. et dans le cadre de la présente étude (mélange  $\alpha$ - $Pu_2O_3$  et  $\beta$ - $Pu_2O_3$ ). Si ces hypothèses sont valables pour expliquer la différence entre les résultats de cette étude et ceux de Yu et al., il demeure que les résultats de ces travaux sont plus faibles que ceux obtenus par Morrall et al.. Bien que l'évolution en fonction de la température du coefficient d'auto-diffusion soit identique dans les deux études, ce qui est cohérent étant donné que la méthode utilisée pour l'analyse des données est la même, notamment l'extrapolation à haute température des données obtenues à basse température à partir des travaux de Wagner [115] et Wach [117], les coefficients d'auto-diffusion déterminés dans ce travail sont 2 à 3 ordres de grandeur inférieurs à ceux de Morrall et al.. Il est possible que cette différence soit due à une différence de pression expérimentale. En effet, la couche de  $Pu_2O_3$  se trouve sous une couche de  $PuO_2$ , et il a été montré que la  $P_{O_2}$  à l'interface  $PuO_2/Pu_2O_3$  était différente de la pression d'équilibre. Cependant, il est peu probable qu'une différence de pression suffise à expliquer cette différence. L'influence de la pression étant en  $\sqrt[6]{P_{O_2}}$ , il faudrait entre 12 et 18 ordres de grandeur d'écart sur la pression pour expliquer cette différence d'ordre de grandeur du coefficient d'auto-diffusion. Cette différence pourrait également provenir de la nature de l'échantillon étudié. En effet, Morrall et al. ne mentionnent pas la composition de l'échantillon utilisé, il est très probable que leurs expériences aient été effectuées sur du Pu non allié. Cet écart serait en accord avec le rôle positif de la présence de Ga sur la cinétique

d'oxydation, dont la présence impliquerait une diminution du coefficient de diffusion de l'oxygène à travers la couche de  $\text{Pu}_2\text{O}_3$ .

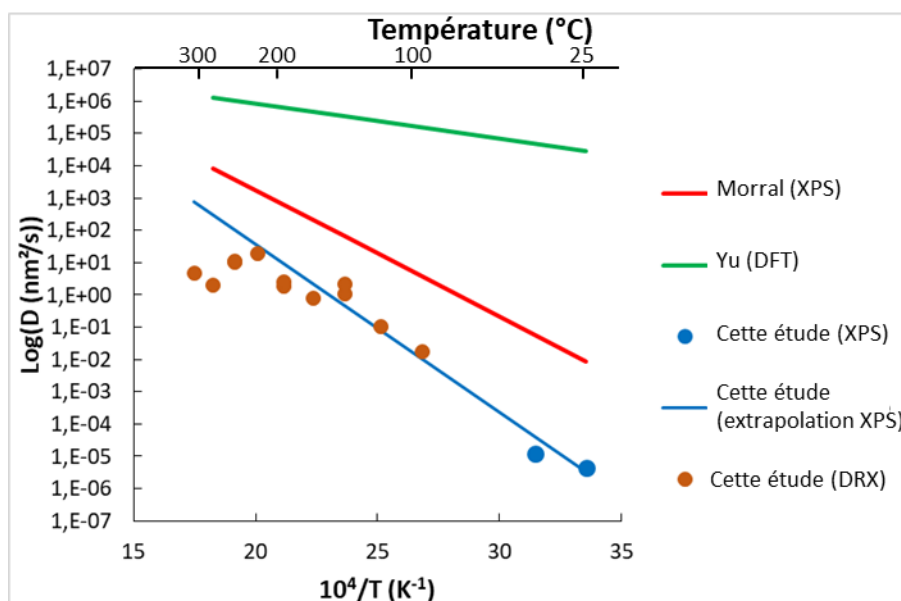


Figure V-7 : Evolution du coefficient d'auto-diffusion de l'oxygène à travers  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  en fonction de la température, selon Morral [65], Yu [141] et déterminée dans le cadre de la présente étude.

La présence de carbone résiduel dans l'alliage étudié a révélé un effet positif via la formation d'une couche d'oxycarbure qui ralentit drastiquement la cinétique d'oxydation (d'un facteur 3 pour une couche d'oxycarbure initiale de 50 nm). Cette couche d'oxycarbure va même jusqu'à empêcher toute croissance d'oxydes de Pu sur les temps d'exposition étudiés, lorsque cette couche initiale a une épaisseur de 250 nm. Cet effet avait déjà été observé par Larson et al. [83], qui avaient mis en évidence une influence encore plus élevée de l'oxycarbure, puisqu'une couche initiale de 50 nm avait divisé par 17 la cinétique d'oxydation à 80°C sous 0,07 mbar d' $\text{O}_2$ . Au vu des différents résultats, il est probable que la présence initiale d'oxycarbure à la surface du métal entraîne un changement des mécanismes d'oxydation avec un impact positif sur les cinétiques. Si ce changement de mécanisme inhérent à la présence de l'oxycarbure doit encore être identifié, il s'avère que ce travail a permis de démontrer qu'effectuer un traitement thermique dans les conditions qui viennent d'être mentionnées permet de protéger l'alliage envers des phénomènes de corrosion qui le mèneraient à sa destruction.

Le régime cinétique parabolique gouverné par la croissance de  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  est suivi d'une étape linéaire résultant de la formation de  $\text{PuO}_2$ . Le breakaway, moment de transition entre les deux régimes, n'est pas reproductible en conditions d'exposition identiques. De plus, il n'évolue pas de manière homogène avec la température d'exposition. Néanmoins, une corrélation semble exister avec l'évolution du paramètre de maille de la phase  $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$ . En effet, au cours de l'exposition à haute température, le paramètre de maille de la phase  $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$  augmente avant d'atteindre une valeur seuil et reste constant pendant une durée variable, avant de diminuer lorsque l'oxyde  $\text{PuO}_2$  commence à croître (Figure V-8). Comme discuté précédemment, il est probable que l'augmentation du paramètre de maille soit liée à une accumulation de contraintes dans la couche de  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  lors de sa croissance. En effet, la littérature montre que le niveau de contraintes dans une couche d'oxyde augmente avec son épaissement, comme cela a été observé sur d'autres matériaux métalliques [142–144]. Ces contraintes s'accumulent jusqu'à atteindre une valeur critique ; la relaxation des contraintes se réalise alors par formation de fissures, de cloques et de nodules dans la couche

d'oxyde. Cela a été en effet observé dans le cadre de ce travail, comme par exemple dans le cas de l'échantillon oxydé à 150°C sous 100 mbar d'O<sub>2</sub> pendant 75 h (Figure III-35c-d). La formation de fissures et cloques, permettant la relaxation des contraintes, entraîne une diminution du paramètre de maille de la phase  $\alpha$ -Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, tel qu'observé expérimentalement.

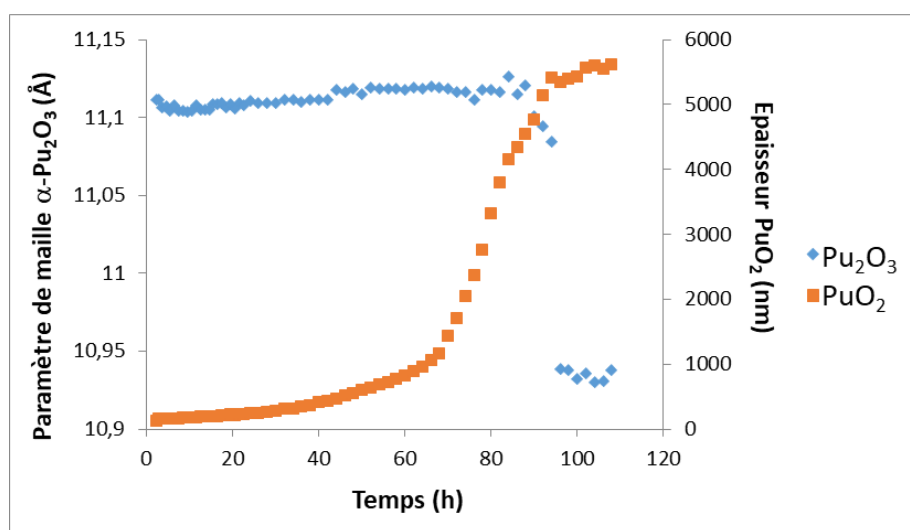


Figure V-8 : Evolution du paramètre de maille de la phase  $\alpha$ -Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de l'épaisseur de PuO<sub>2</sub> en fonction du temps pour un échantillon oxydé à 250°C sous 100 mbar d'O<sub>2</sub>.

L'analyse de la surface au moment du breakaway montre la formation de nodules d'oxydes aléatoirement répartis au-dessus de la couche d'oxyde continue formée pendant l'étape cinétique parabolique. L'observation en coupe transverse montre que ces nodules sont très fissurés. De plus, leur épaisseur est largement supérieure à l'épaisseur de la couche continue observée loin de ces nodules. A titre d'exemple, un nodule formé à la surface de l'échantillons oxydé pendant 504 heures à 150°C a une épaisseur d'au moins 40  $\mu$ m (20  $\mu$ m au-dessus de la surface et 20  $\mu$ m en dessous), alors que la couche continue n'est épaisse que de 2  $\mu$ m. Ces observations sont en parfait accord avec celles déjà rapportées dans la littérature lors de l'oxydation catastrophique de différents matériaux métalliques [145, 146], et plus particulièrement avec celles concernant l'oxydation du Ce [147]. En effet, ce dernier cas est particulièrement intéressant dans le contexte de la présente étude, car l'oxydation du Ce conduit à la formation d'oxydes de structures cristallines très similaires avec celles des oxydes Pu : Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de même structure que  $\beta$ -Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CeO<sub>2</sub> de même structure que PuO<sub>2</sub>. Comme observé par Wheeler [147], l'oxydation du cérium conduit également à la formation de fissures et de cloques en fin de cinétique parabolique (Figure V-9).

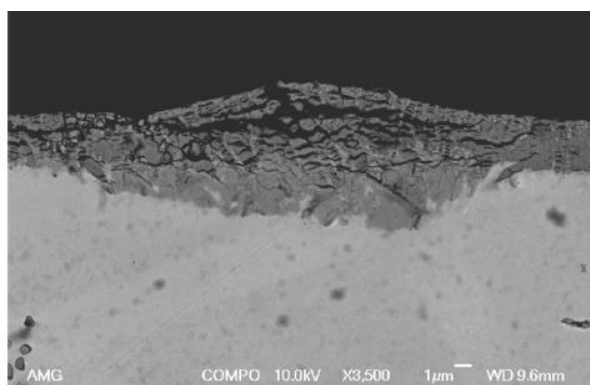


Figure V-9 : Coupe transverse d'une zone cloquée obtenue par électrons rétrodiffusés suite à l'exposition sous air à température ambiante pendant 744 h d'un échantillon de cérium non allié [147].

