



HAL
open science

Combustible nucléaire UO₂ à microstructures pilotées : compréhension des mécanismes d'élaboration et du comportement mécanique en température

Abibatou Ndiaye

► **To cite this version:**

Abibatou Ndiaye. Combustible nucléaire UO₂ à microstructures pilotées : compréhension des mécanismes d'élaboration et du comportement mécanique en température. Autre. Université de Grenoble, 2012. Français. NNT : 2012GRENI084 . tel-00848094

HAL Id: tel-00848094

<https://theses.hal.science/tel-00848094>

Submitted on 25 Jul 2013

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

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

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Matériaux, Mécanique, Génie civil et Electrochimie**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Abibatou NDIAYE

Thèse préparée au sein de l'École Doctorale IMEP 2

Microstructures d'UO₂ à propriétés pilotées : compréhension des mécanismes d'élaboration et du comportement mécanique en température

Thèse soutenue publiquement le **26/11/2012**
devant le jury composé de :

M Jérôme CHEVALIER *Président*

Professeur (MATEIS – Université de Lyon)

Mme Anne LERICHE *Rapporteur*

Professeur (LMCPA – Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis)

M Fabrice ROSSIGNOL *Rapporteur*

Chargé de Recherche (CEC – Université de Limoges)

M Jean-Marc CHAIX *Directeur*

Directeur de Recherche (SIMaP – Grenoble INP)

M Claude Paul CARRY *Encadrant*

Professeur (SIMaP – Université Joseph Fourier)

M Philippe SORNAY *Encadrant*

Expert senior (LCU – CEA Cadarache)

Mme Christine DELAFOY *Invité*

Ingénieur (AREVA NP, Lyon)



Remerciements

J'adresse mes remerciements aux membres du jury pour avoir accepté de juger cette thèse et pour l'intérêt qu'ils ont porté aux travaux menés.

Je tiens à remercier mon encadrement proche : Philippe SORNAY du Laboratoire des Combustibles Uranium (LCU) du CEA à Cadarache, Jean-Marc CHAIX et Paul CARRY tous deux du laboratoire de Science et Ingénierie des Matériaux et des Procédés (SIMAP) de l'INP Grenoble. C'est grâce à leurs conseils toujours très avisés et à leur disponibilité que j'ai pu, d'une part, mener à bien mes travaux de thèse et d'autre part, sortir de ces trois années de thèse en ayant acquis une démarche scientifique plus solide.

Mes remerciements vont également au chef du laboratoire qui m'a accueilli, Méryl BROTHIER, qui a toujours veillé au bon déroulement de la thèse et qui, pour cela, n'a ménagé aucun effort pour qu'entre autres, toutes les conditions techniques/logistiques soient à disposition.

Par ailleurs, si j'ai pu résoudre certaines problématiques apparues au cours de mes travaux, c'est aussi grâce aux ingénieurs du CEA que j'ai sollicités en fonction de leur domaine de compétences, entre autres : Jean-Claude MENARD, Jacques LEHELLE, Frédéric ADENOT, Jean NOIROT, Xavière ILTIS, Carine ABLITZER.

Je remercie également les techniciens du laboratoire LCU avec qui j'ai étroitement travaillé : Eric BERTRAND et Jean-Pierre ALESSANDRI.

Plus généralement je remercie tous mes collègues de travail thésards, techniciens, stagiaires, apprentis, post-docs et secrétaires pour leur soutien aussi bien moral que technique : Noëlle ARNAUD, Julien BRICOUT, Arnaud BENEDETTI, Aurélie TAILPIED, Christophe BERTAUX, Franck MARION, Joseph SANCHEZ, Nicole BUON pour ne citer qu'eux.

Enfin, un grand merci à ma famille, ma source de soutien indéfectible.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	7
CHAPITRE 1:LA MICROSTRUCTURE D'UO₂ ET SON ORIGINE	13
1.1. Procédé de fabrication industriel du combustible UO₂	13
1.2. Frittage: densification et microstructure	14
<u>1.2.1 Structure de l'UO₂ et mécanismes de frittage</u>	<u>14</u>
<u>1.2.2 Densification</u>	<u>17</u>
1.2.2.1. Cinétique de densification et détermination de l'énergie d'activation (MasterSintering Curve) 17	
1.2.2.2. Effet des caractéristiques géométriques de la poudre sur la densification.....	18
1.2.2.2.1. Rôle des agrégats/agglomérats	18
1.2.2.2.2. Rôle de la distribution en taille de particules.....	19
1.2.2.2.3. Rôle de la configuration de la porosité.....	22
1.2.2.3. Effet des paramètres procédés sur la densification : atmosphère de frittage et vitesse de montée en température.....	24
<u>1.2.3 Grossissement granulaire</u>	<u>25</u>
1.2.3.1. Cinétique de grossissement granulaire.....	25
1.2.3.2. Effet des caractéristiques géométriques de la poudre.....	26
II-3-2-1 Rôle de la distribution granulométrique des particules.....	26
II-3-2-2 Interactions pores/joints de grains et cartes de frittage	28
1.2.3.3. Effet des paramètres « procédé » sur le grossissement granulaire : atmosphère de frittage et vitesse de montée en température.....	30
1.3. Conclusion	31
CHAPITRE 2:DEFORMATION DE L'UO₂ A HAUTE TEMPERATURE	37
2.1. Mécanismes macroscopiques de déformation de l'UO₂	37
<u>2.1.1 Domaine des faibles/basses contraintes</u>	<u>39</u>
<u>2.1.2 Domaine des fortes/hautes contraintes</u>	<u>39</u>
<u>2.1.3 Système de glissements et dislocations</u>	<u>39</u>
<u>2.1.4 Contribution des joints de grains à la déformation totale</u>	<u>40</u>
2.2. Méthodes d'études : effet des caractéristiques du matériau et des paramètres procédé	43
<u>2.2.1 Effet des paramètres « matériau »</u>	<u>44</u>
2.2.1.1. Stœchiométrie	44
2.2.1.2. II-1-2 Taille de grains	44
2.2.1.3. Densité/porosité	47
<u>2.2.2 Effet des conditions de sollicitation</u>	<u>48</u>
2.2.2.1. Vitesse de déformation appliquée (essais DVC)	48
2.2.2.2. Température et pression partielle d'oxygène	48
2.2.2.3. Cartes de déformation	50

2.3.	Caractérisation microstructurale de pastilles d'UO ₂ déformées.....	50
2.4.	Conclusion	54
CHAPITRE 3: METHODES EXPERIMENTALES.....		57
3.1.	Caractérisation des poudres d'UO ₂	57
3.2.	Dispositif expérimental de suivi de la densification des poudres.....	58
3.2.1	<u>Présentation du dilatomètre</u>	<u>58</u>
3.2.2	<u>Traitement des données</u>	<u>58</u>
3.2.2.1.	Prise en compte de la dilatation de la structure en alumine.....	59
3.2.2.2.	Réduction du bruit de mesure.....	60
3.3.	Caractérisation des frittés par analyse d'images	60
3.3.1	<u>Préparation des échantillons</u>	<u>61</u>
3.3.2	<u>Traitement et analyse d'images</u>	<u>62</u>
3.3.3	<u>Passage 2D → 3D.....</u>	<u>63</u>
3.4.	Caractérisation des frittés par des essais mécaniques.....	65
3.4.1	<u>Description de la machine d'essais.....</u>	<u>65</u>
3.4.2	<u>Contrôle et mesure de la température</u>	<u>66</u>
3.4.3	<u>Contrôle de la contrainte et mesure de la déformation.....</u>	<u>67</u>
CHAPITRE 4: FRITTAGE ET COMPORTEMENT MECANIQUE AUX HAUTES TEMPERATURES DE POUDRES D'UO₂ INDUSTRIELLES		71
4.1.	Objectif	71
4.2.	Morphologie des poudres d'UO ₂ et mise en œuvre : quelques caractéristiques 71	
4.3.	Densification des poudres	77
4.4.	Microstructures des échantillons denses.....	86
4.4.1	<u>Densité après frittage.....</u>	<u>86</u>
4.4.2	<u>Distributions en taille de grains.....</u>	<u>87</u>
4.4.3	<u>Distribution de la porosité.....</u>	<u>88</u>
4.5.	Synthèse	92
4.6.	Essais mécaniques en compression	93
4.6.1	<u>Comportement mécanique des échantillons sollicités à 1500°C</u>	<u>94</u>
4.6.1.1.	Essais DVC	94
4.6.1.2.	Essais à charge constante (fluage).....	97
4.6.1.3.	Vitesses de déformation à 1500°C.....	101
4.6.2	<u>Energie d'activation, exposant de contrainte et exposant de taille de grains... 103</u>	
4.6.2.1.	Exposant de contrainte n	104

4.6.2.2.	Energie d'activation Q.....	105
4.6.2.3.	Exposant de taille de grains p.....	107
4.6.3	Synthèse.....	108
4.7.	Caractérisations macrostructurales et microstructurales après déformation	109
4.7.1	Caractérisation macroscopiques et observation de l'endommagement.....	109
4.7.1.1.	Evolution de la densité lors de la déformation.....	109
4.7.1.2.	Profils des pastilles après une déformation voisine de 6%.....	111
4.7.1.3.	Observations macroscopiques et microscopiques.....	113
4.7.1.4.	Evolution de la zone endommagée en fonction du taux de déformation.....	117
4.7.2	Caractérisation des défauts dus à l'endommagement.....	120
4.7.2.1.	Evolution de la porosité locale au cœur de la zone endommagée en fonction de la déformation globale.....	120
4.7.2.2.	Forme des défauts d'endommagement et mécanismes de déformations en présence.....	122
4.7.2.3.	Mise en évidence d'un endommagement intragranulaire.....	125
4.8.	Synthèse et discussion.....	128
CHAPITRE 5:FABRICATION ET FRITTAGE DE POUDRES D'UO₂ « MODELES ».....		135
5.1.	Fabrication de poudres d'UO₂ « modèles ».....	135
5.1.1	Objectif.....	135
5.1.2	Caractéristiques de la poudre initiale : P_i.....	136
5.1.3	Poudres modèles.....	138
5.1.3.1.	Poudre modèle fine F1 : protocole de fabrication et caractéristiques de la poudre.....	138
5.1.3.2.	Poudres modèles grossières : protocoles de fabrication et caractéristiques des poudres	140
5.1.3.2.1.	Poudre modèle grossière G1.....	141
5.1.3.2.2.	Poudre modèle grossière G2.....	142
5.1.4	Synthèse.....	143
5.2.	Procédé de fabrication des mélanges de poudres modèles.....	144
5.3.	Effet des propriétés des poudres sur la densification et la microstructure	148
5.3.1	Effet de la granulométrie : fraction de fines/grosses particules de poudre.....	150
5.3.1.1.	Caractéristiques des mélanges de poudres F1G1.....	150
5.3.1.2.	Effet de la fraction fines/grosses particules de poudres d'UO ₂ sur la densification.....	154
5.3.1.3.	Effet de la fraction fines/grosses particules de poudres d'UO ₂ sur la taille de grains des microstructures.....	157
5.3.1.4.	Synthèse.....	160
5.3.2	Effet de la taille des particules de poudres grossières.....	161
5.3.2.1.	Comparaison des caractéristiques des mélanges de poudres F1G1 et F1G2.....	161
5.3.2.2.	Effet de la taille des particules de poudre grossière sur la densification.....	163
5.3.2.3.	Effet de la taille des particules de poudre grossière sur la taille de grains des microstructures.....	166
5.3.2.4.	Synthèse.....	169
5.3.3	Effet de la surface spécifique des poudres.....	170
5.3.3.1.	Mélanges de poudres F1G1 et F1G2 ($1 \leq S_{BET} (m^2/g) \leq 5,1 m^2/g$).....	170
5.3.3.1.1.	Effet de la surface spécifique des poudres sur la densification.....	170
5.3.3.1.2.	Effet de la surface spécifique des poudres sur la taille de grains des frittés.....	173

5.3.3.2. Poudres de même origine : F1, F2 et F3 ($5,1 \leq S_{\text{BET}}(\text{m}^2/\text{g}) \leq 6,9 \text{ m}^2/\text{g}$)	174
5.3.3.2.1. Caractéristiques des poudres F1, F2 et F3	174
5.3.3.2.2. Effet de la surface spécifique des poudres F1, F2 et F3 sur la densification	176
5.3.3.2.3. Effet de la surface spécifique des poudres F1, F2 et F3 sur la taille de grains des frittés 178	
5.3.3.3. Synthèse.....	181
5.4. Bilan de l'étude sur matériaux d'UO₂ « modèles »	181
CONCLUSION ET PERSPECTIVES	187
BIBLIOGRAPHIE.....	195
ANNEXE 1 : TABLEAUX RECAPITULATIFS DES EXPERIENCES DU CHAPITRE 4.....	203
ANNEXE 2 : LIEN ENTRE ENDOMMAGEMENT ET ORIENTATION CRISTALLINE : PREMIERES CARACTERISATIONS PAR EBSD	205
TABLE DES FIGURES.....	209
TABLE DES TABLEAUX	219

Introduction

Introduction

Près de 80 % de l'électricité produite en France est d'origine nucléaire et provient de Réacteurs à Eau sous Pression (REP). Pour répondre de manière continue à la demande du réseau électrique, la puissance délivrée par les REP doit être régulièrement adaptée. Cela impose une souplesse de l'exploitation des réacteurs associée à des contraintes de sûreté notamment lors des étapes de chargement/rechargement du combustible ou des transitoires de puissances consécutives au suivi de réseau.

Le combustible nucléaire des REP français se présente sous forme d'assemblages en réseau carré de « crayons » constitués par des empilements de pastilles cylindriques qui sont gainées par un alliage de zirconium. Le matériau des pastilles de combustible est soit du dioxyde d'uranium enrichi, soit un oxyde mixte d'uranium et de plutonium. L' UO_2 est un matériau adéquat du fait de ses propriétés intrinsèques [1]:

- haut point de fusion ($\sim 2800^\circ C$)
- tension de vapeur assez faible : ($\sim 10^{-8}$ atmosphère à $1600^\circ C$)
- inertie chimique assez importante vis-à-vis des alliages métalliques utilisés couramment comme matériaux de gainage, et des fluides caloporteurs (eau sous pression)
- structure cristalline unique de type fluorine : les positions interstitielles octaédriques sont vacantes et peuvent être occupées par des atomes de produits de fission. En outre, cette structure cristalline est stable sous l'effet des rayonnements émis dans un réacteur.

Toutefois l' UO_2 présente une faible conductivité thermique qui donne lieu à un fort gradient thermique en réacteur. Les températures typiques en surface de la pastille combustible sont de l'ordre de $500^\circ C$ tandis qu'au centre du combustible, les températures sont d'environ $1000^\circ C$ [1]. Ce gradient de température conduit à plusieurs effets : une déformation viscoplastique (fluage) au niveau du centre de la pastille qui est en compression et un comportement fragile au niveau de la périphérie qui est en traction et où apparaissent des fissures. La pastille va donc se déformer et venir en contact avec la gaine (Interactions mécaniques Pastille Gaine –IPG–) qui est la première barrière de confinement de la matière nucléaire.

L'amélioration des performances du combustible actuel des REP de génération II/III vise des objectifs d'accroissement de flexibilité (notamment allongement de la durée des cycles) et de manœuvrabilité. Certaines des limitations rencontrées sont liées à la pastille combustible. Des innovations sur le matériau combustible apparaissent aujourd'hui nécessaires pour améliorer la manœuvrabilité et réduire les contraintes d'exploitation tout en augmentant la sûreté. Pour ce faire, il faut diminuer le risque de rupture de gaine par IPG. Les essais et modélisations réalisés à ce jour ont permis d'avancer dans la compréhension des mécanismes d'interaction entre la gaine et les pastilles et de définir des orientations pour un combustible optimisé.

Pour élaborer un combustible qui réponde à ces objectifs, il faudrait :

- comprendre les mécanismes conduisant à l'établissement de la microstructure (taille de grains et porosité) sans utilisation d'additifs de frittage pour proposer à terme un procédé d'élaboration industrialisable permettant de piloter la microstructure du combustible,
- mieux identifier le comportement de l' UO_2 soumis à une contrainte mécanique aussi bien dans le domaine viscoplastique que dans le domaine fragile, et en s'appuyant sur les

avancées en cours de la compréhension du rôle des propriétés mécaniques sur le risque IPG, afin d'en déduire les avantages potentiels de différents types de microstructure,

- tester le comportement des microstructures les plus prometteuses lors d'irradiations analytiques et globales.

C'est dans ce cadre général que s'inscrivent les travaux de cette thèse. Plus particulièrement, il s'agit de **développer de nouveaux matériaux de combustibles UO_2 , sans additif(s), qui présentent des caractéristiques microstructurales et des propriétés mécaniques maîtrisées aux hautes températures.** Le comportement fragile et sous irradiation ne sont pas étudiés dans cette thèse.

L'objectif de notre étude est de corrélérer :

- **les caractéristiques des poudres de départ et leur condition de mise en œuvre aux microstructures obtenues après frittage.** Les poudres industrielles formant un système granulaire très complexe, nous essayerons de le simplifier et nous développerons des poudres dites « modèles » pour mieux apprécier le rôle de l'empilement granulaire initial de la poudre sur la taille de grains et la répartition de la porosité après frittage,
- **les caractéristiques microstructurales des pastilles frittées à leur comportement mécanique aux hautes températures.** Cela nécessite une quantification des paramètres de la microstructure (densité, taille de grains, porosité ...) avant et après les essais mécaniques.

Ce manuscrit s'articule autour de **cinq chapitres** :

Le chapitre 1 présente le procédé de fabrication des pastilles de combustibles UO_2 et synthétise les données de la bibliographie relatives au frittage de ces poudres. Plus précisément, il s'agit de mentionner les effets connus de certaines caractéristiques géométriques de poudres et des conditions de frittage sur la densification et le grossissement granulaire.

Le chapitre 2 regroupe les données de la littérature relatives au comportement mécanique à haute température de l' UO_2 . L'objectif dans ce chapitre est de faire le point des connaissances sur les mécanismes de déformation viscoplastique de l' UO_2 ainsi que l'effet des paramètres « matériau » (stœchiométrie, tailles de grains, densité/porosité) et des conditions de sollicitation sur le comportement mécanique de l' UO_2 .

Le chapitre 3 présente les techniques expérimentales ou numériques de caractérisation utilisées dans ce travail, notamment ceux qui ont été mises au point pour des besoins spécifiques aux travaux menés.

Le chapitre 4 décrit d'abord l'étude expérimentale du frittage de poudres d' UO_2 industrielles brutes et désagglomérées pour rechercher les paramètres des poudres qui jouent un rôle dans la densification et la formation de la microstructure finale. Les caractéristiques microstructurales des frittés issus de ces poudres sont ensuite reliées au comportement mécanique viscoplastique à partir d'essais mécaniques en compression. Les mécanismes mis en jeu sont analysés.

Enfin, le chapitre 5 présente d'abord la mise au point d'un procédé de fabrication de poudres d' UO_2 « modèles ». Ces poudres, aux caractéristiques mieux maîtrisées que les poudres

industrielles du chapitre 4, sont ensuite utilisées pour étudier plus précisément l'effet des paramètres de la poudre (quantité de fines particules, surface spécifique et morphologie des particules) sur la densification et sur la taille de grains après frittage.

Chapitre 1

La microstructure d'UO₂ et son origine

1.1. Procédé de fabrication industriel du combustible UO₂	13
1.2. Frittage: densification et microstructure	14
<u>1.2.1 Structure de l'UO₂ et mécanismes de frittage</u>	<u>14</u>
<u>1.2.2 Densification.....</u>	<u>17</u>
<u>1.2.3 Grossissement granulaire</u>	<u>25</u>
1.3. Conclusion.....	31

Chapitre 1: la microstructure d'UO₂ et son origine

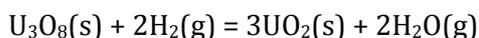
Le combustible UO₂ est fabriqué par frittage de poudres d'oxyde d'uranium enrichi. Les caractéristiques microstructurales des pastilles sont la conséquence de l'effet des différentes étapes de fabrication allant de la préparation des poudres jusqu'au traitement de frittage. En particulier, l'effet des caractéristiques des poudres (morphologie des particules, taux d'agrégation/agglomération, distribution granulométrique, surface spécifique...) ainsi que l'effet des conditions de frittage sur la microstructure finale constituent une partie importante de l'étude qui est développée dans cette thèse.

1.1. Procédé de fabrication industriel du combustible UO₂

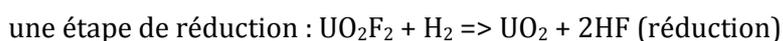
L'uranium naturel contenu dans les minerais est extrait et concentré par attaque acide (ou alcaline) et précipitation. Le précipité obtenu ou « yellow cake » qui contient environ 75 % d'uranium est ensuite converti en UF₄ puis en UF₆. **Comme l'enrichissement est réalisé à l'état gazeux (sous forme d'UF₆), seules les opérations situées en aval de cette étape d'enrichissement ont une influence sur la poudre de combustible obtenue** [1].

Le fluorure d'uranium est ensuite transformé en oxyde d'uranium à partir d'un procédé de conversion qui peut être réalisés **en voie humide** ou **en voie sèche**.

La voie humide regroupe plusieurs procédés dont les procédés ADU (diuranate d'ammonium) ou AUC (carbonate d'ammonium-uranyle). Après précipitation et filtration, le filtrat est ensuite calciné sous air en U₃O₈ puis réduits en UO₂ sous hydrogène, selon le bilan suivant :



La voie sèche, plus largement répandue pour des raisons de capacité de production, de gestion des effluents, de faibles risques de criticité et de coût, comprend deux étapes :



Les caractéristiques de la poudre dépendent du procédé de conversion. Ces caractéristiques sont présentées au chapitre 4 car elles constituent des données importantes pour la problématique de thèse.

La densité visée par la fabrication de pastilles industrielles est voisine de 95% (pour à la fois garantir une faible re-densification et accommoder le gonflement de la pastille sous irradiation en réacteur) or les poudres d'UO₂ frittées seules, peuvent atteindre des valeurs de densité supérieures à 98%. Pour atteindre la densité visée, des produits organiques se décomposant au frittage et laissant une porosité (porogènes) sont ajoutés à la poudre d'UO₂. L'incorporation de rebuts de fabrication sous la forme d'U₃O₈ conduit également à une diminution de la densité.

Si la coulabilité des poudres n'est pas assez élevée, pour assurer la cadence industrielle de remplissage des matrices de presse, une étape de granulation peut être ajoutée. Elle consiste à compacter les poudres, concasser les comprimés ainsi obtenus puis à « sphéroïdiser » les granulés par brassage. Un lubrifiant peut être ajouté à la poudre afin de faciliter l'étape de compaction. La pression nominale de compaction est généralement comprise entre 300 MPa et 500 MPa.

Après l'étape de pressage, les comprimés sont consolidés par frittage. Le frittage, en phase solide, est effectué dans l'industrie sous atmosphère réductrice avec un cycle de traitement thermique qui présente un palier à 1700°C-1750°C pendant quelques heures (en général 4h) pour une vitesse de montée en température allant de 2°C/min à 5°C/min. Ce traitement thermique permet aussi l'obtention d'un matériau à la stœchiométrie en fin de traitement.

Les pastilles sont ensuite rectifiées (car elles présentent un léger diabolisme après frittage) afin d'obtenir les dimensions spécifiées.

1.2. Frittage: densification et microstructure

Le frittage est une étape durant laquelle une redistribution de la matière s'opère de manière à diminuer l'énergie de surface du matériau.

1.2.1 Structure de l'UO₂ et mécanismes de frittage

Le dioxyde d'uranium stœchiométrique a une structure de type fluorine (CaF₂), correspondant à un empilement cubique à face centrée de cations U⁴⁺ dans lequel tous les sites interstitiels tétraédriques sont occupés par des anions O²⁻. Avant frittage, les poudres de départ présentent généralement une légère sur-stœchiométrie de l'ordre de 2,1. Dans la structure des oxydes sur-stœchiométriques UO_{2+x}, la position des ions uranium reste inchangée mais celle des anions supplémentaires est encore sujette à controverse [2].

Les coefficients de diffusion des défauts ponctuels influent sur la cinétique de frittage de l'UO₂. Par les termes *défauts ponctuels*, deux types de défauts sont considérés [3]:

- les défauts natifs : défauts ponctuels du cristal considéré comme pur, c'est le cas des lacunes ou des interstitiels,
- les défauts étrangers dus à des espèces chimiques différentes de celles qui constituent le cristal idéal : impuretés (présence dans le cristal involontaire) ou dopants (présence volontaire).

Un type de défaut peut avoir une incidence sur un autre, c'est le cas par exemple des dopants qui, en solution solide, modifient la nature et la concentration des défauts ponctuels. Le frittage peut donc être activé par les dopants en favorisant la diffusion de l'espèce la plus lente (création de lacunes ou d'interstitiels). Les défauts ponctuels auront alors une incidence non négligeable sur les mécanismes de frittage notamment en ce qui concerne la cinétique de croissance cristalline. *Dans le cadre de notre étude aucun dopant n'est utilisé.*

La densité relative initiale des comprimés est comprise entre 0,4 et 0,6 de la densité théorique. Lors du frittage, une grande partie de la densification s'effectue dans des conditions anisothermes, lors de la vitesse de montée en température. L'évolution de la densification de comprimés d'UO₂ frittés sous atmosphère d'hydrogène pur a montré que la formation des ponts ou cous de frittage débute aux alentours de 600°C et que la fermeture de la porosité commence aux alentours de 1500°C [4]. En fait, la fermeture plus ou moins rapide de la porosité dépend directement de la réactivité de la poudre et de la structure de l'empilement.

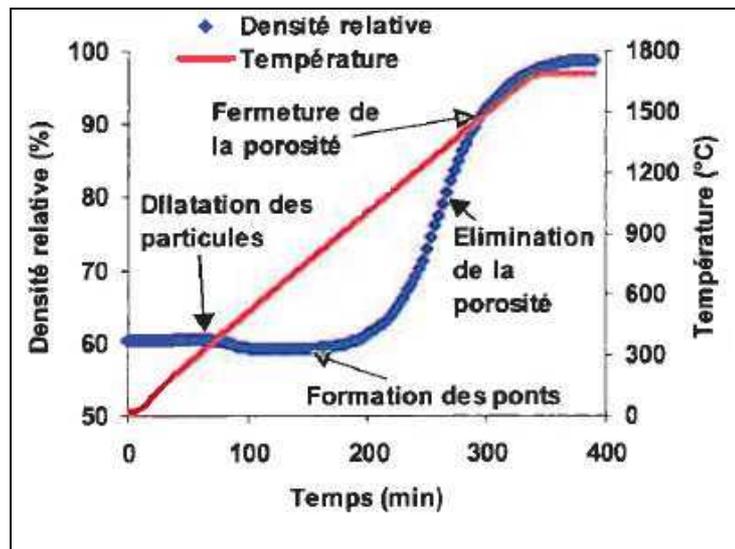


Figure 1 : évolution de la densité relative d'un comprimé d' UO_2 lors d'un frittage sous hydrogène sec réalisé avec une vitesse de montée en température de $300^\circ C/h$

Il est généralement admis que la formation des ponts ou cous de frittage s'effectue par des mécanismes de transport de matière tels que la diffusion en phase gazeuse (ou processus d'évaporation-condensation) ou la diffusion superficielle (cas de UO_2). Ces mécanismes de formations des cous ne sont pas densifiants, c'est-à-dire ne contribuent pas à la densification [5].

En revanche, la fermeture de la porosité ouverte puis l'élimination de la porosité fermée est fonction de mécanismes densifiants : la diffusion aux joints de grains. Il est généralement admis que le grossissement granulaire est négligeable tant que la porosité ouverte n'est pas fermée [6].

La diffusion en volume est plus lente que la diffusion aux joints de grains (Tableau 1 et Tableau 2) ce qui explique que la porosité intragranulaire s'élimine difficilement, limitant voire bloquant ainsi la densification. Pour ces deux mécanismes de transport de matière, les coefficients de diffusion sont fonction de la sur-stœchiométrie du fait de la modification de la concentration en lacunes d'uranium et en interstitiels d'oxygène. Plus l'écart à la stœchiométrie augmente, plus la diffusion en volume contribue au processus de frittage [4]. De plus, la variation de la valeur d'énergie d'activation en fonction de l'écart à la stœchiométrie est marquée pour la diffusion en volume tandis que, pour la diffusion aux joints de grains, cette variation n'est pas significative. La publication de J. Lechelle [7] détaille la méthode de calcul des différents coefficients.

Tableau 1 : coefficients de diffusion en volume de l'uranium dans UO_{2+x} [8]

	$x = 0$	$0,01 < x < 0,2$
D	$D_0 \exp(-Q/RT)$	$D_0 \cdot x^2 \cdot \exp(-Q/RT)$
D_0 (cm ² /s)	0,19	1,33
Q (kJ/mol)	544	368

Tableau 2 : coefficients de diffusion aux joints de grains de l'uranium dans UO_{2+x} (l'épaisseur du joint de grains est prise en compte dans la détermination de D_0)

Diffusion aux joints de grains [8] [9]		
	$x = 0$ [9]	$0,05 < x < 0,2$ [8]
D	$D_0 \exp(-Q/RT)$	$D_0 \cdot x \cdot \exp(-Q/RT)$
D_0 (cm ² /s)	0,0138	7,5
Q (kJ/mol)	377	238

Les valeurs reportées dans le Tableau 2 sur les coefficients de diffusion aux joints de grains sont sujettes à controverses [9]. Quant aux coefficients de diffusion en surface de l' UO_2 , ils ne sont pas connus car difficiles à déterminer. L'espèce en équilibre au dessus de l'oxyde d'uranium est UO_3 et elle est d'autant plus abondante que l'écart à la stœchiométrie est élevé [4].

Des progrès en matière de modélisation numérique ont permis de mieux connaître les interactions entre les différents mécanismes de transport de matière intervenant au cours du frittage. Par exemple, Wakai et al [10] ont développé des modèles de simulation numérique avec lesquels ils étudient l'interaction entre le grossissement des cous de frittage et la croissance des particules en considérant des joints de grains courbes et en supposant que le mécanisme de diffusion en surface est le seul mécanisme opérationnel pour le grossissement des cous de frittage. Pan et al. [11] ont développé un modèle pour intégrer tous les mécanismes de transport de matière possibles en prenant en compte plusieurs distributions granulométriques de la poudre initiale. Nous y reviendrons plus en détails au paragraphe 2-2-1 (page 44) où nous verrons plus amplement l'effet des caractéristiques géométriques de la poudre sur la densification.