L'ensemble des résultats obtenus dans le cadre de ce travail de thèse permet de proposer le mécanisme suivant pour l'oxydation à haute température du Pu, schématisé Figure V-10 :

- 1) Initialement, le métal est restauré en phase Pu- $\delta$ . Le recuit de restauration en phase  $\delta$  entraîne la formation d'oxycarbure. Quasiment immédiatement, une couche d'oxyde native composée de  $\text{PuO}_2$  et de  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  se forme à la surface.
- 2) Lors de l'oxydation, une couche de  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  croît selon un régime cinétique parabolique. L'épaississement de cette couche avec le temps d'exposition à haute température conduit à une augmentation de son niveau de contrainte. Le gallium présent dans le métal diffuse dans la couche d'oxyde, entraînant la formation de la phase  $\beta$  ou  $\gamma$  du Pu pur selon la température d'exposition. Cette diffusion se produit préférentiellement le long des joints de grains. Une fine couche de  $\text{PuO}_2$  (probablement l'oxyde natif) est présente en extrême surface.
- 3) Lorsque le niveau de contraintes dans la couche de  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  dépasse une valeur critique, la relaxation se réalise à travers la formation de cloques et de fissures dans la couche d'oxyde.
- 4) Ces fissures représentent des chemins de diffusion pour l'oxygène de l'atmosphère, qui vient oxyder directement le métal. Des nodules d'oxyde épais et fissurés se forment à ces endroits. Tenant compte que la littérature associe la formation de ces nodules avec le breakaway et la cinétique accélérée, et tenant compte du fait que la cinétique linéaire est gouvernée dans le cadre de ce travail par la croissance de  $\text{PuO}_2$ , on peut supposer que la surface externe de ces nodules correspond à l'oxyde  $\text{PuO}_2$ .
- 5) Bien que la suite n'ait pas été observée expérimentalement dans le cadre de ce travail il est probable que ces nodules grandissent latéralement et verticalement jusqu'à s'écailler et former de la poudre, tel qu'observé après de très longues expositions [139].

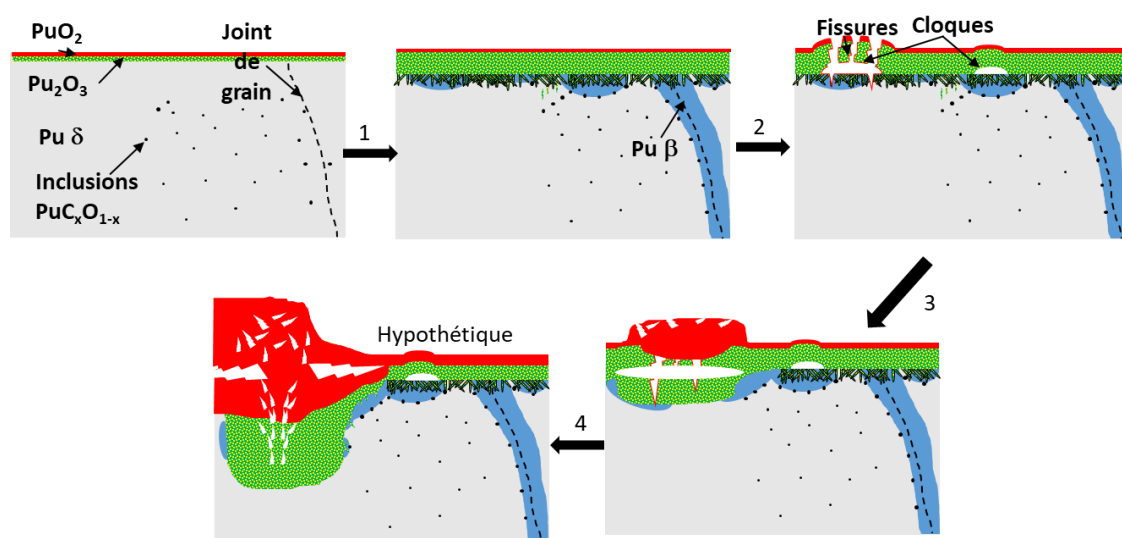


Figure V-10 : Schéma du mécanisme d'oxydation du plutonium proposé à partir des différents résultats de cette étude.

Le mécanisme proposé s'appuie sur les mécanismes d'oxydation du zirconium [149] et du titane [150], pour lesquels la croissance de la couche d'oxyde entraîne une augmentation des contraintes au sein de la couche d'oxyde, conduisant à la formation de fissures. La principale différence entre le mécanisme d'oxydation du plutonium et celui de ces métaux est le changement de la nature de l'oxyde qui se forme.

Plusieurs points restent encore à élucider dans ce mécanisme. Il semble assez improbable qu'une couche de  $\text{PuO}_2$  se formant à partir d'un nodule puisse conduire à la couche quasiment homogène et faiblement fissurée observée par Donald et al. à température ambiante [71]. De plus, aucun mécanisme proposé jusqu'à présent dans la littérature sur le plutonium ne fait mention de ces nodules. Ils ont cependant été observés à plusieurs reprises dans cette étude, dans des conditions de température et de pressions différentes. Il reste également à déterminer leur composition exacte et ainsi pouvoir comprendre ce qui déclenche leur formation.





# Conclusion générale et perspectives

Les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse ont eu pour but d'identifier les mécanismes gouvernant l'oxydation du plutonium. Dans cet objectif, différentes analyses expérimentales ont été réalisées sur des échantillons d'alliage PuGa 1%at. stabilisé en phase  $\delta$  et oxydés sous oxygène sec. L'influence de paramètres tels que la température et la pression partielle en oxygène sur les cinétiques de croissance de la couche d'oxyde a été étudiée. Par ailleurs, l'impact sur le processus d'oxydation du principal élément d'alliage, le gallium, ou de l'impureté carbone a été également analysé. L'ensemble de ces investigations ont permis d'apporter un nombre conséquent d'éléments de réponse aux nombreuses questions en suspens autour du processus d'oxydation du plutonium.

Les analyses par diffraction des rayons X de la couche d'oxyde ont révélé la présence de 5 phases au cours du processus d'oxydation du PuGa 1%at. sous air sec pour des températures supérieures à 100°C :  $\text{PuO}_2$ , les deux structures cristallines de  $\text{Pu}_2\text{O}_3$ ,  $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$  (cubique) et  $\beta\text{-Pu}_2\text{O}_3$  (hexagonal), la phase stable du Pu pur à la température d'étude ( $\beta$  entre 100 et 200°C,  $\gamma$  entre 200 et 275°C et  $\delta$  à partir de 300°C) et le substrat Pu  $\delta$ . Les études menées en DRX à faible angle d'incidence, en spectroscopie Raman et les images MEB en coupe transverse ont permis de montrer que la phase  $\text{PuO}_2$  forme une couche située à l'interface oxyde-gaz, au-dessus des phases  $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$  et  $\beta\text{-Pu}_2\text{O}_3$  qui sont mélangées au sein d'une seconde couche. La couche de  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  présente dans sa partie interne des aiguilles qui se propagent dans une couche sous-jacente correspondant à la phase stable du Pu non allié. Cette dernière apparaît discontinue à l'interface oxyde/substrat et suit les joints de grains débouchants.

La stœchiométrie des oxydes ( $\text{PuO}_2$  et  $\text{Pu}_2\text{O}_3$ ) étant sujette à discussion, notamment à cause des contraintes présentes au sein de la couche d'oxyde, des expériences EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) permettraient de remonter à la concentration exacte en oxygène [151]. De plus, afin de mettre en évidence la microstructure et l'arrangement des phases  $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$  et  $\beta\text{-Pu}_2\text{O}_3$  dans la couche mixte, des analyses de type TKD (Transmission Kikuchi Diffusion) sont envisagées. Ce type d'analyses permet d'accéder à la structure cristallographique locale d'objets de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres et donc d'apporter de nouveaux éclaircissements à ce sujet.

Les premiers instants de l'oxydation ont été caractérisés à température ambiante sous faible pression d'oxygène de façon à pouvoir suivre par XPS la croissance de très fines couches d'oxyde. Il apparaît qu'en moins de 3 min d'exposition, une couche de  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  d'épaisseur supérieure à 5 nm se forme à la surface de l'échantillon. Cette couche est ensuite recouverte d'une couche de  $\text{PuO}_2$ . Si la croissance de  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  est trop rapide pour être caractérisée, la formation de  $\text{PuO}_2$  est apparue être parabolique.

A haute température, la cinétique d'oxydation du plutonium se divise en deux étapes : tout d'abord une étape de croissance parabolique de la couche d'oxyde, suivie d'une étape de croissance linéaire. Le suivi des cinétiques d'oxydation par DRX *in-situ* a permis de montrer que l'étape de croissance parabolique est dirigée par la croissance de la couche de  $\text{Pu}_2\text{O}_3$ . La cinétique de croissance dans cette étape parabolique présente une dépendance à la pression partielle d'oxygène. Cette dépendance en pression, associée au fait que la croissance de la couche d'oxyde est interne (se formant en dessous des marqueurs inertes d'alumine déposés à la surface de l'échantillon avant

oxydation), a permis de déduire que le défaut majoritaire de la couche d'oxyde est l'oxygène interstitiel. Il a alors été possible de déterminer le coefficient d'auto-diffusion de l'oxygène interstitiel à travers la couche d'oxyde et de proposer une expression de l'évolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde pendant l'étape cinétique parabolique en fonction du temps, de la température et de la pression partielle en oxygène.

Le changement de cinétique est apparu comme la conséquence de la formation de fissures, de cloques et de nodules dans la couche d'oxyde. L'observation en coupe transverse de ces nodules d'oxyde a montré qu'ils étaient localement très fissurés et présentaient des épaisseurs d'au moins 20  $\mu\text{m}$ , environ 10 fois plus que l'épaisseur de la couche d'oxyde non fissurée. L'étude du paramètre de maille de la phase  $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$  a permis de montrer la présence de contraintes dans la couche d'oxyde, contraintes qui se relaxent au moment du breakaway par la formation de fissures et cloques dans la couche d'oxyde continue formée pendant l'étape parabolique.

L'étape de croissance linéaire qui suit s'est révélée être dirigée par la croissance du  $\text{PuO}_2$ . De nouvelles analyses en coupe transverse sur des échantillons post-breakaway et présentant une couche épaisse de  $\text{PuO}_2$  permettront de caractériser plus finement la morphologie de cet oxyde présent en surface.

Un recuit sous vide secondaire à des températures supérieures à 300°C entraîne la formation d'un oxycarbure  $\text{PuC}_x\text{O}_{1-x}$ . Cet oxycarbure présente une structure cristallographique de type NaCl. Les études XPS effectués par érosion ont permis de localiser cet oxycarbure à l'interface entre l'oxyde et le substrat. De plus, outre les composantes identifiées par XPS correspondant à C-Pu et CO-Pu, une nouvelle composante du Pu dans  $\text{PuC}_x\text{O}_{1-x}$  a été mise en évidence. Elle indique un degré d'oxydation du Pu de 1,4, jamais mis en évidence dans la littérature. Afin d'obtenir un meilleur éclaircissement sur cette valeur, des calculs de DFT doivent être entrepris afin d'évaluer cette possible modification du degré d'oxydation du Pu au sein de l'oxycarbure en fonction de la teneur en carbone. Si cette teneur n'a pas pu être déterminée expérimentalement de manière directe, des simulations CALPHAD ont permis de montrer que la composition stable de cet oxycarbure serait  $\text{PuC}_{0,2}\text{O}_{0,8}$ , proche de la valeur  $\text{PuC}_{0,15}\text{O}_{0,85}$  qui a été déterminée à partir du paramètre de maille mesuré expérimentalement et sur la base des travaux de la littérature.

La particularité la plus singulière de la présence de cette couche d'oxycarbure est sa capacité à diminuer drastiquement la cinétique d'oxydation. En effet, une couche initiale d'oxycarbure épaisse de 50 nm permet de diviser par 3 la constante parabolique d'oxydation du plutonium, tandis qu'une couche d'oxycarbure initiale épaisse de 250 nm permet d'empêcher la couche d'oxyde de plutonium de s'épaissir sur le temps d'observation (120 h à 150°C). Cette découverte peut représenter une solution très intéressante pour la protection envers l'oxydation de l'alliage PuGa 1%at..

Le gallium est le principal élément d'alliage stabilisant le plutonium en phase  $\delta$ . Allier le Pu au Ga présente aussi un effet positif sur l'oxydation du Pu, conduisant à une diminution des cinétiques d'oxydation, même si l'origine de ce comportement n'était pas réellement comprise au début de ces travaux de thèse. La présente étude a montré l'apparition d'une phase stable du Pu non allié durant l'oxydation indiquant la formation au sein du matériau d'une zone appauvrie en Ga. En parallèle, les analyses EXAFS ont montré la présence de Ga au sein des couches de  $\text{PuO}_2$  et  $\text{Pu}_2\text{O}_3$ . L'analyse des spectres EXAFS menée par une méthode Monte Carlo Inverse a mis en évidence que le Ga pouvait se situer en insertion dans le site octaédrique ou en substitution du Pu dans la phase  $\text{PuO}_2$ . Cependant, le Ga ne reste pas sur le site cristallographique mais se déplace fortement pour se rapprocher de deux atomes d'O, sans distordre l'ordre à grande distance la structure cristalline de la phase  $\text{PuO}_2$ . Le

couplage de ces résultats expérimentaux avec des travaux théoriques de la littérature, montrant que l'insertion du Ga dans une lacune de Pu dans le réseau  $\text{PuO}_2$  était thermodynamiquement favorable, a permis de comprendre que la diffusion du Ga dans la couche d'oxyde est à l'origine de la déstabilisation de la phase  $\delta$ . Finalement s'il semble que, d'un point de vue théorique, une force motrice existe aussi pour la diffusion du Ga dans la couche de  $\text{Pu}_2\text{O}_3$ , il est nécessaire de réaliser de nouvelles analyses EXAFS au sein de la couche de  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  afin d'y localiser l'emplacement du Ga.

L'ensemble de ces analyses a permis de proposer, pour la première fois, un mécanisme complet d'oxydation de l'alliage PuGa 1%at., allant des premiers instants d'exposition jusqu'à l'oxydation catastrophique. Certaines étapes de ce mécanisme pourront être encore mieux décrites suite à la réalisation des travaux proposés en tant que perspectives de cette étude.



# Annexes

# Annexe A: Fichier d'entrée TOPAS pour la détermination des épaisseurs

Les paramètres de calculs utilisés pour le calcul des épaisseurs de chaque couche d'oxyde sont détaillés par la suite. Ce fichier d'entrée correspond à la méthode Rietveld par couche en considérant que les phases  $\alpha$ -Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et  $\beta$ -Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont mélangées, comme indiqué dans le Chapitre III, et est utilisé par le logiciel TOPAS. Le texte du fichier d'entrée est écrit en italique tandis que la signification des commandes est indiquée en texte droit. Bien que l'ensemble du fichier d'entrée soit fourni, seuls les paramètres initiaux et ceux de la phase Pu  $\delta$  seront détaillés, l'explication étant la même pour toutes les phases.

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <i>do_errors</i><br><i>xdd "D:\diffractogrammes\19D6-0549.raw"</i>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | Le logiciel vérifie la feuille de calcul puis va charger le diffractogramme.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
| <i>r_exp 0 r_exp_dash 0 r_wp 0 r_wp_dash 0 r_p 0 r_p_dash 0</i><br><i>weighted_Durbin_Watson 0 gof 0</i><br><i>bkg @ 0 0 0</i><br><i>LP_Factor( 0)</i><br><i>One_on_X(@, 1000)</i><br><i>Specimen_Displacement(Displace, 0)</i><br><i>Radius(250)</i><br><i>lpsd_th2_angular_range_degrees 3.3</i><br><i>lpsd_equitorial_divergence_degrees 0.1</i><br><i>Full_Axial_Model(12,15,12,2.5,2.5)</i><br><i>MoKa2(0.0001)</i><br><i>prm !K_Factor 260</i>                                                                                                                                                                                                                          | Tous ces paramètres correspondent à la calibration de l'appareil.<br><br>Le paramètre <i>K_Factor</i> permet d'ajuster l'intensité du faisceau. Il dépend de la vitesse de déplacement angulaire des capteurs et de l'intensité de la source au Mo. Il est déterminé une à deux fois par mois à l'aide d'un échantillon de poudre de référence LaB <sub>6</sub> AntonPaar.                                                                                                                                                                           |
| <i>prm !Crys_moy 100 min 0 max 100 %</i><br><br><i>' Layer1 (PuO2)</i><br><i>prm !LAC_PuO2 0 'cm-1</i><br><i>prm !Rho_PuO2 0 'g/cm3</i><br><i>prm !Crys_PuO2 100 min 0 max 100</i><br><i>'% de cristallinité de la couche</i><br><i>prm t_PuO2 0 min 0 max 10000 'nm</i><br><br><i>' Layer2 (Pu2O3 cubic + Pu2O3 hexa)</i><br><i>prm !LAC_Pu2O3cub 0 'cm-1</i><br><i>prm !Rho_Pu2O3cub 0 'g/cm3</i><br><i>prm !LAC_Pu2O3hex 0 'cm-1</i><br><i>prm !Rho_Pu2O3hex 0 'g/cm3</i><br><i>prm Content_cub 100 min 0 max 100</i><br><i>'% de phase cub</i><br><i>prm !Crys_Pu2O3 100 min 0 max 100 %</i><br><i>prm t_Pu2O3 0 min 0 max 10000 'nm</i><br><br><i>' Layer3 (Pu Beta)</i> | Ces paramètres sont les paramètres calculés pour chacune des couches dont TOPAS doit déterminer l'épaisseur.<br><br>Le paramètre <i>Crys</i> correspond au taux de cristallinité de chaque phase. Celui-ci est par défaut fixé à 100%.<br><br>Le paramètre <i>LAC</i> correspond au coefficient d'absorption linéique des rayons X de la couche. Celui-ci est calculé pour chacune des couches en fonction de la nature de la couche.<br><br>Le paramètre <i>Rho</i> est la densité de la couche.<br><br>Le paramètre <i>t</i> est l'épaisseur de la |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <pre> prm !LAC_Beta 0 'cm-1 prm !Rho_Beta 0 'g/cm3 prm !Crys_Beta 100 min 0 max 100 '% de cristallinité de la couche prm t_Beta 0 min 0 max 10000 'nm  ' Substrate (Pu delta) prm !LAC_Delta 0 'cm-1 prm !Rho_Delta 0 'g/cm3 prm !Crys_Delta 100 min 0 max 100 '% de cristallinité du substrat </pre>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | <p>couche.</p> <p>La couche de <math>\text{Pu}_2\text{O}_3</math> présente deux phases, <math>\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3</math> et <math>\beta\text{-Pu}_2\text{O}_3</math>. Le paramètre <i>Content_cub</i> est le pourcentage de phase cubique au sein de cette couche.</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| <pre> ' Structure du substrat Pu delta STR(F_m_-3_m, "Pu Delta") Cubic(a_Delta 4.633) site Pu_1 num_posns 1 x =0; y =0; z =0; occ 239Pu 0.99 beq !b23 1.75 occ Ga 0.01 beq !b23 1.75  phase_MAC 0 MVW(Mass_Pu_Delta 0, Volume_Pu_Delta 0, WP_Pu_Delta 0) existing_prm Rho_Delta = Phase_Density_Eqn_g_on_cm3; existing_prm LAC_Delta = Phase_LAC_Eqn_1_on_cm; LVol_FWHM_CS_G_L(1, 5124, 0.89, 7164.89,,, 8050) PO_Spherical_Harmonics(sh_5c8b7aa9_1a0, 8 load sh_Cij_prm {k00 !sh_5c8b7aa9_1a0_c00 1.00000 k41 !sh_5c8b7aa9_1a0_c41 0.66535`_0.01421 k61 !sh_5c8b7aa9_1a0_c61 -0.15958`_0.01033 k81 !sh_5c8b7aa9_1a0_c81 0.32736`_0.01521} ) Stephens_cubic(1,, 1212,, 370) scale = K_Factor / (1.660539 Get(phase_MAC) Get(cell_mass) Get(cell_volume)); scale_pks = 0.01 Crys_moy 0.01 Crys_Delta Exp(-2 LAC_PuO2 t_PuO2/(10000000 Sin(Th))) Exp(-2 (Content_cub 0.01 LAC_Pu2O3cub + (100 - Content_cub) 0.01 LAC_Pu2O3hex) t_Pu2O3/(10000000 Sin(Th))) Exp(-2 LAC_Beta t_Beta/(10000000 Sin(Th))); r_bragg 0 </pre> | <p>Il est nécessaire de rentrer la structure cristallographique de chaque phase (groupe d'espace et position des atomes). Par simplicité, seule la phase Pu <math>\delta</math> prend en compte le gallium. Le paramètre <i>b</i> est le facteur de Debye-Waller et prend en compte l'agitation thermique.</p> <p>Le paramètre de maille est variable, mais des bornes sont imposées. Ces bornes sont notamment utiles pour les phases <math>\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3</math> et <math>\text{PuO}_2</math>, dont les pics proches peuvent être facilement mélangés en faisant trop diverger la valeur de paramètre de maille.</p> <p>Suite au polissage, la phase Pu <math>\delta</math> est très texturé. Le paramètre <i>PO_Spherical_Harmonics</i> permet de représenter cette texture. Il est déterminé immédiatement après le recuit de restauration de la phase <math>\delta</math> et est fixé pour toute la durée de l'oxydation. De même, les paramètres <i>LVol_FWHM_CS_G_L</i> et <i>Stephens_cubic</i>, qui dérivent de l'élargissement des pics de diffraction décrivant la taille des cristallites et les micro-déformations en respectant la symétrie du réseau cristallin. Ces valeurs sont fixées en début d'expérience. Pour <math>\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3</math> et <math>\beta\text{-Pu}_2\text{O}_3</math>, ces paramètres sont déterminés sur le dernier spectre ne présentant pas de <math>\text{PuO}_2</math>. Pour <math>\text{PuO}_2</math>, ces paramètres sont déterminés sur le dernier spectre enregistré.</p> |

|  |                                                                                                                                                                               |
|--|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|  | Le paramètre <i>scale</i> correspond au facteur correctif de la quantité de rayons diffractés par la couche. Son expression correspond à celle exprimée dans le Chapitre III. |
|--|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