1.2.2 Densification

1.2.2.1. Cinétique de densification et détermination de l'énergie d'activation (MasterSintering Curve)

Les premiers modèles développés pour suivre la densification prenaient en compte chaque stade (formation des cous de frittage, fermeture de la porosité ouverte puis élimination de la porosité fermée) de manière différenciée. Hansen et al. [5] ont proposé un modèle généralisé, le « master sintering curve », avec une seule équation (équation 1) permettant de décrire la densification du début à la fin. Cette équation de vitesse de densification prend en compte d'un côté les paramètres de la microstructure et de l'autre les paramètres temps/température de frittage (équation 1). Les deux types de paramètres sont ensuite reliés les uns aux autres de manière expérimentale :

$$-\frac{dL}{Ldt} = \frac{\gamma\Omega}{kT} \left(\frac{\Gamma_v D_v}{d^3} + \frac{\Gamma_b \delta D_b}{d^4} \right) \quad (1)$$

Où γ est l'énergie de surface, Ω le volume atomique, k la constante de Boltzmann, d la taille de grains moyenne, D_v et D_b respectivement les coefficients de diffusion en volume et aux joints de grains et δ la largeur du joint de grains. Γ relie la vitesse de retrait instantanée au coefficient de diffusion et aux paramètres matériau dont la taille de grains moyenne. Les valeurs de Γ qui ont été déterminées de manière expérimentale sont fonction de la densité et sont généralement indépendantes des conditions de traitement thermique, à moins qu'une diffusion en surface ou un grossissement granulaire exagéré apparaissent [12].

Pour un retrait isotrope, la vitesse de retrait linéaire est convertie en vitesse de densification par la relation suivante :

$$\frac{d\rho}{dt} = -\frac{3dL}{Ldt} \quad (2)$$

Où ρ est la densité relative.

De plus, si un mécanisme de diffusion est prépondérant durant le frittage, Su et al. [12] ont simplifié le modèle afin d'en déduire la vitesse de densification instantanée. L'équation alors obtenue est donnée par :

$$\frac{d\rho}{3\rho dt} = \frac{\gamma\Omega(\Gamma(\rho))D_0}{kT(d(\rho))^\alpha} e^{-Q/RT} \quad (3)$$

Où Q est l'énergie d'activation apparente, R la constante des gaz parfaits et D_0 le coefficient de diffusion du mécanisme prépondérant. L'exposant n dépend du mécanisme contrôlant la densification : $\alpha = 3$ pour la diffusion en volume et $\alpha = 4$ pour la diffusion aux joints de grains [8] [9]. Dans l'équation (3), on suppose que les paramètres d et Γ sont uniquement fonction de la densité.

L'équation (3) a été simplifiée par [14]:

$$\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt} = \frac{f(\rho)}{d^\alpha} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (4)$$

En passant à l'expression logarithmique, l'équation (4) devient :

$$\ln(T\dot{T} \frac{d\rho}{dT}) = -\frac{Q}{RT} - \alpha \ln d + \ln f(\rho) \quad \text{(4 bis)}$$

Le tracé de $\ln(T\dot{T} \frac{d\rho}{dT})$ en fonction de $1/T$ permet d'évaluer l'énergie d'activation Q pour une valeur de ρ choisie si on suppose que d ne dépend que de ρ , à partir d'expériences à plusieurs vitesses de montée en température \dot{T}

1.2.2.2. Effet des caractéristiques géométriques de la poudre sur la densification

Outre l'atmosphère de frittage qui modifie la diffusion des espèces dans le solide, la redistribution des particules qui s'opère durant le frittage est fonction des caractéristiques de la poudre initiale et de l'empilement granulaire induit par l'étape de compaction. Durant cette étape de compaction, les agglomérats – liés par des liaisons faibles – sont fragmentés, tandis que les agrégats – liés par des ponts solides – se fragmentent peu voire pas. Ces réarrangements vont donner lieu à une configuration de la porosité qui facilitera plus ou moins les deux processus clés qui ont lieu lors du frittage : la densification et le grossissement granulaire.

1.2.2.2.1. Rôle des agrégats/agglomérats

Le comprimé ne conserve pas ou peu la mémoire des agglomérats, en revanche il conserve celle des agrégats. Ainsi, le taux d'agrégation influe sur la taille et la répartition de la porosité. L'évolution de la densité du comprimé en fonction du taux d'agrégation n'est pas monotone ; il existe des formes de particules pour lesquelles la densité commence par augmenter avec le taux d'agrégation puis elle diminue [15].

Pour des poudres très agrégées comme les poudres d'UO₂, les agrégats peuvent être arrangés de façon très dense conduisant à l'obtention d'une forte densité du comprimé après compaction avec une distribution en taille de pores très étalée. C'est ainsi que plusieurs auteurs [13] [16] préfèrent utiliser le paramètre : rapport taille de pores / taille de particules.

Dans le cas d'agrégats dispersés dans une « matrice », selon Lance et al [13], qui ont suivi l'évolution de la densification de poudres d'alumine en fonction de l'état d'agrégation de la poudre, la densité des comprimés n'aurait aucune incidence sur la vitesse de densification en tout début de frittage si le rapport de taille des pores initiale et de taille des particules est le même. Lorsque la fraction d'agrégats augmente, la vitesse de densification diminue, ce qui est en accord avec les résultats de Dynys et al.[17].

Liu et al. [16] ont également suivi l'évolution de la densification en fonction du taux d'agrégation sur des poudres de zircone. Il en ressort que les poudres dont les taux d'agrégation sont les plus faibles ont généralement une vitesse de retrait plus faible que celle des poudres plus agglomérées. Cette différence de comportement peut s'expliquer par une densification différentielle entre les agrégats et la matrice de particules qui peut conduire à une réouverture des pores sous forme de fissures aux interfaces [18] [19] [20]. En effet, en début de frittage, il y a réarrangement dans les zones adjacentes aux agrégats, puis une fois la matrice densifiée, le réarrangement ne pouvant plus avoir lieu, il y a une création de contraintes qui peut aboutir à la formation de défauts (cavités, fissures) [17].

D'après Liu et al. [16] ce sont les poudres les moins agrégées/agglomérées qui atteignent les valeurs de densité maximales les plus élevées. Et selon Lange [21] cette densité maximale

correspond à la transition entre la cinétique de densification et celle de grossissement granulaire des poudres.

Les pores situés à l'intérieur des agrégats grossissent du fait de la densification locale des particules situées à l'intérieur des agrégats (Figure 2) ce qui peut aller jusqu'à une redistribution du volume poreux sans retrait.

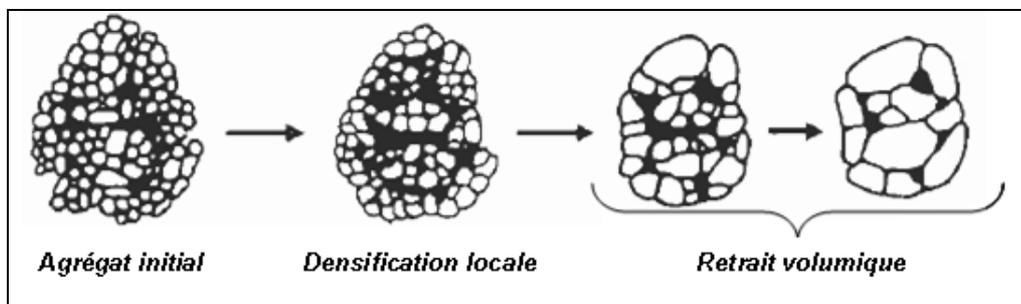


Figure 2: représentation schématique du frittage d'un agrégat

Néanmoins, d'après Lim et al. [20], des pores inter-agrégats peuvent apparaître au cours du frittage alors que la poudre initiale était exempte d'agréats, du fait de la densification locale entre certaines particules ayant des nombres de coordination différents car n'ayant pas toutes la même taille.

Une poudre peu agglomérée associée à un faible rapport taille de pores / taille de grains après consolidation assurerait une meilleure frittabilité [16]. Pour des poudres submicroniques d'alumine, Sato et al. [22] ont montré qu'un prétraitement (50h à 820 ou 920°C) avant de fritter le compact (palier à 1600°C) permettait de retarder le début du grossissement granulaire anormal généralement observé pour de telles poudres. Ce prétraitement a pour effet de créer une microstructure plus uniforme en termes d'arrangement de particules, avant que ne débute la densification.

1.2.2.2. Rôle de la distribution en taille de particules

He et al. [23] ont étudié expérimentalement, sur des poudres d'alumine très pures (99,9% Al_2O_3) l'effet de la taille des particules sur la cinétique de frittage à partir de calculs d'énergie d'activation. Selon eux, pour les poudres fines (0,9 μm) c'est la diffusion en surface qui est la plus appropriée pour décrire le processus de densification, tandis que pour les poudres à grains plus gros (7 μm) c'est le mécanisme de diffusion aux joints de grains. Toutefois, même si les valeurs d'énergie d'activation qu'ils ont obtenues concordent avec certains résultats de la littérature, des simulations ultérieures [24] [25] ont montré qu'une taille de particule de poudre, sans préciser la distribution granulométrique ni l'agencement des particules, ne suffit pas à déterminer l'effet de l'empilement granulaire sur les cinétiques de frittage.

Wonisch et al. [24] ont étudié en 2009, par une méthode aux éléments discrets, l'effet de différentes distributions granulométriques de particules. Le dernier stade de frittage – élimination de la porosité ouverte – n'est pas pris en compte car l'une des limitations du modèle de simulation réside dans l'hypothèse selon laquelle les proches contacts n'interagissent pas. Le modèle considère N (~10000) particules sphériques à partir desquelles des comprimés sont générés avec une densité voisine de 0,6. Ce modèle permet une approche locale car il considère chaque particule de manière individuelle et ces particules interagissent entre elles via des forces

mécaniques. Toutes les simulations de frittage sont effectuées sur un volume élémentaire représentatif avec des conditions aux limites de contraintes périodiques. La loi utilisée pour simuler le frittage en phase solide est basée sur l'hypothèse selon laquelle la diffusion aux joints de grains est le mécanisme de transport dominant. Trois types de distributions granulométriques de poudre sont considérés : normale, log-normale et bimodale (Figure 3a).

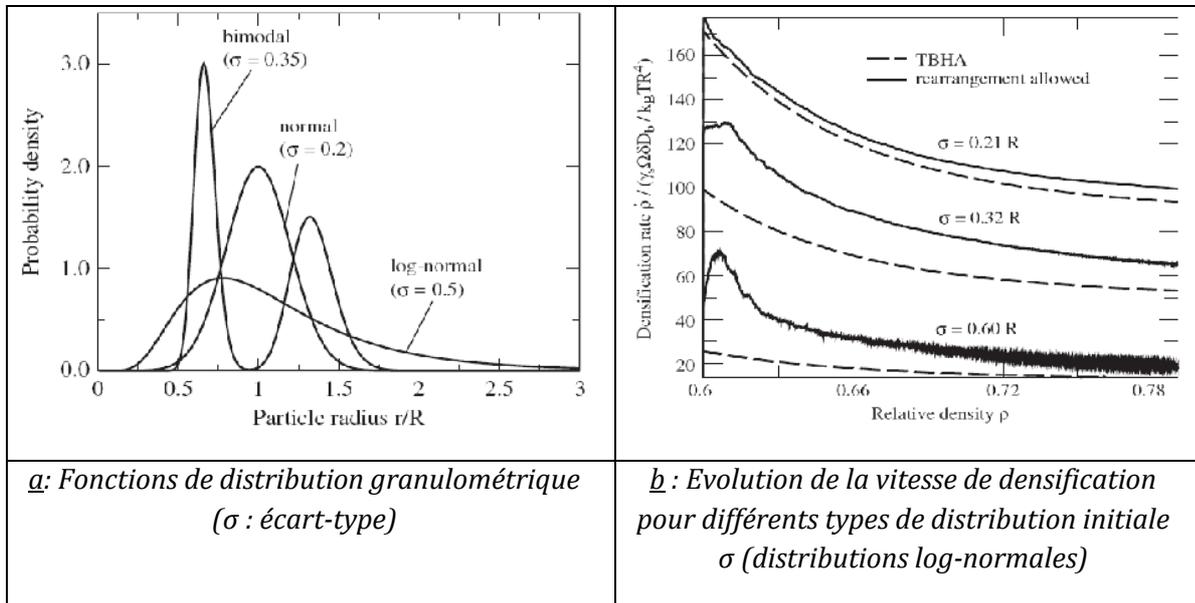


Figure 3 : modèle de Wonisch et al. [24] : (a) distributions granulométriques initiales et (b) vitesses de densification associées

Plusieurs résultats importants ressortent de la simulation de Wonisch et al [24], corroborés par les résultats expérimentaux [25] sur de la poudre d'alumine commerciale très pure (99,9% Al_2O_3) avec une taille moyenne de particules d'environ 150 nm:

- la polydispersité favorise le réarrangement entre particules dans l'empilement initial induit par l'étape de compaction car les petites particules, contrairement aux plus grosses se réarrangent très vite remplissant les vides,
- pour les 3 granulométries (Figure 3a) : plus la plage de distribution des particules est large, plus la vitesse de densification diminue de façon significative. L'évolution de la vitesse de densification a été étudiée de 2 façons différentes (Figure 3b) :
 - lorsque la simulation permet un réarrangement entre particules,
 - lorsque la simulation ne permet pas de réarrangement entre particules (approximation de Taylor-Bishop-Hill : THBA).

La diminution du taux de densification, malgré le réarrangement des particules qui est encore plus notable pour certaines configurations (par exemple bimodale), est directement la conséquence de la structure initiale du compact. Puisqu'à l'intérieur de celui-ci, il y a une légère diminution du nombre de coordination et une plus grande surface moyenne de contact lorsque la plage de distribution granulométrique augmente.

Par ailleurs, un résultat intéressant établi par Pan et al [26] est que la vitesse de retrait n'est pas fortement affectée lorsque l'on considère des particules de tailles différentes tant que cette

différence est inférieure à 2. Cet effet de la taille des particules sur le frittage en phase solide a également été investigué par Ch'ng et al [27] dans la continuité des travaux de Pan et al [26]. Quatre modèles prenant en compte la taille mais aussi l'arrangement des particules ont été considérés (Figure 4).

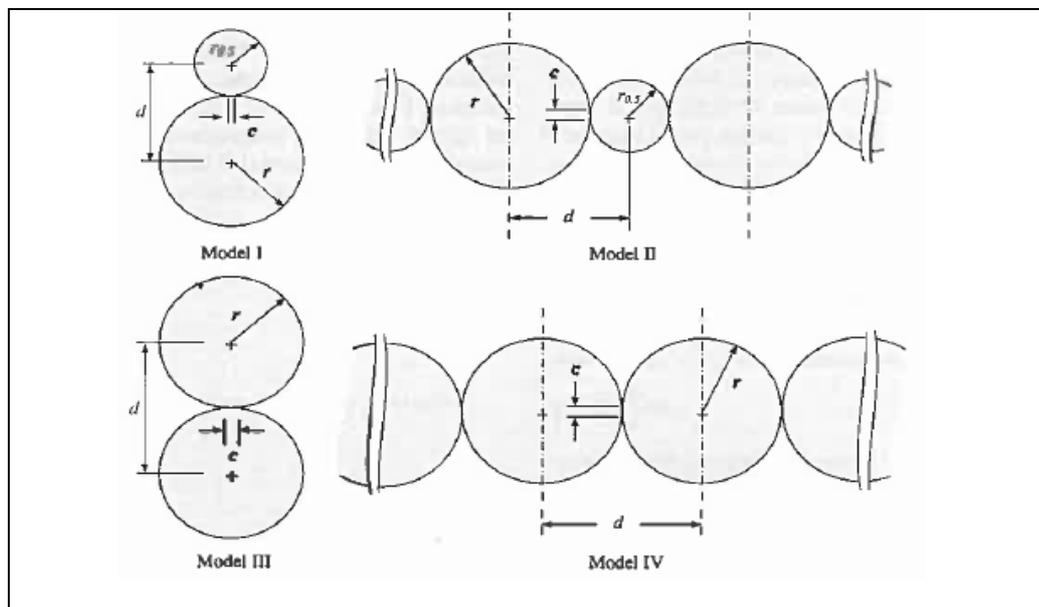


Figure 4 : les 4 modèles utilisés dans la simulation de Ch'ng et al [27] :

(I : deux particules de taille différente ; II : arrangement périodique alternant grosses et petites particules ; III : deux particules de même taille ; IV : arrangement périodique de particules de même taille

Dans le cas de particules identiques, l'augmentation de la diffusion en surface conduit à une croissance plus rapide des ponts de frittage mais le rapprochement entre centres de particules est plus lent. Ce résultat est en accord avec un concept depuis longtemps établi selon lequel la diffusion en surface retarde la densification [27].

Un résultat notable de la simulation de Ch'ng et al [27] est qu'une diffusion en surface plus rapide peut augmenter la résistance temporaire à la coalescence de petites particules. Ceci est une conclusion significative car dans la mise en forme des céramiques, il a longtemps été admis que la diffusion en surface retardait la densification et que par conséquent, il faut éviter celle-ci pour obtenir de fortes densités. Et comme la diffusion en surface est souvent le mécanisme prépondérant aux faibles températures de frittage, cela a conduit à l'idée selon laquelle il faut utiliser un cycle de frittage le plus rapide possible (montée en température rapide mais compatible avec la résistance au choc thermique du compact) pour obtenir de fortes densités. Beaucoup de tentatives pour fritter des poudres nanométriques à partir de cycles rapides ont alors été menées, mais le résultat a souvent été infructueux en termes de densités obtenues et le résultat de cette simulation peut être une tentative d'explications de tels résultats expérimentaux.

Dans la littérature, il y a très peu de résultats expérimentaux qui font le lien entre la distribution en taille des particules de poudre et le comportement au frittage. L'essentiel des études reportées dans ce cadre correspond à des études de simulation numérique. Ces derniers démontrent que les cinétiques de frittage sont très sensibles à la distribution granulométrique en termes de tailles mais aussi à la façon dont les particules sont interconnectées (structure de l'empilement). La connaissance actuelle sur les mécanismes de frittage repose largement sur

des modèles très (trop) simples dont la pertinence pour les appliquer à l'établissement de la microstructure lors du frittage de poudres réelles n'est pas toujours avérée.

1.2.2.3. Rôle de la configuration de la porosité

A la fin de la densification, la microstructure comprend des pores intergranulaires et intragranulaires. Chaque pore est caractérisé par un volume, une forme et un nombre de coordination N (nombre de particules qui délimitent le pore). Selon la valeur de ces paramètres le grossissement granulaire sera plus ou moins favorisé car la migration des joints de grains sera plus ou moins ralentie par les pores. D'après Lange [37], le nombre de coordination détermine la courbure de la surface du pore. Pour un même angle dièdre et un même volume, un pore avec un fort nombre de coordination a des surfaces convexes tandis qu'un pore avec un faible nombre de coordination a des surfaces concaves (Figure 5). Il existe un nombre de coordination critique N_c au-delà duquel on passe de surfaces concaves à convexes :

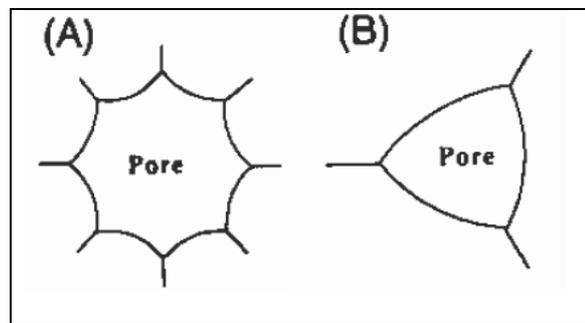


Figure 5 [11]: (A) : configuration de pore thermodynamiquement stable ($N > N_c$) ; (B) : configuration de pore thermodynamiquement instable ($N < N_c$)

Kingery et François [38] ont été les premiers à établir que seuls les pores dont la configuration est thermodynamiquement instable (**Figure 5 (B)**) peuvent disparaître lors du stade final de frittage parce que la contraction du pore nécessite la diffusion de matière du joint de grains vers la surface du pore. Ce processus de diffusion est régi par la différence de potentiels chimiques au niveau du joint de grains et du pore. Le signe de la différence de potentiel chimique dépendant de la courbure de la surface du pore, la matière diffuse vers la surface du pore seulement lorsque $N < N_c$. Dans la configuration où $N > N_c$ (**Figure 5 (A)**), les pores sont thermodynamiquement stables et ont tendance à grossir.

Pour ce qui est de la **taille** des pores, plus ils sont gros et plus ils sont difficiles à éliminer pour deux raisons principales [39] :

- leur taille demande un flux de matière plus élevé pour que les pores soient résorbés,
- un gros pore a une valeur de N_c élevée et peut être stable thermodynamiquement.

Des modèles numériques ont été développés afin d'estimer le temps nécessaire à l'élimination des pores en fonction de leur taille. Dans ces modèles, les pores sont représentés sous forme de sphères (Zhao et al. [40]) ou de cylindre (Coble [41]) situés au sommet de 4 grains. Les hypothèses clés faites dans ces modèles sont que le retrait des pores est contrôlé par un mécanisme de diffusion en volume et que la taille de grains est fixée à la valeur limite prise comme étant égale à 0.68 fois celle du pore.

Même si le modèle de Coble ^[41] et ses développements donnent des corrélations relativement bonnes avec les résultats expérimentaux (obtenus sur des poudres d'alumine), il ne prend pas en compte la variation de la taille de grains car cela entraînerait une augmentation correspondante de l'espacement entre les pores. Ces modèles sont donc remis en question par des auteurs tels que Slamovich et al. ^[42], Chen et al. ^[43] qui considèrent que les paramètres taille de grains et espacement des pores doivent être pris en compte afin de donner une description quantitative de la microstructure. Pour appuyer cela, les observations expérimentales qu'ils ont effectuées, notamment de microstructures au MEB, ont montré que lorsque les grains grossissent lors du dernier stade de frittage, la taille des pores reste approximativement constante. Cependant, il faut noter que le modèle de Chen et al ^[43] (simulation bidimensionnel de Monte Carlo) est restrictif dans la mesure où, même si l'évolution de la microstructure observée par simulation est proche de celle réelle, la simulation s'adresse uniquement au cas où les pores sont plus petits que les grains les entourant.

Le modèle de Slamovich et al. ^[42] prend en compte un matériau polycristallin contenant des pores identiques isolés et des grains dont la taille est variable. La corrélation qualitative entre l'expression analytique donnée par le modèle et les résultats expérimentaux de la vitesse de densification montre que le modèle reflète bien les phénomènes physiques impliqués lors du stade final de frittage. Par exemple, la diminution de la vitesse de densification, prémisse du grossissement granulaire, est due en partie à l'augmentation de l'espacement des pores lors de la densification qui conduit à une distance de diffusion plus élevée pour le transport de matière.

D'après Burton et al. ^[44], pour l' UO_2 , la résorption des pores situés aux joints de grains pour des intervalles de températures compris entre 1350 et 1700°C est contrôlée par la diffusion aux joints de grains.

1.2.2.3. Effet des paramètres procédés sur la densification : atmosphère de frittage et vitesse de montée en température

Suivant l'atmosphère de frittage considérée (réductrice ou oxydante), le rapport O/U de la poudre ne va pas varier de la même manière (Figure 6). Il en va de même pour les coefficients de diffusion.

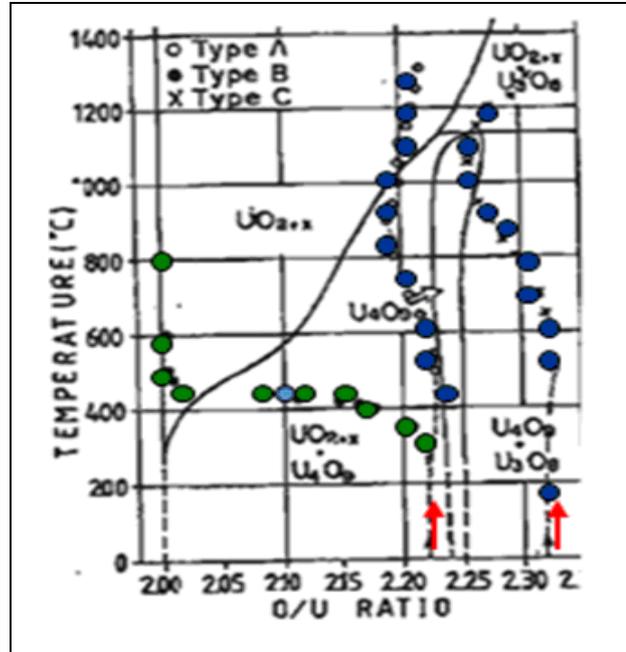


Figure 6 : évolution du rapport O/U durant un frittage: sous H_2 (cercles en vert sur le diagramme), sous CO_2 (cercles en bleu sur le diagramme) [30]

Sous atmosphère réductrice, des études effectuées sur le frittage de poudres d' UO_2 [28] [29] [30] ont montré que la densité finale du fritté (ρ) est très sensible au taux d'humidification de l'hydrogène - $P(H_2)/(PH_2O)$ - mais aussi à la vitesse de montée en température. Les résultats sont repris dans le Tableau 3 pour trois poudres d' UO_2 différentes: deux poudres voie humide (VH) et une poudre voie sèche (VS).

Tableau 3 : évolution de la masse volumique ρ_f de 3 poudres d'UO₂ en fonction du rapport P(H₂)/(PH₂O) et de la vitesse de montée en température [30]

	ρ_0 (g/cm ³)	H ₂ « sec »		H ₂ + 1,7% H ₂ O		0,95Ar+0,05H ₂ +1,7% H ₂ O	
		P(H ₂)/(PH ₂ O) # 10 ⁴		P(H ₂)/(PH ₂ O) # 60		P(H ₂)/(PH ₂ O) # 3	
		ρ_f (400K/h)	ρ_f (100K/h)	ρ_f (400K/h)	ρ_f (100K/h)	ρ_f (400K/h)	ρ_f (100K/h)
VH (AUC)	5,78	10,31	10,30	10,28	10,23	10,33	10,28
	6,15	10,37	10,34	10,24	10,2	10,37	10,32
VH (TU2)	5,82	10,32	10,33	10,36	10,36	10,30	10,28
	6,19	10,39	10,44	10,42	10,42	10,33	10,32
(VS)	5,84	10,4	10,39	10,48	10,48	10,47	10,46
	6,18	10,38	10,41	10,47	10,48	10,48	10,45

Les différences entre les poudres – leur procédé de synthèse – semblent conduire à des écarts de frittabilité d'autant plus élevés que le taux d'humidité est élevé.

Sous atmosphère oxydante, les valeurs de densité atteintes sont plus élevées qu'en milieu réducteur pour des températures de palier moins élevées (~ 1400°C au lieu de ~ 1700°C pour un frittage sous H₂) car les cinétiques de densification qui sont gouvernées par les coefficients de diffusion de l'Uranium dans UO_{2+x} augmentent sous atmosphère oxydante (diffusion de l'espèce la plus lente U⁴⁺ davantage favorisée). Toutefois, la fermeture rapide de la porosité peut conduire au piégeage de gaz présentant une faible solubilité. La réduction du volume des pores s'accompagne alors d'une augmentation de pression du gaz occlus. Ce phénomène peut entraîner un gonflement des pastilles donc une dé-densification du matériau (phénomène de « solarisation ») [31].

1.2.3 Grossissement granulaire

1.2.3.1. Cinétique de grossissement granulaire

L'expression généralisée de la cinétique de grossissement granulaire est [32]:

$$d^n(t) - d_0^n = K(T) * t \quad (5)$$

Où $K(T) = \frac{K_0}{T} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$, d_0 est la taille de particule moyenne initiale, $d(t)$ la taille de particule moyenne de l'échantillon après un temps t de frittage à une température T , K_0 une constante, Q l'énergie d'activation du mécanisme contrôlant le mouvement des joints de grains.

L'exposant n est fonction du mécanisme prépondérant de migration des pores. Bourgeois et al. [33], aux termes d'une analyse des résultats d'études antérieures reportés dans le **Tableau 4**, ont montré que c'est le mécanisme de diffusion superficielle qui est prépondérant contrairement à

la plupart des auteurs qui avaient considéré jusque là le mécanisme d'évaporation-condensation (Nichols, Singh, Soliman et al ...).

Tableau 4 : paramètres du grossissement granulaire de l'UO₂ selon différents auteurs (d'après Bourgeois et al. [33])

Auteurs	Années	n	k ₀ (μm ⁿ /h)	Q (kJ/mol)	T (°C)
MACEWAN	1962	2	-	364	1550-2440
Lyons et al.	1963	3	Exp(5,096+5,923.10 ⁻⁵ Q)	260-266	1400-2400
MACEWAN et al.	1965	2,5	-	456	1550-2440
AMATO et al.	1966	3	2,83 10 ¹⁹	633	1450-1630
NICHOLS	1966	3	-	518	1550-2440
AINSCOUGH et al.	1973	-	-	-	-
SINGH	1977	3	5,210 ¹⁴	503	1800-2100
CR DMG N°12/81	1981	3	5,3610 ²⁰	701	1650-1750
SOLIMAN et al.	1984	4	5,510 ¹⁴	450	1600-1900
GLODEANU	1987	4	1,710 ¹⁵	467	1600-1800
KOGAI	1989	4	3,7910 ¹⁸	594	1800-2000

La disparité des exposants n et des valeurs d'énergie d'activation du grossissement granulaire dans le Tableau 4 est remarquable. Ces valeurs varient du simple au double (364-700 kJ/mol). Or l'ensemble des expérimentations menées par les différents auteurs suppose un frittage effectué sous atmosphère réductrice et une poudre d'UO₂ suffisamment « pure » pour négliger l'effet d'éventuelles impuretés sur les mécanismes de frittage [30]. Outre la configuration pore-joints de grains considérée, une telle disparité peut être expliquée par la manière de quantifier la taille des particules (les particules de poudres d'UO₂ sont de forme complexe car non convexe, cf. chapitre 4) et les conditions de frittage. Pour favoriser le grossissement granulaire de l'UO₂, il faut donc non seulement maîtriser la structure de l'empilement des particules mais aussi le cycle de frittage (atmosphère, vitesse de montée en température et temps de palier).

1.2.3.2. Effet des caractéristiques géométriques de la poudre

II-3-2-1 Rôle de la distribution granulométrique des particules

Pour les particules de tailles différentes, c'est toujours la plus grosse particule qui grossit aux dépens de la plus petite, même si dans certains cas très particuliers, la petite particule peut transitoirement grossir (Figure 7).