'\*\* Structure de la couche Pu beta

```
STR(l_2/_m, "Pu beta")
a a_Beta 9.227
b b_Beta 10.449
c c_Beta 7.824
be be_Beta 92.54
site Pu1 num_posns 0 x 0 y 0 z 0 occ 239Pu 1 beq !b2 0
site Pu2 num_posns 0 x 0.145 y 0.268 z 0.108 occ 239Pu 1 beq !b2 0
site Pu3 num_posns 0 x 0.146 y 0 z 0.387 occ 239Pu 1 beq !b2 0
site Pu4 num_posns 0 x 0.167 y 0.15 z 0.753 occ 239Pu 1 beq !b2 0
site Pu5 num_posns 0 x 0.337 y 0 z 0.082 occ 239Pu 1 beq !b2 0
site Pu6 num_posns 0 x 0.434 y 0 z 0.672 occ 239Pu 1 beq !b2 0
site Pu7 num_posns 0 x 0.5 y 0.22 z 0 occ 239Pu 1 beq !b2 0

phase_MAC 0
MVW(Mass_Pu_Beta 0, Volume_Pu_Beta 0, WP_Pu_Beta 0)
existing_prm Rho_Beta = Phase_Density_Eqn_g_on_cm3;
existing_prm LAC_Beta = Phase_LAC_Eqn_1_on_cm;
LVol_FWHM_CS_G_L( 1, 0, 0.89, 0,, 80)
e0_from_Strain( 0,, 0.001,,)
scale = K_Factor / (1.660539 Get(phase_MAC) Get(cell_mass) Get(cell_volume));
scale_pks = 0.01 Crys_moy 0.01 Crys_Beta Exp(-2 LAC_PuO2 t_PuO2/(10000000
Sin(Th))) Exp(-2 (Content_cub 0.01 LAC_Pu2O3cub + (100 - Content_cub) 0.01 LAC_Pu2O3hex)
t_Pu2O3/(10000000 Sin(Th))) (1- Exp(-2 LAC_Beta t_Beta/(10000000 Sin(Th))));
r_bragg 0
```

'\*\* Structure de la couche Pu2O3 hexagonal

```
STR(P_-3_m_1, "Pu2O3 hexagonal")
Trigonal(a_Pu2O3hex 3.839 min 3.78 max 3.88, c_Pu2O3hex 5.933 min 5.85 max 6.1 )
site Pu1 num_posns 0 x=1/3; y=2/3; z 0.2408 occ 239Pu+3 1 beq !b3 0
site O1 num_posns 0 x 0 y 0 z 0 occ O-2 1 beq !b3 0
site O2 num_posns 0 x=1/3; y=2/3; z 0.6451 occ O-2 1 beq !b3 0

phase_MAC 0
MVW(Mass_Pu2O3hex 0, Volume_Pu2O3hex 0, WP_Pu2O3hex 0)
existing_prm Rho_Pu2O3hex = Phase_Density_Eqn_g_on_cm3;
existing_prm LAC_Pu2O3hex = Phase_LAC_Eqn_1_on_cm;
LVol_FWHM_CS_G_L( 1, 0, 0.89, 0,, 20)
e0_from_Strain( 0,, 0.005,,)
PO_Spherical_Harmonics(sh_5c8b7669_106, 4 )
scale = K_Factor / (1.660539 Get(phase_MAC) Get(cell_mass) Get(cell_volume));
scale_pks = 0.01 Crys_moy 0.01 Crys_Pu2O3 Exp(-2 LAC_PuO2 t_PuO2/(10000000
Sin(Th)))(1- Exp(-2 ((100 - Content_cub) 0.01 LAC_Pu2O3hex)t_Pu2O3/(10000000 Sin(Th))));
```

*r\_bragg 0*

'\*\* Structure de la couche Pu2O3 cubique

STR(l\_a\_-3, "Pu2O3 cubic")

Cubic(a\_Pu2O3cub 11.01 min 10.9 max 11.2)

site O1 num\_posns 0 x 0.08347 y 0.37087 z 0.14708 occ O-2 1 beq !b4 0

site Pu2 num\_posns 0 x 0.28508 y 0 z 0.25 occ 239Pu+3 1 beq !b4 0

site Pu3 num\_posns 0 x 0 y 0 z 0 occ 239Pu+3 1 beq !b4 0

phase\_MAC 0

MVW(Mass\_Pu2O3cub 0, Volume\_Pu2O3cub 0, WP\_Pu2O3cub 0)

existing\_prm Rho\_Pu2O3cub = Phase\_Density\_Eqn\_g\_on\_cm3;

existing\_prm LAC\_Pu2O3cub = Phase\_LAC\_Eqn\_1\_on\_cm;

LVol\_FWHM\_CS\_G\_L( 1, 0, 0.89, 0,, 20)

e0\_from\_Strain( 0,,0.02,,)

PO\_Spherical\_Harmonics(sh\_5c8b7669\_105, 8 )

scale = K\_Factor / (1.660539 Get(phase\_MAC) Get(cell\_mass) Get(cell\_volume));

scale\_pks = 0.01 Crys\_moy 0.01 Crys\_Pu2O3 Exp(-2 LAC\_PuO2 t\_PuO2/(10000000 Sin(Th)))(1- Exp(-2 (Content\_cub 0.01 LAC\_Pu2O3cub)t\_Pu2O3/(10000000 Sin(Th)))));

*r\_bragg 0*

'\*\* Structure de la couche PuO2 cubique

STR(F\_m\_-3\_m, "PuO2")

Cubic(a\_PuO2 5.396 min 5.39 max 5.43)

site O1 num\_posns 0 x 0.25 y 0.25 z 0.25 occ O-2 1 beq !b5 0

site Pu1 num\_posns 0 x 0 y 0 z 0 occ 239Pu+4 1 beq !b5 0

phase\_MAC 0

MVW(Mass\_PuO2 0, Volume\_PuO2 0, WP\_PuO2 0)

existing\_prm Rho\_PuO2 = Phase\_Density\_Eqn\_g\_on\_cm3;

existing\_prm LAC\_PuO2 = Phase\_LAC\_Eqn\_1\_on\_cm;

LVol\_FWHM\_CS\_G\_L( 1, 0, 0.89, 0,, 20)

e0\_from\_Strain( 0,,0.01,,)

scale = K\_Factor / (1.660539 Get(phase\_MAC) Get(cell\_mass) Get(cell\_volume));

scale\_pks = 0.01 Crys\_moy 0.01 Crys\_PuO2 (1- Exp(-2 LAC\_PuO2 t\_PuO2/(10000000 Sin(Th))));

*r\_bragg 0*

# Annexe B Fichiers d'entrée EVAX permettant l'analyse des spectres EXAFS

Les paramètres de calcul utilisés dans le cadre de l'analyse des spectres EXAFS via la simulation Monte Carlo Inverse sont détaillés dans ce fichier de commande commenté.

```
BEGIN
Title                GaOPuPBCPE4PE4DEoOpposenewpot555disGaOptimiseconstraint
#####
##### STRUCTURE_MODEL_DEFINITION #####
#####
Initial_displacement    0.001
File_with_structure      input_files/PuO2Ga.p1
Supercell                5 5 5
pbc                      1
```

Cette partie permet de définir la boîte de calcul. La supermaille de 2\*2\*2 mailles de PuO<sub>2</sub> ainsi qu'un atome de gallium est détaillée dans le fichier *File\_with\_structure* dans lequel la position de chaque atome est indiquée. Cette supermaille est ensuite multipliée autant de fois qu'indiqué dans le paramètre *Supercell* (ici 5\*5\*5=125 fois). Le paramètre *pbc* permet d'appliquer les conditions de périodicité quand celui-ci vaut 1. Le paramètre *Initial\_displacement* indique que chaque Atome est initialement déplacé de 0,001 Å autour de sa position.

```
#####
##### STRUCTURE_MODEL_OPTIMIZATION #####
#####
Froze_in                20000
Number_of_states         32
Maximal_step_length      0.002
Adjust_acceptance        1
Potential_type            file
File_with_potential      input_files/constraints.dat
```

Cette partie définit les propriétés de l'affinement. *Froze\_in* indique le nombre le nombre maximal d'itérations. *Number\_of\_states* définit le nombre de boîtes de calcul qui seront utilisées pour les étapes évolutionnaires de l'algorithme. Le paramètre *Maximal\_step\_length* impose la distance maximale pouvant être parcourue par chaque atome à chaque itération. Le fichier *File\_with\_potential* contient le déplacement maximal de chacun des atomes autour de sa position initiale. Fixer le paramètre *Adjust\_acceptance* à 1 signifie que la partie recuit simulé de l'algorithme est utilisée.

```
#####
##### EXPERIMENTAL_DATA #####
```

```
#####
Number_of_spectra      2
Columns_in_input       2
Column_for_k           1
Column_for_chi         2
S02                    0.95 0.95
dEO                    7   3
k_power_in_IO         2   2
File_with_experimental_EXAFS_signal input_files/EXAFSGa.chik2 input_files/EXAFSPu.chik2
```

Cette partie regroupe les différents paramètres des spectres EXAFS expérimentaux. Deux spectres expérimentaux sont utilisés, au seuil L<sub>III</sub> du Pu et au seuil K du Ga. Chaque spectre expérimental est corrigé par les paramètres *S02*, qui est un facteur de correction d'amplitude dû à des effets d'interactions multi-électroniques, et *dEO*, qui représente le décalage de l'énergie d'absorption du spectre expérimental par rapport à l'énergie d'absorption de référence de l'élément considéré. Fixer le paramètre *k\_power\_in\_IO* à 2 indique que les spectres d'entrée contiennent les oscillations EXAFS.

```
##### THEORETICAL_DATA #####
#####
```

```
Maximal_number_of_clusters 10000
Expansion_accuracy         -1
FEFF_path                  feff85L_jt.exe
N_legs                     4   4
R_max_for_FEFF             4. 4 5
Edge                       Ga  Pu
Edge_type                  K   L3
```

Cette partie gère les paramètres de calcul des spectres EXAFS simulés. Le *Maximal\_number\_of\_clusters* représente le nombre maximal de clusters pris en compte pour le calcul. Fixer le paramètre *Expansion accuracy* à -1 indique qu'aucune approximation n'est effectuée sur le calcul des spectres. *N\_legs* représente le maximum du nombre de chemins de diffusion, c'est-à-dire le nombre d'atome ayant interagi avec l'onde émise par l'atome étudié, et *R\_max\_for\_FEFF* indique la distance maximale de calcul de ces chemins.

```
#####
##### THEORY_AND_EXPERIMENT_COMPARISON #####
#####
```

```
Space                    w
k_power                  2 2
k_min                    3 3
k_max                    13.5 17.95
dk                       0.05 0.05
R_min                    1 1
R_max                    4 4.5
```

Ces paramètres permettent la comparaison entre les spectres expérimentaux et calculés. *Space w* indique que la comparaison se fait via les transformées en ondelettes de Morlay, comme indiqué dans le Chapitre IV. *k\_min*, *k\_max*, *R\_min* et *R\_max* sont les bornes de cette comparaison, et *dk* le pas utilisé pour la comparaison.

```
#####
```

##### OUTPUT #####  
#####

|                                  |                                                                      |
|----------------------------------|----------------------------------------------------------------------|
| time1                            | 10                                                                   |
| time2                            | 200                                                                  |
| File_for_residuals               | output_files/residu.dat                                              |
| File_for_restart                 | output_files/restart                                                 |
| File_for_final_xyz               | output_files/final.xyz                                               |
| File_for_equilibrium_xyz         | output_files/start.xyz                                               |
| RDF_bin_width                    | 0.01 0.01                                                            |
| File_for_partial_RDFs            | output_files/Ga/rdf.dat output_files/Pu/rdf.dat                      |
| File_for_i-pol._exp._signal      | output_files/Ga/ipoLEXAFS.dat output_files/Pu/ipoLEXAFS.dat          |
| File_for_BFT_of_exp._signal      | output_files/Ga/expBkFT.dat output_files/Pu/expBkFT.dat              |
| File_for_FT_of_exp._signal       | output_files/Ga/expFT.dat output_files/Pu/expFT.dat                  |
| File_for_WT_of_exp._signal       | output_files/Ga/expWT.dat output_files/Pu/expWT.dat                  |
| File_for_calculated_EXAFS_signal | output_files/Ga/thEXAFS.dat output_files/Pu/thEXAFS.dat              |
| File_for_FT                      | output_files/Ga/thFT.dat output_files/Pu/thFT.dat                    |
| File_for_BFT                     | output_files/Ga/thBFT.dat output_files/Pu/thBFT.dat                  |
| File_for_WT                      | output_files/Ga/thWT.dat output_files/Pu/thWT.dat                    |
| File_for_partial_EXAFS           | output_files/Ga/partialEXAFS.dat<br>output_files/Pu/partialEXAFS.dat |
| File_for_residuals               | output_files/status.dat                                              |

Cette partie regroupe l'ensemble des résultats obtenus à partir de l'affinement et les regroupe dans différents fichiers.

#####  
##### PARALELIZATION #####  
#####

|                   |    |
|-------------------|----|
| Number_of_threads | 16 |
|-------------------|----|

Ce paramètre indique le nombre de cœurs pouvant être utilisés pour effectuer des calculs en parallèle.

#####  
END

Fichier décrivant la structure de la super-maille de PuO<sub>2</sub> avec du Ga : PuO2Ga.p1

GaPuO2

1.0

|              |              |              |
|--------------|--------------|--------------|
| 10.82        | 0.0000000000 | 0.0000000000 |
| 0.0000000000 | 10.82        | 0.0000000000 |
| 0.0000000000 | 0.0000000000 | 10.82        |

Ga Pu O

1 31 64

Direct

|              |              |              |    |
|--------------|--------------|--------------|----|
| 0.0000000000 | 0.0000000000 | 0.0000000000 | Pu |
| 0.5000000000 | 0.0000000000 | 0.0000000000 | Pu |
| 0.0000000000 | 0.5000000000 | 0.0000000000 | Pu |
| 0.0000000000 | 0.5000000000 | 0.5000000000 | Pu |
| 0.5000000000 | 0.0000000000 | 0.5000000000 | Pu |
| 0.5000000000 | 0.5000000000 | 0.0000000000 | Pu |
| 0.0000000000 | 0.0000000000 | 0.5000000000 | Pu |
| 0.5000000000 | 0.5000000000 | 0.5000000000 | Ga |
| 0.2500000000 | 0.2500000000 | 0.0000000000 | Pu |

|             |             |                |
|-------------|-------------|----------------|
| 0.250000000 | 0.250000000 | 0.500000000 Pu |
| 0.500000000 | 0.250000000 | 0.250000000 Pu |
| 0.000000000 | 0.250000000 | 0.250000000 Pu |
| 0.250000000 | 0.000000000 | 0.250000000 Pu |
| 0.250000000 | 0.500000000 | 0.250000000 Pu |
| 0.125000000 | 0.125000000 | 0.125000000 O  |
| 0.375000000 | 0.125000000 | 0.125000000 O  |
| 0.375000000 | 0.375000000 | 0.125000000 O  |
| 0.125000000 | 0.375000000 | 0.125000000 O  |
| 0.125000000 | 0.125000000 | 0.375000000 O  |
| 0.375000000 | 0.125000000 | 0.375000000 O  |
| 0.375000000 | 0.375000000 | 0.375000000 O  |
| 0.125000000 | 0.375000000 | 0.375000000 O  |
| 0.750000000 | 0.250000000 | 0.000000000 Pu |
| 0.250000000 | 0.750000000 | 0.000000000 Pu |
| 0.750000000 | 0.750000000 | 0.000000000 Pu |
| 0.750000000 | 0.250000000 | 0.500000000 Pu |
| 0.250000000 | 0.750000000 | 0.500000000 Pu |
| 0.750000000 | 0.750000000 | 0.500000000 Pu |
| 0.500000000 | 0.750000000 | 0.250000000 Pu |
| 0.500000000 | 0.250000000 | 0.750000000 Pu |
| 0.500000000 | 0.750000000 | 0.750000000 Pu |
| 0.000000000 | 0.750000000 | 0.250000000 Pu |
| 0.000000000 | 0.250000000 | 0.750000000 Pu |
| 0.000000000 | 0.750000000 | 0.750000000 Pu |
| 0.750000000 | 0.000000000 | 0.250000000 Pu |
| 0.250000000 | 0.000000000 | 0.750000000 Pu |
| 0.750000000 | 0.000000000 | 0.750000000 Pu |
| 0.750000000 | 0.500000000 | 0.250000000 Pu |
| 0.250000000 | 0.500000000 | 0.750000000 Pu |
| 0.750000000 | 0.500000000 | 0.750000000 Pu |
| 0.625000000 | 0.125000000 | 0.125000000 O  |
| 0.875000000 | 0.125000000 | 0.125000000 O  |
| 0.875000000 | 0.375000000 | 0.125000000 O  |
| 0.625000000 | 0.375000000 | 0.125000000 O  |
| 0.625000000 | 0.125000000 | 0.375000000 O  |
| 0.875000000 | 0.125000000 | 0.375000000 O  |
| 0.875000000 | 0.375000000 | 0.375000000 O  |
| 0.625000000 | 0.375000000 | 0.375000000 O  |
| 0.125000000 | 0.625000000 | 0.125000000 O  |
| 0.375000000 | 0.625000000 | 0.125000000 O  |
| 0.375000000 | 0.875000000 | 0.125000000 O  |
| 0.125000000 | 0.875000000 | 0.125000000 O  |
| 0.125000000 | 0.625000000 | 0.375000000 O  |
| 0.375000000 | 0.625000000 | 0.375000000 O  |
| 0.375000000 | 0.875000000 | 0.375000000 O  |
| 0.125000000 | 0.875000000 | 0.375000000 O  |
| 0.625000000 | 0.625000000 | 0.125000000 O  |
| 0.875000000 | 0.625000000 | 0.125000000 O  |
| 0.875000000 | 0.875000000 | 0.125000000 O  |
| 0.625000000 | 0.875000000 | 0.125000000 O  |
| 0.625000000 | 0.625000000 | 0.375000000 O  |

|             |             |             |   |
|-------------|-------------|-------------|---|
| 0.875000000 | 0.625000000 | 0.375000000 | O |
| 0.875000000 | 0.875000000 | 0.375000000 | O |
| 0.625000000 | 0.875000000 | 0.375000000 | O |
| 0.125000000 | 0.125000000 | 0.625000000 | O |
| 0.375000000 | 0.125000000 | 0.625000000 | O |
| 0.375000000 | 0.375000000 | 0.625000000 | O |
| 0.125000000 | 0.375000000 | 0.625000000 | O |
| 0.125000000 | 0.125000000 | 0.875000000 | O |
| 0.375000000 | 0.125000000 | 0.875000000 | O |
| 0.375000000 | 0.375000000 | 0.875000000 | O |
| 0.125000000 | 0.375000000 | 0.875000000 | O |
| 0.625000000 | 0.125000000 | 0.625000000 | O |
| 0.875000000 | 0.125000000 | 0.625000000 | O |
| 0.875000000 | 0.375000000 | 0.625000000 | O |
| 0.625000000 | 0.375000000 | 0.625000000 | O |
| 0.625000000 | 0.125000000 | 0.875000000 | O |
| 0.875000000 | 0.125000000 | 0.875000000 | O |
| 0.875000000 | 0.375000000 | 0.875000000 | O |
| 0.625000000 | 0.375000000 | 0.875000000 | O |
| 0.125000000 | 0.625000000 | 0.625000000 | O |
| 0.375000000 | 0.625000000 | 0.625000000 | O |
| 0.375000000 | 0.875000000 | 0.625000000 | O |
| 0.125000000 | 0.875000000 | 0.625000000 | O |
| 0.125000000 | 0.625000000 | 0.875000000 | O |
| 0.375000000 | 0.625000000 | 0.875000000 | O |
| 0.375000000 | 0.875000000 | 0.875000000 | O |
| 0.125000000 | 0.875000000 | 0.875000000 | O |
| 0.625000000 | 0.625000000 | 0.625000000 | O |
| 0.875000000 | 0.625000000 | 0.625000000 | O |
| 0.875000000 | 0.875000000 | 0.625000000 | O |
| 0.625000000 | 0.875000000 | 0.625000000 | O |
| 0.625000000 | 0.625000000 | 0.875000000 | O |
| 0.875000000 | 0.625000000 | 0.875000000 | O |
| 0.875000000 | 0.875000000 | 0.875000000 | O |
| 0.625000000 | 0.875000000 | 0.875000000 | O |

Fichier contrainte de déplacements des atomes : *constraints.dat*

```

BEGIN
box
Pu 0.4
box
O 1
box
Ga 1
END

```

Le paramètre *box* indique que les atomes ne peuvent se déplacer que dans une sphère dont le rayon est fixée pour chaque élément.



# Bibliographie

- [1] J. M. Haschke, T. H. Allen, et L. A. Morales, « Surface and Corrosion Chemistry of Plutonium », *Los Alamos Sci*, n° 26, p. 22, 2000.
- [2] S. S. Hecker, D. R. Harbur, et T. G. Zocco, « Phase stability and phase transformations in Pu–Ga alloys », *Prog. Mater. Sci.*, vol. 49, n° 3, p. 429-485, 2004.
- [3] E. A. Kmetko et J. T. Waber, « Electronic band structures of plutonium and its monocarbide », présenté à Plutonium 1965, 1967, Consulté le: avr. 15, 2020. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.osti.gov/servlets/purl/4624324>.
- [4] I. S. Sandalov et B. Johansson, « Mean field theory for the N-orbital Hubbard model beyond the Hubbard I approximation », *Phys. B Condens. Matter*, vol. 206-207, p. 712-715, 1995.
- [5] M. S. S. Brooks, « Calculated cohesive energies of the light actinide metals », *J. Phys. F Met. Phys.*, vol. 14, n° 5, p. 1157-1171, mai 1984.
- [6] C. Guéneau, C. Chatillon, et B. Sundman, « Thermodynamic modelling of the plutonium–oxygen system », *J. Nucl. Mater.*, vol. 378, n° 3, p. 257-272, sept. 2008.
- [7] W. H. Zachariasen et F. H. Ellinger, « The crystal structure of beta plutonium metal », *Acta Crystallogr.*, vol. 16, n° 5, p. 369-375, 1963.
- [8] J. T. Waber, W. M. Olson, et R. B. Roof, « Atmospheric corrosion tests of several delta phase alloys of plutonium », *J. Nucl. Mater.*, vol. 3, n° 2, p. 201-215, févr. 1961.
- [9] N. T. Chebotarev, E. S. Smotriskaya, M. A. Andrianov, et O. E. Kostyuk, *Proceedings of the th International Conference on Plutonium and Other Actinides*, North Holland Publishing Co. 1975.
- [10] D. E. Peterson et M. E. Kassner, « The Ga–Pu (Gallium–Plutonium) system », *Bull. Alloy Phase Diagr.*, vol. 9, n° 3, p. 261-267, 1988.
- [11] S. S. Hecker et L. F. Timofeeva, *Los Alamos Sci*, vol. 26, p. 244-251, 2000.
- [12] S. Chevalier, *Traitements de surface et nouveaux matériaux : Quelles solutions pour lutter contre la dégradation des matériaux à haute température*. Dijon: Editions Universitaires de Dijon, 2007.
- [13] P. Kofstad, *High Temperature Corrosion*. Elsevier Applied Science, 1988.
- [14] P. Sarrazin, A. Galerie, et J. Fouletier, *Les mécanismes de la corrosion sèche*. EDP Sciences, 2000.
- [15] G. Beranger, J. C. Colson, et F. Dabosi, *Corrosion des matériaux à haute température*. Les Ulis, France: Les Editions de Physique, 1985.
- [16] D. J. Young, *High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals*, Ed. Elsevier Science. 2008.
- [17] M. Olette et M. F. Ancey-Moret, « Variation de l'énergie libre de formation des oxydes et des nitrures avec la température. - Établissement de diagrammes - Exemples d'application », *Rev. Métallurgie*, vol. 60, n° 6, Art. n° 6, 1963.
- [18] B. Pieraggi, « Calculations of parabolic reaction rate constants », *Oxid. Met.*, vol. 27, n° 3, p. 177-185, 1987.
- [19] L. Antoni et A. Galerie, « Corrosion sèche des métaux - Méthodes d'étude », *Tech. Ing.*, p. 13, 2003.
- [20] K. Messaoudi, « Croissance et rupture des couches d'alumine développées à haute température sur des alliages FeCrAl », Université de Paris XI Orsay, Paris, 1997.
- [21] J. Holley, R. N. R. Mulford, E. L. Head, F. H. Ellinger, et C. W. Bjorklund, « Thermodynamics and Phase Relationships for Plutonium Oxides », Los Alamos Scientific Lab., N. Mex., A/CONF.15/P/701, 1958. Consulté le: avr. 08, 2020. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.osti.gov/biblio/4328220>.
- [22] T. D. Chikalla, C. E. McNeilly, et R. E. Skavdahl, « The plutonium-oxygen system », *J. Nucl. Mater.*, vol. 12, n° 2, p. 131-141, 1964.
- [23] J. Glascott et al., *Plutonium Handbook, 2nd edition*, American Nuclear Society., vol. 2. .