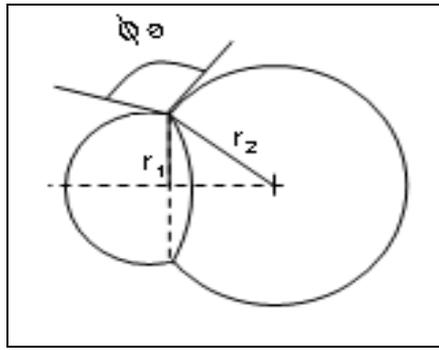


Figure 7 : configuration entre 2 particules favorable au grossissement granulaire

La migration des joints de grains peut être ralentie par la porosité dont la configuration est fonction de la structure initiale de l'empilement des particules du comprimé, en particulier du taux d'agrégation/agglomération.

L'ajout de germes sous forme de grosses particules à la poudre modifie la distribution en taille des particules du comprimé et peut également promouvoir le grossissement granulaire (Figure 8) en fonction de la teneur des ajouts mais aussi de la pression partielle d'oxygène et de l'atmosphère de frittage [34] [35]. Pour ce qui est de l'ajout de germes dans la poudre d' UO_2 , il a été établi que leur taille doit être au moins 10 fois supérieure à celle des particules d' UO_2 [2] [36] pour favoriser du grossissement granulaire. Ce sont généralement des germes d' UO_2 ou d' U_3O_8 - idéalement : monocristallins, sphériques et uniformément répartis dans la poudre - qui sont utilisés pour d'une part éviter les phénomènes de « démixtion » lors de la mise en forme et d'autre part obtenir une microstructure finale plus homogène.

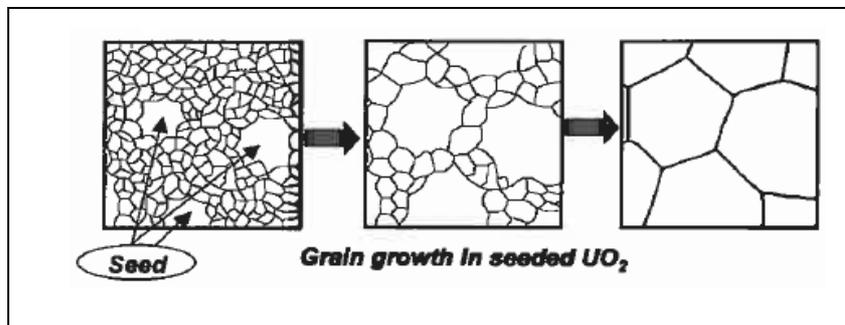


Figure 8 : Représentation schématique du grossissement granulaire lors du frittage dans un UO_2 ensemencé par des germes (grosses particules) [36]

II-3-2-2 Interactions pores/joints de grains et cartes de frittage

A la fin de la densification de comprimés d'UO₂ sous atmosphère réductrice, la majorité des pores qui subsistent sont intergranulaires, sur les joints de grains même aux plus hautes températures où le grossissement granulaire est marqué (Figure 9).

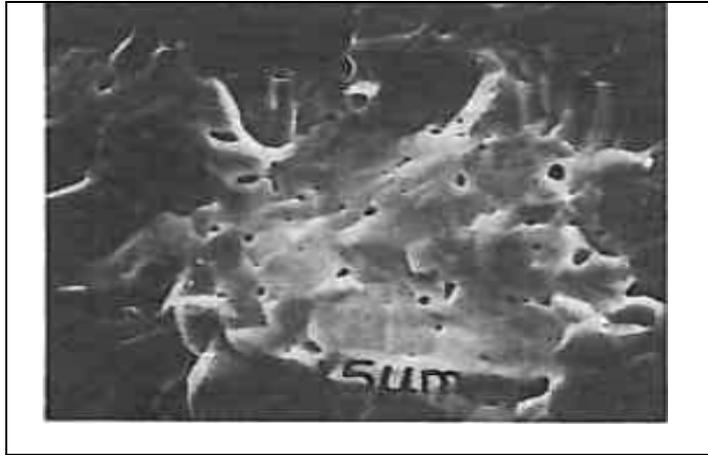


Figure 9 : fractographie d'une pastille d'UO₂ en fin de densification [44]

Généralement deux types d'interactions pores/joints de grains sont considérés [45] :

- **séparation pore/joint** : lorsque la vitesse du pore (V_p) est plus élevée que celle du joint de grain (V_j). En termes de force F et de mobilité M , cela se traduit par : $V_p [= F_p * M_p] < V_j = [(F_j - N * F_p) * M_j]$ où N est le nombre de pores par unité d'aire de joint de grains. Dans le cas de la séparation pore/joint de grains, la forme du pore va évoluer (Figure 10).

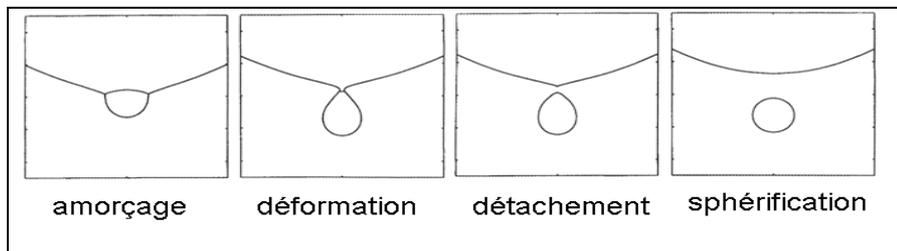


Figure 10 : Illustration de la modification de la morphologie d'un pore intergranulaire durant son détachement du joint de grains

- pas de **séparation pore/joint** : lorsque $V_j = V_p$. Dans ce cas de figure:
 - Soit c'est le **pore qui contrôle** la migration ($NM_j \gg M_p$), les pores imposent alors leur vitesse de déplacement et peuvent même être en mesure d'interrompre le mouvement du joint de grains (épinglement de Zener [46])
 - Soit c'est le **joint de grains qui impose sa vitesse** où ($NM_b \ll M_p$)

Les pores intergranulaires ont une forme lenticulaire et ils sont susceptibles de grossir par coalescence lorsqu'ils migrent avec les joints de grains. La mobilité du pore est fonction de la taille de celui-ci : plus le pore est gros et plus sa mobilité est faible. Svoboda et al. [47] ont étudié par simulation numérique le retard à la migration d'un joint de grains dû à un pore en prenant

en compte des configurations de pores 2D et 3D. Pour les pores 3D, ceux à faible mobilité se détachent du joint de grains tandis que ceux à forte mobilité suivent le joint de grains dans sa migration. Les pores 2D, ne montrent aucune tendance vers la séparation, ils peuvent donc considérablement ralentir le taux de grossissement granulaire s'ils ont une faible mobilité.

Brook ^[45] a mis au point une représentation des interactions pore/grain lors de la croissance de grains et des phénomènes observés sous la forme de diagrammes taille de pores / taille de grains appelés cartes de frittage (Figure 11). Ces cartes dépendent du mécanisme prépondérant de transport de matière qui assure le déplacement des pores.

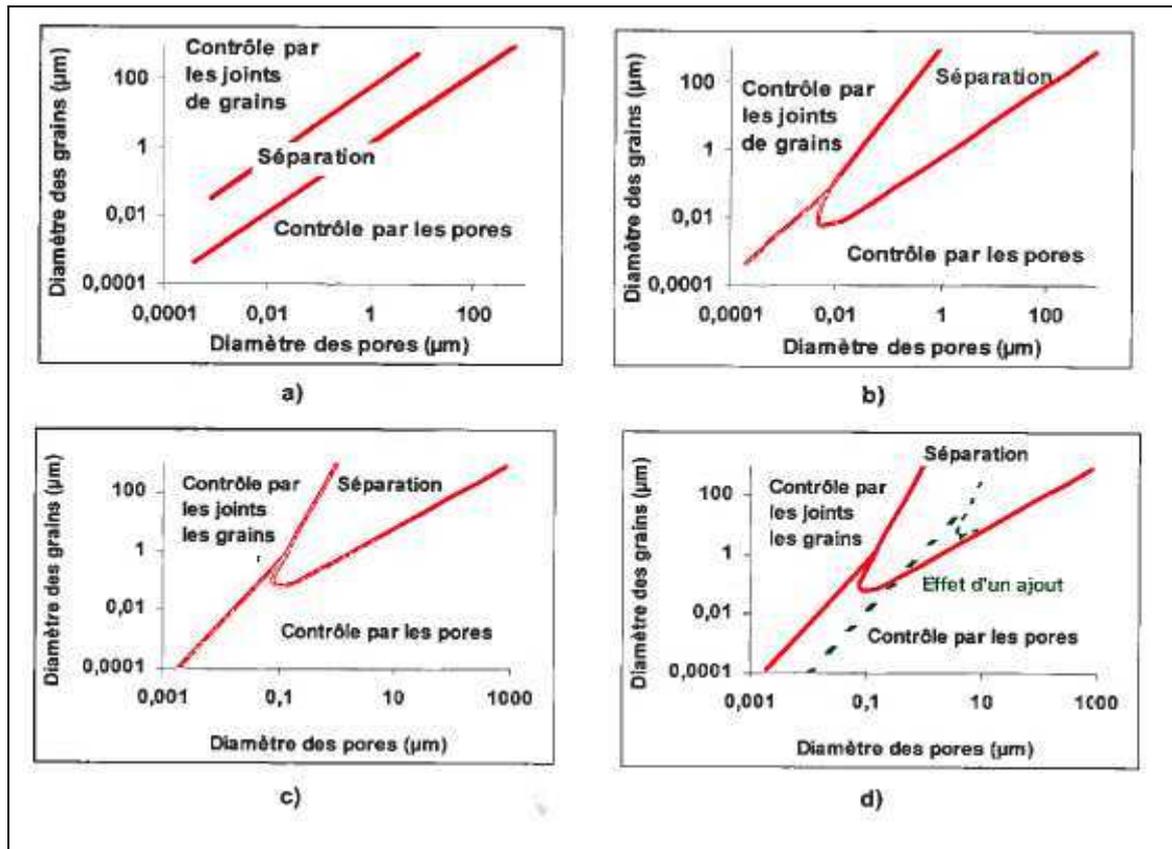


Figure 11 : cartes de frittage d'une céramique pour différents mécanismes de transport de matière a) évaporation-condensation, b) diffusion en volume, c) diffusion superficielle, d) diffusion superficielle en présence d'ajouts ou d'impuretés

Ces cartes sont des guides qui ne prennent pas en compte l'effet de la distribution en taille des pores ni des grains. La complexité des phénomènes dans les situations réelles les limitent à une utilisation qualitative. Des cartes de frittage analogues à celles de la **Figure 11** spécifiques au matériau UO_2 ne sont pas reportées dans la littérature.

1.2.3.3. Effet des paramètres « procédé » sur le grossissement granulaire : atmosphère de frittage et vitesse de montée en température

Sous atmosphère oxydante, l'augmentation des coefficients de diffusion conduit à une fermeture très rapide des pores qui sont alors moins enclins à freiner la migration des joints de grains. La configuration « séparation pores/joint de grains » est alors favorisée (paragraphe ci-dessus), donc le grossissement granulaire également. Les résultats de divers auteurs qui se sont intéressés au frittage de l' UO_2 sous atmosphère oxydante montrent que plusieurs types de microstructures peuvent être observés (Tableau 5).

Tableau 5: frittage sous différentes atmosphères et taille de grains associée^[48]

O/U initial	Atmosphère de frittage	Température de frittage (°C)	Durée du palier (min)	Densité (%)	Taille de grains (μm)	Auteurs
-	N_2/H_2	1200-1300	60	92-98	12-17	Fuhrman (1963)
-	$(CO_2/CO)H_2$	1200	210	93	7	Han (1983)
-	CO_2/H_2	1300	300	97-98	7-8	Song (1994)
2,12	$H_2/N_2/Air/H_2/N_2$	1500	60-120-60	96	24	Harada (1997)
2,15	$(CO_2/H_2O)H_2$	1150	240	95	7	Ayaz (2000)
2,41	CO_2	1100	60	93	Bimodale 3-25	Assman (1986)
2,22	CO_2/H_2	1300	240	-	Bimodale 7-30	Song (1993-a)
2,32	CO_2/H_2	1300	10	-	6	Song (1993-b)
2,12	CO_2	1200	15	-	10	Chevrel (1992)

Trois types de microstructures sont obtenus:

- celles dont les tailles de grains sont équivalentes à celles obtenues sous atmosphère réductrice (7-10 μm)
- celles dont la distribution en taille de grains est bimodale. Cette microstructure « duplex » peut être attribuée soit à la différence des coefficients de diffusion dans U_4O_9 et UO_{2+x} ^[36] soit à la structure de l'empilement initiale des particules des comprimés^[49]
- celles dont les grains font environ 25 μm obtenus à température plus élevée (1500°C) où atmosphère oxydante et réductrice sont alternées^[50].

Des tailles de grains plus élevées (85 à 142 μm) pour une densité voisine de 95% ont déjà été obtenues^[48] mais le protocole de fabrication des pastilles sous atmosphère oxydante et la méthode de quantification de la taille de grains ne sont pas explicités par les auteurs.

Sous atmosphère réductrice, les conditions de frittage vont également avoir une incidence sur la répartition en taille de grains du fritté. Ainsi, pour les trois poudres considérées dans le Tableau 3 (2 poudres voie humide -VH- et une poudre voie sèche -VS-), les distributions de tailles de grains obtenues en fin de frittage sont :

- sous hydrogène sec : bimodales avec un mode compris entre 3-5 μm et un mode compris entre 7 et 11 μm ,
- sous hydrogène humidifié ($\text{H}_2 + 1,7\%\text{H}_2\text{O}_2$) les poudres VH ont une taille de grains moyenne de 6 à 7 μm tandis que les grains de la poudre VS sont plus gros avec une taille comprise entre 10 -14 μm ,
- sous argon hydrogéné et humidifié, les poudres VH(AUC) et VS ont une taille de grains moyenne d'environ 7 μm tandis que la poudre VH(TU2) a une taille de grains moyenne égale à 12 μm .

Le frittage sous atmosphère oxydante peut favoriser un grossissement granulaire notable du fait de l'augmentation des coefficients de diffusion de l'uranium, mais il ne permet pas d'atteindre une stœchiométrie du matériau en fin d'essai. C'est ainsi que des expériences ont été effectuées consistant à combiner les atmosphères de frittage : soit en 2 étapes (oxydante puis réductrice) ou en 3 étapes (réductrice-oxydante-réductrice). Le frittage en 2 étapes conduit souvent au gonflement des pastilles^[31]. En revanche, le frittage en 3 étapes tel qu'il est proposé par Harada^[51] présente plusieurs avantages dont celui d'obtenir un fritté stœchiométrique présentant une taille de grains finale ($\sim 25 \mu\text{m}$) 3 fois supérieure à celle d'un UO_2 fritté uniquement sous atmosphère réductrice à 1750°C/5h.

A notre connaissance, il n'y a pas de données relatives à l'effet de la vitesse de montée en température sur la taille de grains quelle que soit l'atmosphère de frittage.

1.3. Conclusion

Le frittage de l' UO_2 fait l'objet d'études depuis de nombreuses années mais le lien entre les caractéristiques des poudres et les caractéristiques de la microstructure finale reste assez mal connu. Cela est en partie dû à la complexité des poudres d' UO_2 , en termes de morphologie, distributions en tailles de grains et taux d'agrégation/agglomération (cf. Chapitre 4), qui rend difficile l'interprétation des résultats expérimentaux. Les données de la littérature montrent notamment que l'effet de la distribution en taille de grains des poudres et celle des agrégats/agglomérats est non négligeable sur la densification et le grossissement granulaire. Les poudres d' UO_2 étant très agrégées/agglomérées, l'étude de l'établissement des microstructures après frittage est par conséquent complexe. Il est donc difficile d'étudier séparément l'effet de chaque paramètre de la poudre en fixant l'ensemble des autres paramètres, ce qui limite la portée de certains résultats publiés.