- [24] F. G. Reshetnikov, « Identification and preparation of plutonium monoxide », *Mendeleev Commun.*, vol. 13, n° 4, p. 155-156, janv. 2003.
- [25] J. M. Haschke, I. I. I. Hodges, G. E. Bixby, et R. L. Lucas, « Reaction of plutonium with water kinetic and equilibrium behavior of binary and ternary phases in the Pu + O + H system », Rockwell International Corp., Golden, CO (USA). Rocky Flats Plant, RFP-3416, 1983. Consulté le: avr. 08, 2020. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.osti.gov/biblio/6477375>.
- [26] H. A. Wriedt, « The O-Pu (Oxygen-Plutonium) system », *Bull. Alloy Phase Diagr.*, vol. 11, n° 2, p. 184-202, avr. 1990.
- [27] B. N. R. Mulford, F. H. Ellinger, et K. A. Johnson, « The plutonium-carbon-oxygen system », *J. Nucl. Mater.*, vol. 17, n° 4, p. 324-329, déc. 1965.
- [28] E. R. Gardner, T. L. Markin, et R. S. Street, « The plutonium-oxygen phase diagram », *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 27, n° 3, p. 541-551, 1965.
- [29] J. M. Haschke, L. N. Dinh, et W. McLean, « The plutonium–oxygen phase diagram in the 25–900 °C range: Non-existence of the PuO<sub>1.515</sub> phase », *J. Nucl. Mater.*, vol. 458, p. 275-280, mars 2015.
- [30] R. G. Haire et J. M. Haschke, « Plutonium Oxide Systems and Related Corrosion Products », *MRS Bull.*, vol. 26, n° 9, p. 689-696, sept. 2001.
- [31] S. P. Ray, A. S. Nowick, et D. E. Cox, « X-ray and neutron diffraction study of intermediate phases in nonstoichiometric cerium dioxide », *J. Solid State Chem.*, vol. 15, n° 4, p. 344-351, 1975.
- [32] B. Ao et R. Qiu, « First-principles explorations of the universal picture of oxide layer structure over metallic plutonium », *Corros. Sci.*, vol. 153, p. 236-248, juin 2019.
- [33] J. M. Haschke, T. H. Allen, et L. A. Morales, « Reactions of plutonium dioxide with water and hydrogen–oxygen mixtures: Mechanisms for corrosion of uranium and plutonium », *J. Alloys Compd.*, vol. 314, n° 1-2, p. 78-91, janv. 2001.
- [34] J. L. Stakebake, D. T. Larson, et J. M. Haschke, « Characterization of the plutonium-water reaction II: Formation of a binary oxide containing Pu(VI) », *J. Alloys Compd.*, vol. 202, n° 1-2, p. 251-263, déc. 1993.
- [35] J. M. Haschke et T. H. Allen, « Equilibrium and thermodynamic properties of the PuO<sub>2+x</sub> solid solution », *J. Alloys Compd.*, p. 8, 2002.
- [36] R. L. Miller et G. A. Reimann, « Thermodynamics of gas-metal-slag equilibria for applications in in situ and ex situ vitrification melts », EG and G Idaho, Inc., Idaho Falls, ID (United States), EGG-MS-10613, mai 1993. Consulté le: avr. 15, 2020. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.osti.gov/biblio/10170082>.
- [37] A. J. Nelson et P. Roussel, « Low temperature oxidation of plutonium », *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, vol. 31, n° 3, p. 031406, mai 2013.
- [38] D. L. Pugmire, « New Insights into the Oxidation-Corrosion of Plutonium », présenté à AVS 58th Int. Symp. Exhib, 2011.
- [39] D. Courteix, J. Chayrouse, L. Heintz, et R. Baptist, « XPS study of plutonium oxides », *Solid State Commun.*, vol. 39, n° 2, p. 209-213, 1981.
- [40] D. T. Larson et D. L. Cash, « Ellipsometer studies of plutonium oxidation », *J. Phys. Chem.*, vol. 73, n° 9, p. 2814-2820, sept. 1969.
- [41] N. Cabrera et N. F. Mott, « Theory of the Oxidation of Metals », p. 23, 1949.
- [42] H. G. Garcia Flores, « Characteristics and Stability of Oxide Films on Plutonium Surfaces », University of Nebraska, Lincoln, 2010.
- [43] J. L. Stakebake, « Atmospheric Oxidation of Pu-1wt%Ga in the Temperature Range 150-500°C », *J. -Common Met.*, vol. 123, p. 185-197, 1986.
- [44] H. G. Garcia Flores, P. Roussel, D. P. Moore, et D. L. Pugmire, « Characterization and stability of thin oxide films on plutonium surfaces », *Surf. Sci.*, vol. 605, n° 3-4, p. 314-320, févr. 2011.
- [45] D. L. Pugmire, F. J. Friebert, et J. P. Baiardo, « The optical properties of the plutonium/plutonium oxides thin film », *Actin. Res. Q.*, n° 2, p. 47-50, 2013.

- [46] D. L. Pugmire, H. G. G. Flores, A. L. Pugmire, et P. Moore, « The Room Temperature Oxidation/Corrosion of  $\delta$ -Pu: Historical Perspective vs. Modern Understanding », p. 43, 2014.
- [47] B. Ravat *et al.*, « New insight into  $\delta$ -Pu alloy oxidation kinetics highlighted by using in-situ X-ray diffraction coupled with an original Rietveld refinement method », *Corros. Sci.*, vol. 138, p. 66-74, 2018.
- [48] J. G. Schnizlein et D. F. Fischer, « The Kinetics of Oxidation of Plutonium Metal and a Plutonium-3.4 a/o Aluminum Alloy at Temperatures from 140° to 550°C », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 114, n° 1, p. 23, 1967.
- [49] A. Fabas, « Analyse non-exhaustive de la littérature sur la corrosion du plutonium et méthodes d'analyse des données de corrosion sous 100 mbar d'oxygène », Univ. de Bourgogne, Post Doctorat, 2020.
- [50] J. Loriers, « Loi d'oxydation du cérium métallique. Généralisation à d'autres métaux », *Comptes Rendus Hebd Académie Sci.*, p. 522-524, 1950.
- [51] P. Levesque et D. Cubicciotti, « The Reaction between Oxygen and Thorium », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 73, p. 2028-2031, 1951.
- [52] W. W. Webb, J. T. Norton, et C. Wagner, « Oxidation of Tungsten », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 103, n° 2, p. 107-111, 1956.
- [53] J. W. Lindsay, K. Terada, et M. A. Thompson, « Oxidation of Beta-Phase Plutonium », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 119, n° 6, p. 726, 1972.
- [54] J. C. Martz, J. M. Haschke, et J. L. Stakebake, « A mechanism for plutonium pyrophoricity », *J. Nucl. Mater.*, vol. 210, n° 1-2, p. 130-142, 1994.
- [55] E. P. Busso, H. E. Evans, Z. Q. Qian, et M. P. Taylor, « Effects of breakaway oxidation on local stresses in thermal barrier coatings », *Acta Mater.*, vol. 58, n° 4, p. 1242-1251, 2010.
- [56] A. Fabas, D. Monceau, C. Josse, P. Lamesle, et A. Rouaix-Vande Put, « Mechanism of metal dusting corrosion by pitting of a chromia-forming alloy at atmospheric pressure and low gas velocity », *Corros. Sci.*, vol. 107, p. 204-210, 2016.
- [57] L. H. Keys, G. Béranger, B. De Gélas, et P. Lacombe, « Etude micrographique du processus de desquamation ("break-away") au cours de l'oxydation du zirconium », *J. -Common Met.*, vol. 14, 1968.
- [58] P. Pérez, « On the influence of water vapour on the oxidation behaviour of pure Ti », *Corros. Sci.*, vol. 49, n° 3, p. 1172-1185, 2007.
- [59] J. L. Stakebake, « Atmospheric oxidation of Pu-1wt.%Ga in the temperature range 150–500 °C », *J. Common Met.*, vol. 123, n° 1, p. 185-197, 1986.
- [60] K. Terada, R. L. Meisel, et M. R. Dringman, « High temperature X-ray investigation of plutonium oxidation », *J. Nucl. Mater.*, vol. 30, n° 3, p. 340-342, 1969.
- [61] J. M. Haschke et J. C. Martz, « Oxidation kinetics of plutonium in air from 500 to 3500°C Application to source terms for dispersal », *J. Alloys Compd.*, p. 9, 1998.
- [62] J. L. Stakebake et L. A. Lewis, « The kinetics and oxygen pressure dependence of the high temperature oxidation of Pu-1wt% Ga », vol. 136, p. 349-366, 1988.
- [63] Y. Lu, Y. Yang, et P. Zhang, « Charge states of point defects in plutonium oxide: A first-principles study », *J. Alloys Compd.*, vol. 649, p. 544-552, 2015.
- [64] H. G. Garcia Flores et D. L. Pugmire, « The growth and evolution of thin oxide films on  $\delta$ -plutonium surfaces », *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 9, p. 012038, 2010.
- [65] P. Morrall, S. Tull, J. Glascott, et P. Roussel, « Plutonium oxide transformation kinetics and diffusion coefficient measurement », *J. Alloys Compd.*, vol. 444-445, p. 352-355, oct. 2007.
- [66] J. L. Stakebake, « The High Temperature Oxidation of Plutonium-3.3 a/o Gallium », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 124, n° 3, p. 460, 1977.
- [67] J. T. Waber, *Plutonium Handbook, 1st Edition*. American Nuclear Society, 1980.
- [68] A. L. Pugmire, C. H. Booth, T. J. Venhaus, et D. L. Pugmire, « Structural Insights into the Oxide Formed During the Room Temperature Corrosion of Plutonium », p. 1.
- [69] M. Stan *et al.*, « Stability of the Perovskite Compounds in the Ce-Ga-O and Pu-Ga-O Systems », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 85, n° 11, p. 2811-2816, 2002.

- [70] A. L. Broach, D. P. Moore, H. G. Garcia Flores, et D. L. Pugmire, « The Effects of Oxidation on the Near-Surface Gallium Distribution in  $\delta$ -Plutonium », p. 13.
- [71] S. B. Donald, J. A. Stanford, W. A. Talbot, C. K. Saw, B. W. Chung, et W. McLean, « Evidence of an oxidation induced phase transformation for a delta phase plutonium-gallium alloy », *Corros. Sci.*, vol. 194, p. 109923, janv. 2022.
- [72] B. Ao, R. Qiu, H. Lu, et P. Chen, « First-principles DFT +U calculations on the energetics of Ga in Pu, Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and PuO<sub>2</sub> », *Comput. Mater. Sci.*, vol. 122, p. 263-271, sept. 2016.
- [73] S. C. Hernandez et E. F. Holby, « DFT+U Study of Chemical Impurities in PuO<sub>2</sub> », *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, n° 24, p. 13095-13102, juin 2016.
- [74] J. B. Raynor et J. F. Sackman, « Oxidation of Plutonium in Moist Air and Argon », *Nature*, vol. 197, n° 4867, Art. n° 4867, févr. 1963.
- [75] J. L. Stakebake et L. M. Steward, « Plutonium Oxidation in Moist Oxygen-Nitrogen Mixtures », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 119, n° 6, p. 730, 1972.
- [76] J. B. Raynor et J. F. Sackman, « The atmospheric oxidation of unalloyed plutonium at low humidities », *J. Nucl. Mater.*, p. 7, 1967.
- [77] J. M. Haschke, T. H. Allen, et J. C. Martz, « Oxidation kinetics of plutonium in air: consequences for environmental dispersal », *J. Alloys Compd.*, vol. 271-273, p. 211-215, juin 1998.
- [78] J. E. Draley et W. E. Ruther, « Some Unusual Effects of Hydrogen in Corrosion Reactions », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 104, n° 6, p. 329, 1957.
- [79] M. A. Thompson, *Plutonium 1965*, Chapman&Hall. Londres, 1967.
- [80] J. M. Haschke, T. H. Allen, et J. L. Stakebake, « Reaction kinetics of plutonium with oxygen, water and humid air: moisture enhancement of the corrosion rate », *J. Alloys Compd.*, vol. 243, n° 1-2, p. 23-35, oct. 1996.
- [81] J. L. Stakebake et L. M. Steward, « Water vapor adsorption on plutonium dioxide », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 42, n° 2, p. 328-333, 1973.
- [82] T. Gouder, A. Seibert, L. Havela, et J. Rebizant, « Search for higher oxides of Pu: A photoemission study », *Surf. Sci.*, vol. 601, n° 14, p. L77-L80, juill. 2007.
- [83] D. T. Larson et D. L. Cash, « Retardation of Plutonium Oxidation by a PuO Surface Film », *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 9, n° 2, p. 800-803, 1972.
- [84] D. T. Larson et J. M. Haschke, « XPS-AES characterization of plutonium oxides and oxide carbide. The existence of plutonium monoxide », *Inorg. Chem.*, vol. 20, n° 7, p. 1945-1950, juill. 1981.
- [85] P. E. Potter, « The uranium-plutonium-carbon-oxygen systems », *J. Nucl. Mater.*, vol. 42, n° 1, p. 1-22, janv. 1972.
- [86] T. M. Besmann et T. B. Lindemer, « Thermodynamic assessment of the conversion of plutonium dioxide to plutonium monocarbide », *J. Nucl. Mater.*, vol. 67, n° 1, p. 77-87, 1977.
- [87] F. Delaunay, B. Oudot, B. Ravat, et N. Baclet, « XPS Study of high temperature oxidation of a plutonium alloy under vacuum », *Recent Advance in Actinide Science*, 2006, p. 364-366.
- [88] F. Goutenoire et A. Jouanneaux, « Diffraction des rayons X sur matériaux polycristallins : méthodologie Rietveld ». CNRS Formation entreprise, 2019.
- [89] « Topas : user manual ». [En ligne]. Disponible sur: [www.bruker.com](http://www.bruker.com).
- [90] « Diffrac suite : user manual ». [En ligne]. Disponible sur: [www.bruker.com](http://www.bruker.com).
- [91] P. J. Cumpson, « The Thickogram: a method for easy film thickness measurement in XPS », *Surf Interface Anal*, p. 4, 2000.
- [92] N. Fairley et al., « Systematic and collaborative approach to problem solving using X-ray photoelectron spectroscopy », *Appl. Surf. Sci. Adv.*, vol. 5, p. 100112, sept. 2021.
- [93] S. Tougaard, « Practical guide to the use of backgrounds in quantitative XPS », *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 39, n° 1, p. 011201, janv. 2021.
- [94] S. Tougaard, « Quantitative analysis of the inelastic background in surface electron spectroscopy », *Surf. Interface Anal.*, vol. 11, n° 9, p. 453-472, 1988.

- [95] M. R. Ardigo *et al.*, « Optimisation d'interconnecteurs métalliques pour la production d'hydrogène par électrolyse de la vapeur d'eau à haute température (EVHT) », Université de Bourgogne, Dijon, 2012.
- [96] C. Prescher et V. B. Prakapenka, « DIOPTAS: a program for reduction of two-dimensional X-ray diffraction data and data exploration », *High Press. Res.*, vol. 35, n° 3, p. 223-230, juill. 2015.
- [97] L. Medyk, « L'enjeu de la maîtrise des propriétés locales (stoechiométrie, répartition cationique...) lors de la fabrication des combustibles (U,Pu)O<sub>2</sub>-x : potentialités de la microscopie Raman », Université d'Orléans, 2021.
- [98] « Labspec 6 Spectroscopy suite : Reference manual ». [En ligne]. Disponible sur: [www.horiba.com](http://www.horiba.com).
- [99] S. Calvin, *XAFS for everyone*, CRC Press. 2013.
- [100] J. P. Eberhart, *Analyse structurale et chimique des matériaux*, Dunod. 1989.
- [101] « ATHENA: XAS Data Processing — Athena 0.9.26 documentation ». <http://bruceravel.github.io/demeter/documents/Athena/index.html> (consulté le oct. 06, 2021).
- [102] « Artemis: EXAFS Data Analysis using Feff with Larch or Ifeffit — Artemis 0.9.26 documentation ». <https://bruceravel.github.io/demeter/documents/Artemis/index.html> (consulté le oct. 06, 2021).
- [103] J. J. Rehr, J. J. Kas, F. D. Vila, M. P. Prange, et K. Jorissen, « Parameter-free calculations of X-ray spectra with FEFF9 », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 12, n° 21, p. 5503, 2010.
- [104] J. Timoshenko, « User's guide for EvAX 5. » [www.dragon.lv/evax](http://www.dragon.lv/evax).
- [105] F. Meirer, G. Pepponi, C. Strelti, P. Wobrauschek, et N. Zoeger, « Grazing exit versus grazing incidence geometry for x-ray absorption near edge structure analysis of arsenic traces », *J. Appl. Phys.*, vol. 105, n° 7, p. 074906, avr. 2009.
- [106] H. L. Lukas, S. Fries, et B. Sundman, *Computational Thermodynamics : the Calphad method*, Cambridge University Press. 2007.
- [107] C. Guéneau *et al.*, « Thermodynamic modelling of advanced oxide and carbide nuclear fuels: Description of the U–Pu–O–C systems », *J. Nucl. Mater.*, vol. 419, n° 1, p. 145-167, 2011.
- [108] « Thermocalc manual ». [En ligne]. Disponible sur: [www.thermocalc.org/support/documentation/](http://www.thermocalc.org/support/documentation/).
- [109] P. Morrall, P. Roussel, L. Jolly, A. Brevet, et F. Delaunay, « Determination of the clean 4f peak shape in XPS for plutonium metal », *J. Nucl. Mater.*, vol. 385, n° 1, p. 15-17, mars 2009.
- [110] P. Roussel et A. J. Nelson, « Quantitative XPS of plutonium: Evaluation of the Pu4f peak shape, relative sensitivity factors and estimated detection limits », *Surf. Interface Anal.*, vol. n/a, n° n/a, 2022, Consulté le: avr. 11, 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/sia.7083>.
- [111] J.-C. Dupin, D. Gonbeau, P. Vinatier, et A. Levasseur, « Systematic XPS studies of metal oxides, hydroxides and peroxides », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 2, n° 6, p. 1319-1324, 2000.
- [112] L. Medyk *et al.*, « Determination of the plutonium content and O/M ratio of (U,Pu)O<sub>2</sub>-x using Raman spectroscopy », *J. Nucl. Mater.*, vol. 541, p. 152439, 2020.
- [113] J. M. Elorrieta *et al.*, « Raman study of the oxidation in (U, Pu)O<sub>2</sub> as a function of Pu content », *J. Nucl. Mater.*, vol. 495, p. 484-491, nov. 2017.
- [114] M. J. Sarsfield, R. J. Taylor, C. Puxley, et H. M. Steele, « Raman spectroscopy of plutonium dioxide and related materials », *J. Nucl. Mater.*, vol. 427, n° 1, p. 333-342, août 2012.
- [115] C. Wagner, « Theoretical Analysis of the Diffusion Processes Determining the Oxidation Rate of Alloys », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 99, n° 10, p. 369, 1952.
- [116] A. Sharma, H. Jain, et A. C. Miller, « Surface modification of a silicate glass during XPS experiments », *Surf. Interface Anal.*, vol. 31, n° 5, p. 369-374, 2001.
- [117] S. P. Wach, présenté à Proceedings Spring Residual Conf. on Environmental degradation of High temperature Materials, Londres, 1980.
- [118] T. Hill, *Statistical Thermodynamics*, Addison-Wesley, Reading. 1960.