Outre la complexité des poudres, les conditions de frittage influent fortement sur la microstructure finale et il est donc important de les maîtriser. Même si plusieurs résultats existent sur l'effet des conditions de frittage sur la densification et le grossissement granulaire, en particulier sous atmosphère réductrice, les caractéristiques de la poudre d' UO_2 de départ sont rarement indiquées. En particulier certains résultats de la littérature ont démontré que le type de poudre, qui est fonction du procédé de synthèse, influe sur les microstructures des frittés.

Par conséquent maîtriser la microstructure du fritté passe par le contrôle de la structure initiale de l'empilement de particules (caractéristiques des poudres), les conditions de frittage (Figure 12) ou l'ajout de dopant. .

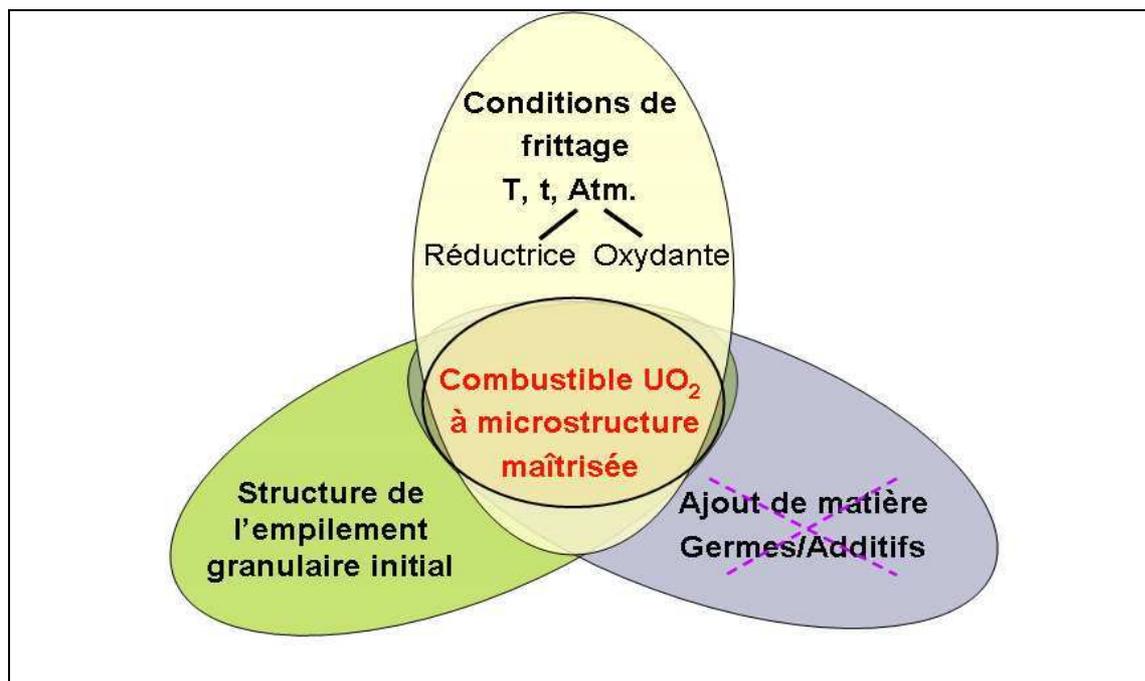


Figure 12 : illustration du contrôle de la microstructure de frittés d'UO₂ (dans le cadre de la thèse, l'effet de(s) dopant(s) sur l'obtention des microstructures n'est pas étudié)

Chapitre 2

Déformation de l'UO₂ à haute température

<u>2.1. Mécanismes macroscopiques de déformation de l'UO₂</u>	37
<u>2.1.1</u> <u>Domaine des faibles/basses contraintes</u>	39
<u>2.1.2</u> <u>Domaine des fortes/hautes contraintes</u>	39
<u>2.1.3</u> <u>Système de glissements et dislocations</u>	39
<u>2.1.4</u> <u>Contribution des joints de grains à la déformation totale</u>	40
<u>2.2. Méthodes d'études : effet des caractéristiques du matériau et des paramètres procédé</u>	43
<u>2.2.1</u> <u>Effet des paramètres « matériau »</u>	44
<u>2.2.2</u> <u>Effet des conditions de sollicitation</u>	48
<u>2.3. Caractérisation microstructurale de pastilles d'UO₂ déformées</u>	50
<u>2.4. Conclusion</u>	54

Chapitre 2: déformation de l'UO₂ à haute température

Etudier la déformation de l'UO₂ à hautes températures revêt un intérêt important du fait des températures élevées de sollicitation en réacteur des pastilles de combustible, notamment pour davantage maîtriser l'interaction mécanique pastille-gaine. Cependant, lors de la fission, d'importants changements microstructuraux ont lieu et ces derniers rendent difficiles les corrélations directes entre le comportement mécanique de l'UO₂ hors et sous irradiation.

Comme pour toutes les céramiques, les propriétés mécaniques de l'UO₂ résultent de trois caractéristiques principales : la nature des liaisons chimiques (généralement considéré comme 65% ionique pour l'UO₂ stœchiométrique d'après le critère d'ionocité de PAULING [52]), la structure cristalline (structure *cfc* type fluorine pour l'UO₂) et la microstructure qui est fonction du procédé de fabrication : de la préparation de poudre jusqu'aux conditions de frittage (cf. Chapitre 1).

L'augmentation de la température de sollicitation mécanique a pour effet, à l'échelle atomique, de diminuer la rigidité des liaisons atomiques par augmentation des distances interatomiques (dilatation thermique). Le comportement mécanique de la céramique, passe alors d'un comportement fragile à un comportement ductile. Pour l'UO₂, la température à laquelle ce changement de comportement est observé (température de transition fragile-ductile T_t) est comprise dans l'intervalle [900°C ; 1300°C] [53]. Pour déterminer T_t , et plus généralement le comportement mécanique ductile de l'UO₂, des essais de flexion ou de compression sont généralement réalisés et consistent à :

- imposer une vitesse de déformation et enregistrer l'effort nécessaire pour y parvenir : c'est le **test de déformation plastique ou d'écroutissage** (essais **DVC**).
- appliquer une charge, généralement constante, et mesurer la vitesse de déformation de l'éprouvette : **essai de fluage**

Le choix de l'un ou l'autre type d'essai est généralement motivé par la gamme de vitesses de déformation à étudier : de 10⁻⁸ s⁻¹ à 10⁻⁴ s⁻¹ pour les essais de fluage et 10⁻⁴ s⁻¹ à 10⁻² s⁻¹ pour les essais DVC [54].

2.1. Mécanismes macroscopiques de déformation de l'UO₂

Les modèles utilisés pour déterminer les mécanismes macroscopiques de déformation sont en grande majorité basés sur l'expression de la vitesse de déformation. Lorsque la déformation est gouvernée par un mécanisme prépondérant, cette équation est de la forme :

$$\dot{\varepsilon} = A \frac{AN_A Gb}{RT} D \left(\frac{b}{d}\right)^p \left(\frac{\sigma}{G}\right)^n \quad (6)$$

Où A est une constante fonction du matériau, N_A le nombre d'Avogadro, G le module de cisaillement, b le vecteur de Burgers, R la constante des gaz parfaits, T la température appliquée, d la taille de grains du matériau, σ la contrainte appliquée et D est le coefficient de diffusion, qui lui-même dépend de la température :

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (7)$$

Les valeurs de n (exposant de contrainte), Q (énergie d'activation) et p (exposant de taille de grains) sont caractéristiques du mécanisme de déformation. Les domaines de conditions expérimentales (température, contrainte) dans lesquels ces paramètres sont constants sont déterminés expérimentalement.

Pour une température donnée, on a souvent deux domaines de contraintes, correspondant à deux mécanismes dominants : domaine des faibles/basses contraintes ou domaine des fortes/hautes contraintes. Ces domaines sont définis à partir de diagrammes expérimentaux (Figure 13), souvent issus d'essais de fluage, représentant l'évolution de la vitesse de déformation en fonction de la contrainte appliquée en coordonnées logarithmiques [55] [56]. Les droites (de pente n caractéristique du mécanisme) se coupent pour une contrainte de transition σ_t qui délimite les deux domaines de contraintes.

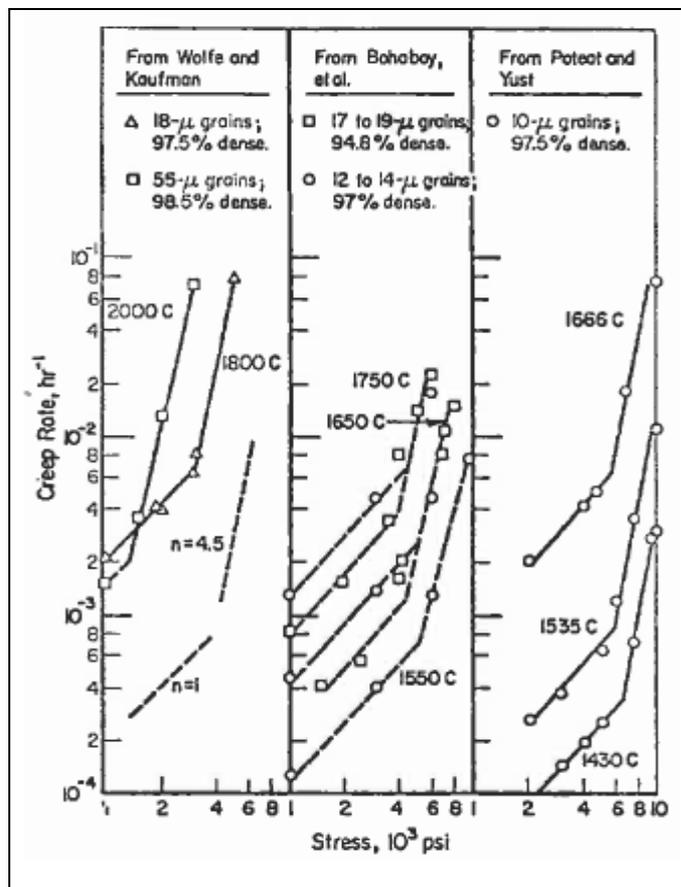


Figure 13 [55] [56] : vitesses de fluage de l' UO_2 en fonction de la contrainte appliquée en compression (10^3 psi $\approx 7.10^6$ Pa)

Un troisième domaine de contraintes a été observé : *power law breakdown*. Ce domaine correspond à des valeurs de contraintes élevées ($\sigma/\mu > 10^{-3}$ où μ est le module de cisaillement du matériau) : dans ce domaine, la vitesse de fluage ne suit pas une loi puissance mais une loi exponentielle ou sinus hyperbolique de la contrainte [57]. Cela est justifié par le fait que dans ce troisième domaine, la valeur de l'exposant de contrainte n déterminée de manière expérimentale, est si élevée qu'on ne lui prête pas de sens physique.

2.1.1 Domaine des faibles/basses contraintes

Pour ce domaine de contraintes :

- l'exposant de contrainte est compris entre $1 \leq n \leq 2$ [56] [58] [59] [60]
- l'exposant de taille de grains est compris entre $1 \leq p \leq 3$ [60]
- l'énergie d'activation est comprise entre $300 \text{ kJ/mol} \leq Q \leq 440 \text{ kJ/mol}$, ces valeurs sont proches de l'énergie de diffusion aux joints de grains estimée par Knorr [8] à 377 kJ/mol.

Il est généralement admis que les valeurs des trois paramètres de la loi de fluage correspondent aux faibles contraintes à une déformation du dioxyde d'uranium par un mécanisme de diffusion de type Coble (la matière diffuse aux joints de grains). C'est l'ion U^{4+} qui a été déterminé comme l'espèce qui contrôle la diffusion, les valeurs d'énergies d'activation du fluage mesurées et celles de la diffusion de cet ion étant en accord. Plus précisément, lorsque le rapport O/U est supérieur à 1,975 c'est un mécanisme de diffusion cationique lacunaire qui contrôle la déformation. Tandis que lorsque ce rapport est inférieur à 1,975 ce sont des cations interstitiels qui contrôlent la déformation [60].

2.1.2 Domaine des fortes/hautes contraintes

Pour ce domaine de contraintes :

- l'exposant de contrainte n est plus élevé, il est compris entre 4 et 7 [56] [58] [60] [61] [62]
- l'exposant de taille de grains p est considéré comme nul [54] [60] : la vitesse de fluage est indépendante de la taille de grains
- l'énergie d'activation Q est comprise entre 474 kJ/mol et 539 kJ/mol, ces valeurs sont proches de l'énergie d'activation de l'autodiffusion de l'uranium dans UO_2 estimée par Knorr [8] à 544 kJ/mol.

A partir de ces valeurs, il est admis que c'est le mécanisme de déformation par montée des dislocations qui gouverne la déformation mécanique. Ce mécanisme est décrit par le modèle de Weertman (dislocations coin), de Barret et Nix (dislocations vis) ou encore de Nabarro (dislocations coins). Ces modèles sont explicités dans la thèse de C. Duguay [60].

2.1.3 Système de glissements et dislocations

Des études de compression de monocristaux d' UO_2 réalisés dès les années 1960 ont montré que le système principal de glissement, celui qui est le plus actif, est le système $\{100\} \langle 110 \rangle$ pour des températures variant entre 700°C et 1900°C [63]. Toutefois, des systèmes secondaires par glissements déviés peuvent être activés lorsque la température augmente. Il s'agit des systèmes $\{110\} \langle 110 \rangle$ ou $\{111\} \langle 110 \rangle$. La longueur du vecteur de Burgers $a/2 \langle 110 \rangle$ correspond à la période la plus courte du réseau fluorine.

La structure des céramiques ioniques (présence d'anions et de cations) impose que les **dislocations coin** possèdent au moins 2 demi-plans supplémentaires pour maintenir la l'électro-neutralité du cristal. Une dislocation coin dans le système de glissement principal de l' UO_2 est généralement schématisée avec deux demi-plans qui se terminent l'un par une rangée d'ions uranium et l'autre par une rangée d'ions oxygène (Figure 14). Une telle dislocation possède donc une charge électrostatique qui est non seulement susceptible de modifier les

mécanismes de glissement ou de montée des dislocations mais aussi d'avoir des interactions mécaniques avec des impuretés chargées [64].

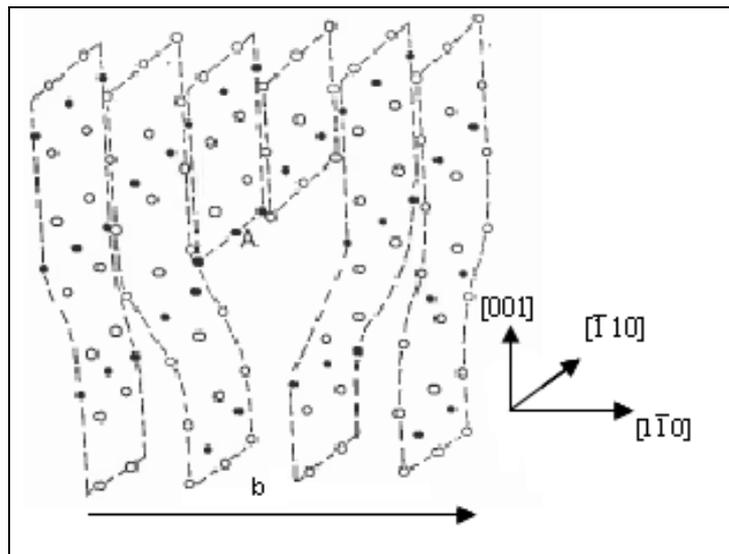


Figure 14 [60] : dislocation coin dans le système $\{100\} \langle 110 \rangle$ (\bullet : ions uranium, \circ : ions oxygène)

Les **dislocations vis** sont plus difficiles à représenter que les dislocations coin. Elles ne portent pas de charges électrostatiques ce qui les ralentit moins dans leur déplacement [64].

Yust et al. [65] ont observé une série d'échantillons de dioxyde d'uranium polycristallin déformés à hautes températures puis étudiés par microscopie électronique par transmission. Ces auteurs ont montré que : lorsque la température est inférieure à la température de transition fragile-ductile T_t , les grains sont exempts de dislocations ; lorsque la température est comprise dans l'intervalle de transition fragile-ductile ($[900^\circ\text{C} ; 1300^\circ\text{C}]$ [53]) la structure des joints de grains reste régulière mais des dislocations apparaissent dans les grains. Au-delà de T_t , un réseau de dislocations important se forme dans les grains, la structure des joints de grains devient très irrégulière. Une plasticité importante se manifeste avant la rupture.

Lorsque la température augmente, les nouveaux degrés de liberté acquis par les dislocations leur permettent de se déplacer par glissement. Lorsqu'un obstacle (par exemple un précipité) est rencontré qui bloque leur déplacement, les dislocations contournent l'obstacle soit par montée, soit par glissement dévié.

Dans l' UO_2 , la déformation plastique ne mettrait en jeu que les dislocations parfaites ou très faiblement dissociées [52] [54] [60]. Toutefois, il est important de noter que de telles conclusions basées sur une description fortement ionique de la structure cristallographique peuvent être remises en question du fait du caractère covalent tout de même notable de l' UO_2 qui augmente avec la teneur en oxygène, et qui affecte le mouvement des dislocations.

2.1.4 Contribution des joints de grains à la déformation totale

C'est à relativement basses températures que le joint de grains joue un rôle d'obstacle au mouvement des dislocations ($T < 0,4T_F$ où T_f est la température de fusion, $T_f(\text{UO}_2) \approx 2800^\circ\text{C}$) [65]. Ainsi, lorsque la température et/ou la contrainte augmente, les dislocations, qui jusqu'alors formaient des empilements le long des joints de grains dès les premiers stades de la plasticité, sont en mesure d'entrer dans le joint de grains formant ainsi des dislocations intergranulaires

dites dislocations extrinsèques [66]. Une dislocation extrinsèque, en termes d'élasticité, désigne une dislocation qui détruit la périodicité de l'arrangement des dislocations intrinsèques (dislocations situées dans le grain voisin au joint de grains) et induit un champ de contrainte élastique à longue distance. Dans le cas de l' UO_2 où il a été établi que ce sont des dislocations parfaites qui assurent l'essentiel de la déformation plastique, les dislocations extrinsèques parfaites sont caractérisées par des vecteurs de Burgers (dont la norme représente l'amplitude de la déformation engendrée par la dislocation) égaux aux vecteurs du réseau du joint de coïncidence le plus proche. L'entrée des dislocations intrinsèques au niveau du joint de grains entraîne une diminution de l'énergie totale du système. De plus, lorsque de nouvelles dislocations pénètrent le joint, il y a relaxation des contraintes des dislocations extrinsèques préalablement formées. Les mécanismes de relaxation sont généralement thermiquement activés. On dénombre 3 types d'interaction dislocation intrinsèque-joint de grains : combinaison, décomposition, transmission [66]. Ces 3 modes d'interaction sont explicités sur la Figure 15.

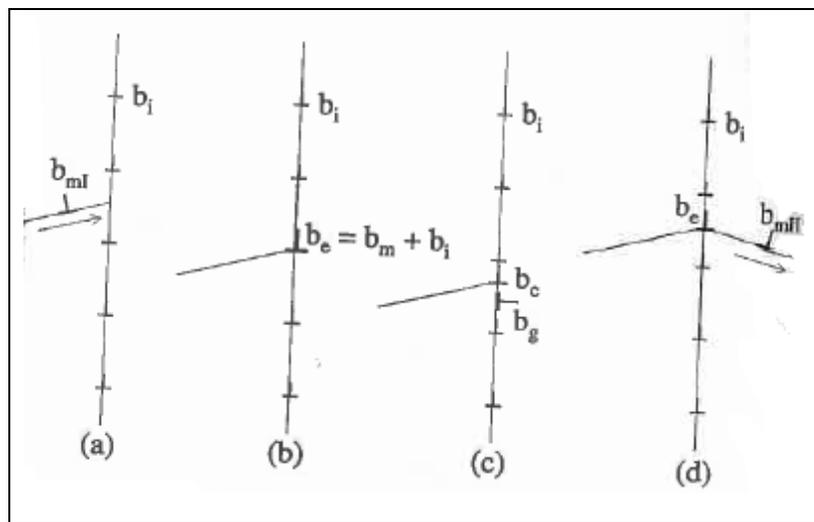


Figure 15 [66] : les 3 types d'interaction entre une dislocation (b_m) et la structure intrinsèque d'un joint de grains pour former une dislocation extrinsèque (b_e) ; a) avant réaction ; b) combinaison avec une dislocation intrinsèque de vecteur b_i ; c) décomposition en 2 dislocations glissile b_g et sessile b_c ; d) transmission de la dislocation du cristal I au cristal II avec $b_{mII} = b_{mI} + b_e$

Il y a généralement 2 types de joints de grains : joints de grains de **flexion** ou de **torsion** selon que l'axe de rotation du joint de grain est dans le plan du joint ou perpendiculaire à ce plan. Pour toute autre désorientation, on parle de joint mixte. Le joint de flexion peut être asymétrique (le plan du joint possède des indices de Miller $\{hkl\}$ différents dans les 2 cristaux) ou symétrique, on parle de macle : le plan médian est un plan miroir pour chacun des 2 cristaux. Afin de déterminer simplement les relations d'orientation entre grains dans les céramiques on retrouve généralement une notion de pseudo-coïncidence entre les réseaux communs aux deux cristaux que l'on décrit par un indice de coïncidence Σ fonction des indices de Miller :

$$\Sigma = n(h^2 + k^2 + l^2) \text{ où } n = 1 \text{ ou } \frac{1}{2} \quad (8)$$

Cet indice de coïncidence varie de manière discontinue avec θ : l'angle de rotation des cristaux autour d'un axe de rotation $\langle uvw \rangle$ donné. On est alors en mesure de déterminer, suivant le

type de structure que l'on étudie, les valeurs que peuvent prendre Σ entre cristaux autour d'une direction de rotation (Tableau 6).

Tableau 6 : valeurs de l'indice de coïncidence pour des rotations entre cristaux autour de $\langle 110 \rangle$ d'angles inférieurs à $70,53^\circ$, pour des structures cubiques [66]

$\theta^\circ_{\langle 110 \rangle}$	Σ
0	1
26,53	19
31,59	27
38,94	9
50,48	11
58,99	33
70,53	3

Pour déterminer l'orientation des cristaux dans un matériau (angle θ), les méthodes d'indexation des plans cristallographiques diffractant sur la surface d'un matériau peuvent donc être utilisées (rayons X, microscope électronique à transmission (MET) ou encore la diffraction des électrons rétrodiffusés EBSD (Electron Back Scattering Diffraction).

L'EBSD permet d'obtenir la distribution statistique des désorientations des joints de grains du polycristal. On obtient ainsi une description de la texture des joints de grains. C'est un outil de caractérisation qui peut être utilisé pour des polycristaux dont la taille des joints de grains varie de 20 nanomètres s'il est couplé à un FEG (microscope équipé d'un canon à émission de champ) à 200 nm. En dessous de 20nm, le MET devient plus indiqué.

La présence d'un joint de grains entre 2 cristaux entraîne une augmentation d'énergie par rapport à celle du cristal parfait. Il existe une classification des joints de grains en fonction de leur énergie [67] et c'est le critère de désorientation θ associée à l'indice de coïncidence Σ qui est retenu pour définir cette classification. Toutefois, cette classification des joints de grains ne prend pas en compte le plan de joints de grains et par ailleurs, il n'existe pas de relation reliant explicitement le lien entre l'énergie intergranulaire et l'indice de coïncidence.

D'après le modèle de Read et Schockley, modèle à la base de toutes les descriptions en termes de dislocations, l'énergie de joints de grains en fonction du nombre de dislocations par unité de joints ($1/d$ où d est la distance entre dislocation de même signe) et de l'angle de désorientation θ est donné par [67] :

$$\gamma_{(\theta)} = \gamma_{(0)} \theta (A - \ln \theta) \quad (9)$$

Où $A = \ln(b/r_0)$, b , le vecteur de Burgers, r_0 le rayon de cœur de dislocation, $\gamma_{(0)} = \mu b / 4\pi(1-\nu)$, μ le coefficient de cisaillement et ν le coefficient de Poisson du matériau

L'énergie $\gamma_{(\theta)}$ d'un joint de grains de faible désorientation est généralement inférieure à 400 mJ/m².

Lors d'une sollicitation mécanique, les grains ne se déforment pas de façon homogène du fait de leur différence d'orientation cristalline et de géométrie. Par conséquent, les joints de grains ne se déforment pas de la même manière et cela peut se traduire par des glissements intergranulaires ou par une augmentation des contraintes au voisinage des joints de grains. A haute température, la viscoplasticité permet de relaxer une grande partie de ces contraintes en assurant, par diffusion de défauts ponctuels, un glissement des joints les uns par rapport aux autres. Le glissement intergranulaire est lui aussi piloté par la diffusion lacunaire. Il peut être apparenté au fluage par diffusion type Coble [68].

2.2. Méthodes d'études : effet des caractéristiques du matériau et des paramètres procédé

Il s'agit de déterminer à partir des données de la littérature l'effet des paramètres matériau et procédé aussi bien à partir d'essais DVC (Déformation à Vitesse Constante) que d'essais de fluage. Des courbes représentatives des deux types d'essai sont présentées sur la Figure 16.

Les courbes DVC mettent en évidence, dans un premier temps, une déformation élastique de l'échantillon qui se traduit sur les courbes par une partie où la contrainte augmente de manière linéaire avec la déformation (Figure 16a). Lorsque la déformation devient plastique, la contrainte nécessaire à l'obtention d'une déformation donnée diminue ce qui se traduit sur les courbes par l'apparition d'un coude (Figure 16 (a) courbe B). De manière générale, le passage du domaine élastique au domaine plastique se fait de manière progressive mais certains matériaux peuvent présenter un brusque décrochement à la limite d'élasticité (Figure 16 (a) courbe A). Ce décrochement est généralement désigné par pic ou crochet de compression. Dans le cas de l' UO_2 , en début d'essai, le glissement des dislocations est activé pour les grains favorablement orientés. Puis, lorsque ces dernières rencontrent un obstacle, généralement un joint de grains, elles s'empilent à ce niveau créant ainsi une concentration de contraintes telle que l'obstacle finit par être franchi lorsqu'une densité de dislocations suffisante est atteinte. Les dislocations traversent alors le joint de grains et se propagent dans le grain voisin conduisant à un phénomène d'avalanche. Il y a alors relaxation de la contrainte macroscopique jusqu'à un régime stable du fait de l'augmentation de la densité de dislocations mobiles. Pour ce régime stable, lorsque la contrainte n'évolue plus avec la déformation, on définit alors la contrainte courante ou contrainte d'écoulement (σ_e).

Les courbes de fluage présentent généralement 3 domaines (Figure 16 (b)) :

- Le *fluage primaire* durant lequel la vitesse de fluage diminue dans le temps, indiquant une augmentation de la résistance du matériau à la déformation. Ce domaine est généralement restreint pour les polycristaux.
- Durant le *fluage stationnaire/secondaire*, la vitesse de déformation reste constante dans le temps. Ce stade apparaît lorsque la sous-structure de dislocations organisée lors du fluage primaire a atteint un état permanent qui n'évolue pratiquement plus [55].
- Lors du *fluage tertiaire*, la déformation s'accélère : la vitesse de déformation augmente rapidement jusqu'à la ruine du matériau.

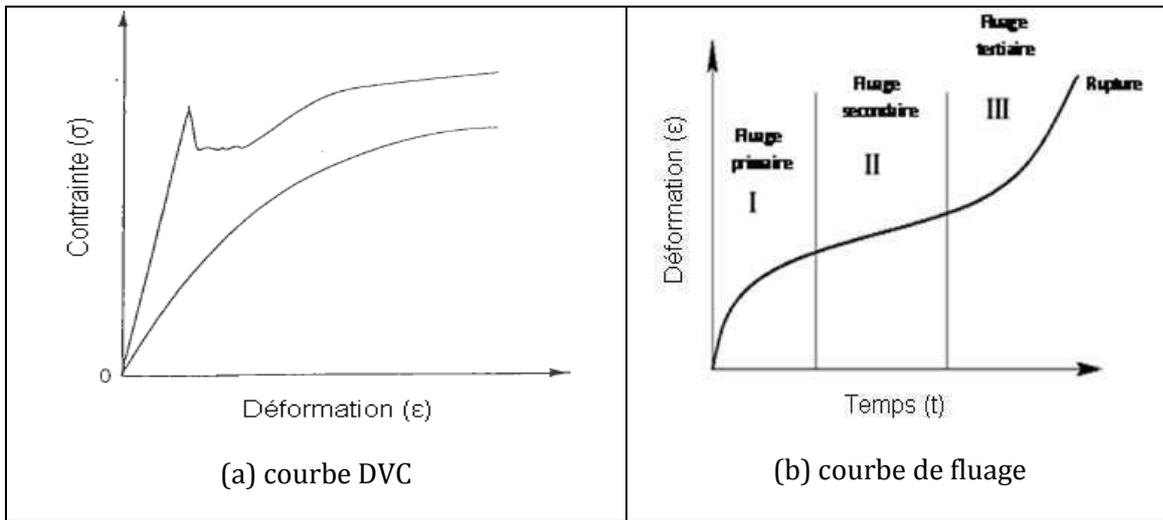


Figure 16 : représentations schématiques des courbes de (a) Déformation à Vitesse imposée (DVC) et de (b) fluage

2.2.1 Effet des paramètres « matériau »

La stœchiométrie, la taille de grains, la porosité (ou la densité) et les impuretés solubles ou non sont des paramètres « matériau » susceptibles de modifier le comportement mécanique.

2.2.1.1. Stœchiométrie

La **stœchiométrie** influe fortement sur le comportement mécanique du matériau. En effet, pour un composé UO_{2+x} , la vitesse de fluage est proportionnelle [60]:

- à l'écart à la stœchiométrie x dans le domaine des faibles/basses contraintes
- à x^m (où $1,75 < m < 2$) dans le domaine des fortes/hautes contraintes

Du fait de cette dépendance en x , la vitesse de fluage n'est pas identique dans les deux domaines de contraintes et la contrainte de transition σ_t entre les deux domaines dépend aussi de l'écart à la stœchiométrie x :

$$\sigma_t \propto x^{1-m} \cdot \exp\left(\frac{Q_2(x) - Q_1(x)}{R.T}\right)^{\frac{1}{n_2 - n_1}} \quad (10)$$

où n_1 et n_2 sont les exposants de contraintes respectifs de chaque domaine de contraintes, Q_1 et Q_2 les énergies d'activations correspondantes.