- [119] C. E. Holley, « Thermodynamic properties of actinide carbides », *J. Nucl. Mater.*, vol. 51, n° 1, p. 36-46, mai 1974.
- [120] M. D'Angelo *et al.*, « In-situ formation of SiC nanocrystals by high temperature annealing of SiO<sub>2</sub>/Si under CO: A photoemission study », *Surf. Sci.*, vol. 606, n° 7, p. 697-701, 2012.
- [121] S. B. Donald, J. A. Stanford, R. T. Gollott, D. J. Roberts, A. J. Nelson, et W. McLean, « Variation in plutonium dioxide sputter yields for 1–5 keV Ar<sup>+</sup> ions », *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 38, n° 5, p. 053202, sept. 2020.
- [122] J. B. Malherbe, S. Hofmann, et J. M. Sanz, « Preferential sputtering of oxides: A comparison of model predictions with experimental data », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 27, n° 3, p. 355-365, déc. 1986.
- [123] S. B. Donald et B. W. Chung, « Morphological and chemical characteristics of oxide scales formed on  $\delta$ -Phase plutonium metal alloys I: 3.5 at% ga », *J. Nucl. Mater.*, vol. 547, p. 152815, avr. 2021.
- [124] J. M. Haschke, L. N. Dinh, et W. McLean, « The plutonium–oxygen phase diagram in the 25–900°C range: Non-existence of the PuO<sub>1.515</sub> phase », *J. Nucl. Mater.*, vol. 458, p. 275-280, 2015.
- [125] T. Uchida, T. Sunaoshi, K. Konashi, et M. Kato, « Thermal expansion of PuO<sub>2</sub> », *J. Nucl. Mater.*, vol. 452, n° 1, p. 281-284, sept. 2014.
- [126] R. Qiu, X. Wang, Y. Zhang, B. Ao, et K. Liu, « Thermodynamical Stability of Plutonium Monoxide with Carbon Substitution », *J. Phys. Chem. C*, vol. 122, n° 40, p. 22821-22828, 2018.
- [127] D. Briggs et J. Grant, *Surface analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, IMPublications. 2012.
- [128] J. G. Chen, C. M. Kirn, B. Frühberger, B. D. DeVries, et M. S. Touvelle, « A NEXAFS determination of the oxidation state of vanadium carbide on V(110): observation of charge transfer from vanadium to carbon », *Surf. Sci.*, vol. 321, n° 1, p. 145-155, déc. 1994.
- [129] J. Xu *et al.*, « Fabrication of SiC/Si, SiC/SiO<sub>2</sub>, and SiC/glass heterostructures via VUV/O<sub>3</sub> activated direct bonding at low temperature », *Ceram. Int.*, vol. 45, n° 3, p. 4094-4098, févr. 2019.
- [130] A. Perron *et al.*, « Thermodynamic re-assessment of the Pu–U system and its application to the ternary Pu–U–Ga system », *J. Nucl. Mater.*, vol. 454, n° 1-3, p. 81-95, nov. 2014.
- [131] L. Berlu, G. Jomard, G. Rosa, et P. Faure, « A plutonium  $\alpha$ -decay defects production study through displacement cascade simulations with MEAM potential », *J. Nucl. Mater.*, vol. 374, n° 3, p. 344-353, mars 2008.
- [132] M. J. Rahman, B. Szpunar, et J. A. Szpunar, « Molecular dynamics study of primary radiation damage in PuO<sub>2</sub> and (U<sub>0.5</sub>Pu<sub>0.5</sub>)O<sub>2</sub> », *Comput. Mater. Sci.*, vol. 166, p. 193-199, août 2019.
- [133] F. Lalire, « Étude de la transformation martensitique et de la reversion de l'alliage PuGa 1at.% », These de doctorat, Université de Lorraine, 2015.
- [134] B. Ravat *et al.*, « Phase transformations in PuGa 1 at.% alloy: Influence of stress on  $\delta \rightarrow \alpha'$  martensitic transformation at low temperatures », *Materialia*, vol. 6, p. 100304, juin 2019.
- [135] B. Ravat, B. Oudot, A. Perron, F. Lalire, et F. Delaunay, « Phase transformations in PuGa 1at.% alloy: Study of whole reversion process following martensitic transformation », *J. Alloys Compd.*, vol. 580, p. 298-309, déc. 2013.
- [136] Y. Mishin et Chr. Herzig, « Grain boundary diffusion: recent progress and future research », *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 260, n° 1, p. 55-71, févr. 1999.
- [137] S. Perusin, B. Viguiet, D. Monceau, L. Ressler, et E. Andrieu, « Injection of vacancies at metal grain boundaries during the oxidation of nickel », *Acta Mater.*, vol. 52, n° 18, p. 5375-5380, oct. 2004.
- [138] V. b. Trindade, U. Krupp, Ph. E.-G. Wagenhuber, et H.-J. Christ, « Oxidation mechanisms of Cr-containing steels and Ni-base alloys at high-temperatures –. Part I: The different role of alloy grain boundaries », *Mater. Corros.*, vol. 56, n° 11, p. 785-790, 2005.
- [139] J. L. Stakebake, « Atmospheric oxidation of Pu-1wt.%Ga in the temperature range 150–500 °C », *J. Common Met.*, vol. 123, n° 1, p. 185-197, 1986.

- [140] J. T. Waber, W. M. Olson, et R. B. Roof, « Atmospheric corrosion tests of several delta phase alloys of plutonium », *J. Nucl. Mater.*, vol. 3, n° 2, p. 201-215, 1961.
- [141] H. Yu, D. Meng, H. Huang, et G. Li, « First results on oxygen self-diffusion in  $\alpha$ -Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> investigated by molecular dynamics », *J. Nucl. Mater.*, vol. 452, n° 1-3, p. 6-9, sept. 2014.
- [142] D. R. Clarke, « Stress generation during high-temperature oxidation of metallic alloys », *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 6, n° 3, p. 237-244, juin 2002.
- [143] V. K. Tolpygo, J. R. Dryden, et D. R. Clarke, « Determination of the growth stress and strain in  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> scales during the oxidation of Fe-22Cr-4.8Al-0.3Y alloy », *Acta Mater.*, vol. 46, n° 3, p. 927-937, janv. 1998.
- [144] X. Dong, X. Fang, X. Feng, et K.-C. Hwang, « Diffusion and Stress Coupling Effect during Oxidation at High Temperature », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 96, n° 1, p. 44-46, 2013.
- [145] T. Gheno, D. Monceau, et D. J. Young, « Mechanism of breakaway oxidation of Fe-Cr and Fe-Cr-Ni alloys in dry and wet carbon dioxide », *Corros. Sci.*, vol. 64, p. 222-233, nov. 2012.
- [146] S. Badie, D. Sebold, R. Vaßen, O. Guillon, et J. Gonzalez-Julian, « Mechanism for breakaway oxidation of the Ti<sub>2</sub>AlC MAX phase », *Acta Mater.*, vol. 215, p. 117025, août 2021.
- [147] D. W. Wheeler, « Kinetics and mechanism of the oxidation of cerium in air at ambient temperature », *Corros. Sci.*, vol. 111, p. 52-60, oct. 2016.
- [148] H. E. Evans, A. T. Donaldson, et T. C. Gilmour, « Mechanisms of Breakaway Oxidation and Application to a Chromia-Forming Steel », p. 24.
- [149] L. H. Keys, G. Béranger, B. De Gélas, et P. Lacombe, « Etude micrographique du processus de desquamation ("break-away") au cours de l'oxydation du zirconium », *J. Common Met.*, vol. 14, n° 2, p. 181-200, févr. 1968.
- [150] P. Pérez, « On the influence of water vapour on the oxidation behaviour of pure Ti », *Corros. Sci.*, vol. 49, n° 3, p. 1172-1185, mars 2007.
- [151] J. Gázquez *et al.*, « Applications of STEM-EELS to complex oxides », *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 65, p. 49-63, juill. 2017.



**Titre :** Etude des mécanismes d'oxydation du plutonium

**Mots clés :** Alliage de plutonium, oxydation, XPS, DRX *in-situ*

**Résumé :** L'oxydation revêt un aspect stratégique quand elle s'applique à un matériau comme le plutonium. Il est donc impératif de comprendre les mécanismes d'oxydation afin d'être capable de prévoir et d'éviter l'oxydation catastrophique et ainsi maîtriser les coûts de retraitement engendrés par la corrosion.

L'originalité de ce travail a consisté à associer différentes techniques expérimentales : diffractions des rayons X *in-situ*, spectrométrie de photoélectrons (XPS), MEB-FIB, spectrométrie Raman et spectrométrie d'absorption X (EXAFS) avec des méthodes numériques : CALPHAD et approche Monte Carlo Inverse, afin de mettre en lumière les mécanismes d'oxydation de l'alliage étudié : PuGa 1%at. stabilisé en phase  $\delta$ .

L'étude de l'oxydation de cet alliage pour différentes températures et pressions partielles en oxygène a permis de montrer que la cinétique d'oxydation est dirigée par la cinétique parabolique de croissance d'une couche de  $\text{Pu}_2\text{O}_3$ , présentant un dimorphisme  $\alpha$  et  $\beta$ , suivie d'une étape cinétique linéaire assurée par la formation de  $\text{PuO}_2$ .

De plus, la mise en évidence d'un mode de croissance anionique couplé à une dépendance en pression de la cinétique d'oxydation a mis en évidence, dans le cadre du modèle de Wagner, que l'oxygène interstitiel est le défaut majoritaire à l'origine de la croissance de la couche d'oxyde. Son coefficient d'auto-diffusion a été déterminé par auto-réduction du  $\text{PuO}_2$ .

Une déstabilisation de l'alliage au cours du processus d'oxydation a également été observée à l'interface entre la couche d'oxyde et le substrat, avec la formation d'une couche composée de la phase stable du Pu, indiquant l'existence d'un phénomène de diffusion du gallium. Ce travail a permis de montrer que le gallium migre vers la couche d'oxyde, pouvant se positionner dans la structure cristallographique du  $\text{PuO}_2$  soit en substitution du Pu, soit en insertion dans le site octaédrique. Finalement, ces travaux ont également montré que la présence de carbone dans l'alliage peut, sous certaines conditions de pression et température, entraîner la formation d'un oxycarbure  $\text{PuC}_x\text{O}_{1-x}$  qui a un effet ralentissant sur les cinétiques d'oxydation.

**Title:** Study of the plutonium oxidation mechanisms

**Keywords:** Plutonium alloy, oxidation, XPS, *in-situ* XRD

**Abstract:** Oxidation is a key point when applied to a material such as plutonium. It is essential to understand the oxidation mechanisms in order to predict and prevent catastrophic oxidation, thus managing the reprocessing cost.

The originality of this work lies in the coupling of different experimental techniques : *in-situ* X-ray diffraction, Photo-electron spectroscopy (XPS), FIB-SEM, Raman spectrometry and X-ray absorption (EXAFS) with numerical techniques : CALPHAD and Reverse Monte Carlo, in order to determine the oxidation mechanisms of the studied alloy :  $\delta$ -phase stabilised PuGa 1 at%.

Study of oxidation of this alloy at different temperatures and oxygen partial pressures showed the oxidation kinetics consists first of parabolic growth of a  $\text{Pu}_2\text{O}_3$ -layer, with  $\alpha$  and  $\beta$  dimorphism, and is followed by a linear growth of a  $\text{PuO}_2$ -layer.

Furthermore, the highlight of anionic scale growth and pressure-dependant oxidation kinetics allowed to conclude, in accordance with Wagner's model, that interstitial oxygen was the main point-defect causing the scale growth. Its self-diffusion coefficient has been determined by  $\text{PuO}_2$  self-reduction.

Destabilisation of the alloy during the oxidation has been observed at the oxide/substrate interface, with the formation of a layer composed of pure Pu stable phase, highlighting the existence of a gallium diffusion process. This work has shown that gallium diffuses into the  $\text{PuO}_2$  structure, either in substitution of Pu or in insertion in the octahedral site.

Finally, this work has revealed that presence of carbon in the alloy could lead, in certain temperature and pressure conditions, to the formation of an oxycarbide  $\text{PuC}_x\text{O}_{1-x}$ , which has a limiting effect on oxidation kinetics.