Cette relation montre que plus l'écart à la stœchiométrie est élevé, plus la contrainte de transition σ_t est décalée vers les basses contraintes.

2.2.1.2. II-1-2 Taille de grains

Il est généralement admis que, pour des conditions de température et de potentiel d'oxygène données, c'est essentiellement la taille de grains qui fixe la frontière entre les domaines de

faibles et fortes contraintes : **plus la taille de grains augmente et plus la contrainte de transition σ_t diminue** [60] [69] (Figure 17).

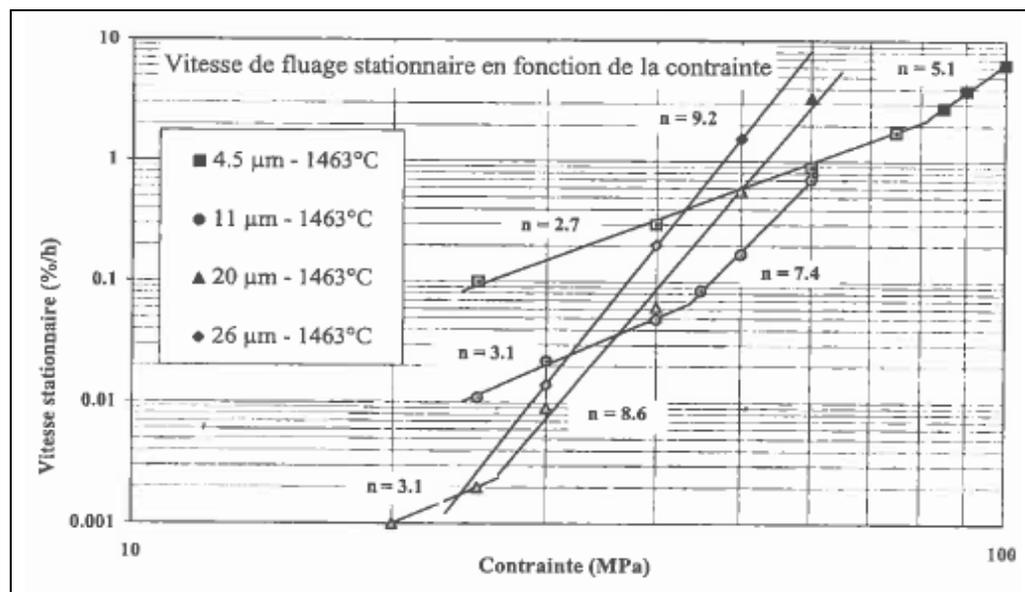


Figure 17 [60] : évolution de la vitesse de fluage secondaire en fonction de la contrainte de sollicitation mécanique pour différentes tailles de grains (essais réalisés à $1463^{\circ}\text{C} \pm 8^{\circ}\text{C}$; $1\%/h \approx 28 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$)

Plus précisément :

- dans le domaine des faibles contraintes, la vitesse de fluage est inversement proportionnelle (selon les cas) au carré ou au cube de la taille de grains. La déformation se produit par le transport de matière par diffusion, et plus les joints de grains sont nombreux (microstructures à petits grains), plus il y a de sources et de puits de lacunes.
- dans le domaine des fortes contraintes, les modèles connus (Weertman, Ashby et Verall, Freidel...) décrivant le fluage secondaire considèrent que la taille de grains ne modifie pas la vitesse de fluage. Ce résultat est cependant contredit par les résultats expérimentaux de C. Duguay [60] (Figure 17) qui montrent qu'au dessus de σ_t , la vitesse de fluage tend à augmenter avec la taille de grains.

Il est en revanche entendu [60] [70] que la taille de grains a un effet sur la contrainte d'écoulement σ_e déterminée à partir d'essais DVC. Cet effet est formalisé par la loi de Hall-Petch [60]:

$$\sigma_e = \sigma_0 + K \cdot d^{-1/2} \quad (11)$$

où σ_0 et K sont des constantes dépendant du matériau : σ_0 est une constante de friction et K traduit l'efficacité des joints de grains comme barrière aux mouvements des dislocations. Il a été établi que K est sensible à la température [60]: quand la température augmente, K diminue, ce qui traduit que les joints de grains constituent des obstacles moins efficaces aux mouvements des dislocations. Les valeurs de σ_0 et K déterminées expérimentalement par C. Duguay [60] sont : $\sigma_0 = 15 \text{ MPa}$ et $K = 175$ (essais DVC réalisés à $1463^{\circ}\text{C} \pm 8^{\circ}\text{C}$, $20 \mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$ sous argon-hydrogéné).

L'effet de la taille de grains se traduit également sur les courbes des essais DVC par l'existence ou non d'un pic de compression. Dans les essais de C. Duguay [60], les courbes des microstructures à petits grains d'UO₂ (4,5 et 11 µm) présentent un pic de compression marqué tandis que pour des grains plus gros (20 et 26 µm), aucun pic de compression n'est observé (Figure 18). Cela peut s'expliquer par le fait que pour les plus petits grains, le nombre de joints de grains (qui constituent des obstacles au mouvement des dislocations) est plus élevé que pour les gros grains.

D'après C. Duguay [60], une taille de grains égale à 20 µm correspondrait à la taille limite au-delà de laquelle aucun pic de compression n'est plus observé pour des essais DVC réalisés en compression à 1463°C ± 8°C, 20 µm.min⁻¹, sous atmosphère d'argon-hydrogéné.

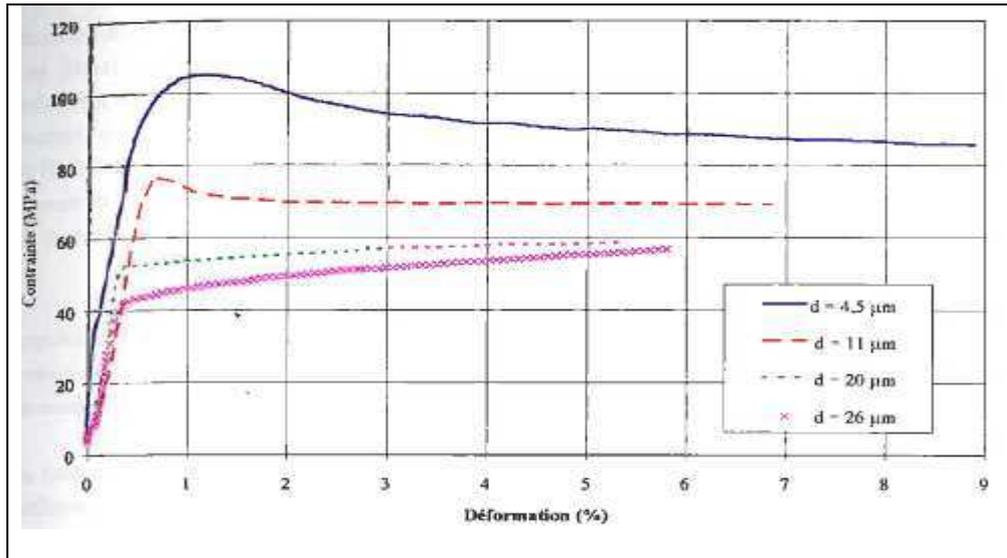


Figure 18 [60] : existence d'un pic de compression sur des courbes de DVC pour les plus faibles tailles de grains (1463°C ± 8°C, 20 µm.min⁻¹, atmosphère argon-hydrogénée)

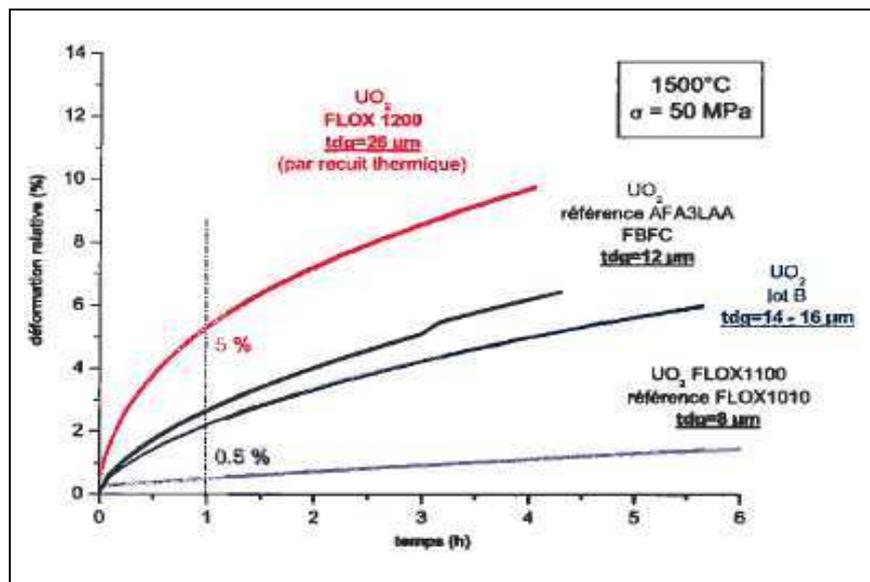


Figure 19 [53] : mise en évidence de l'augmentation de l'amplitude du fluage primaire lorsque la taille de grains augmente (taille de grains désignée par *tdg* sur la figure) – essais de fluage réalisés à 1500°C/50 MPa –

Sur les courbes de fluage, plus la taille de grains augmente et plus l'amplitude du fluage primaire est élevée (Figure 19). De plus, les essais de fluage réalisés en compression, par C. Duguay [60] pour des tailles de grains comprises entre 4 et 26 μm à 1463°C, ont montré que la contrainte de transition σ_t diminue lorsque la taille de grains d augmente, et permis de définir une corrélation expérimentale :

$$\sigma_t = 281 \cdot d^{-0,79} \quad (12)$$

2.2.1.3. Densité/porosité

L'effet de la densité globale sur la vitesse de déformation de l' UO_2 a été étudié par Bohaboy et al. [58] pour des matériaux dont la densité est comprise entre 92% et 98%. Ce lien est traduit par :

$$\dot{\epsilon} \propto \frac{1}{DR - D} \quad (13)$$

où DR (%) est la densité relative de l'échantillon et D une constante dont la valeur est fonction du domaine de contraintes considéré (87,7 à basses contraintes et 90,5 à fortes contraintes).

Une relation plus récente a été définie (loi SECC 98 [71]) dans le but de mieux corrélérer les résultats expérimentaux aux modèles précédemment proposés, dont celui donné par l'équation ci-dessus. La vitesse de fluage de la loi SECC 98, déterminée pour des pastilles d' UO_2 non dopé, est définie pour trois domaines de contraintes :

- pour le domaine des faibles contraintes :

$$\dot{\epsilon}_{ST1} = 3,16 \cdot 10^7 \cdot \exp(0,32 p) \cdot d_m^{-1,87} \cdot \sigma^{3,06} \cdot \exp\left(\frac{-401700}{RT}\right)$$

- pour le domaine des fortes contraintes :

$$\dot{\epsilon}_{ST2} = 5,33 \cdot 10^{-2} \cdot \exp(0,37 p) \cdot d_m^{2,01} \cdot \sigma^{8,40} \cdot \exp\left(\frac{-534700}{RT}\right)$$

- entre les deux domaines :

$$\dot{\epsilon}_{STlim} = 7,13 \cdot 10^6 \cdot \exp[0,15 \cdot P_m] \sigma^{4,03} \cdot \exp\left(\frac{-461300}{RT}\right)$$

où p (%) est la porosité, P_m (%) est la porosité maximale adoptée pour la loi limite (7%), d_m (μm) est la taille de grains suivant la norme NF A 04-102 (diamètre quadratique moyen), σ (Pa) est la contrainte appliquée, T (K) est la température.

La loi SECC 98 est applicable pour les conditions suivantes :

- $\sigma < 100$ MPa
- $1200^\circ\text{C} < T < 1800^\circ\text{C}$
- $p < 7\%$
- $d_m < 70 \mu\text{m}$

Toutefois la loi SECC 98, comme les lois précédentes, ne prend en compte ni la taille des pores, ni leur position intergranulaire ou intragranulaire. L'effet de ces paramètres matériau sur le comportement mécanique de l' UO_2 reste mal connu, mais les petits pores intergranulaires sont

susceptibles de conduire à un phénomène de cavitation par glissement puis décohésion des joints de grains [72].

2.2.2 Effet des conditions de sollicitation

Il s'agit principalement de l'**effet de la température et de la pression partielle d'oxygène** sur la déformation mécanique de l' UO_2 . Pour les essais DVC, l'effet de la vitesse de déformation appliquée est également rappelé. Quant à l'effet de la contrainte appliquée pour les essais de fluage, il peut être directement corrélé aux lois de fluage secondaire, à partir desquelles les domaines de contraintes et mécanismes de déformation associés sont déterminés (cf. Paragraphe 2. I).

2.2.2.1. Vitesse de déformation appliquée (essais DVC)

Quand on augmente la vitesse de déformation imposée (Figure 20):

- la contrainte d'écoulement σ_e augmente
- l'amplitude du pic de compression (quand il est présent) augmente

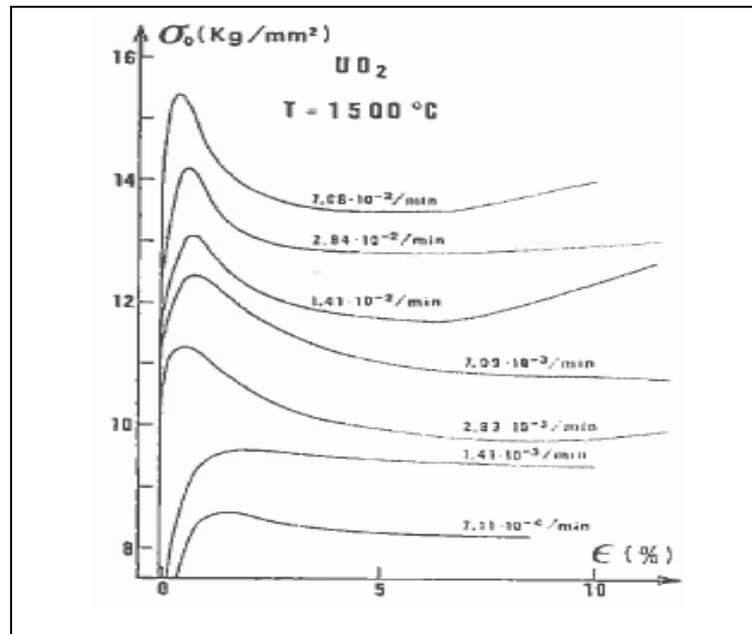


Figure 20 [73] : effet de la vitesse de déformation sur les courbes DVC de l' UO_2 à $1500^\circ C$ ($1 \text{ Kg/mm}^2 \approx 10 \text{ MPa}$)

2.2.2.2. Température et pression partielle d'oxygène

La majorité des essais de déformation répertoriés dans la littérature montre que la vitesse de fluage de l' UO_2 augmente non seulement avec la contrainte imposée mais aussi avec la température [53] [60] du fait que la déformation mécanique est thermiquement activée. Par ailleurs, à partir des essais DVC, l'augmentation de la température de sollicitation a pour effets :

- d'abaisser la contrainte d'écoulement σ_e

- de diminuer l'amplitude du pic de compression. Ce pic de compression disparaît pour des températures supérieures à 1500°C

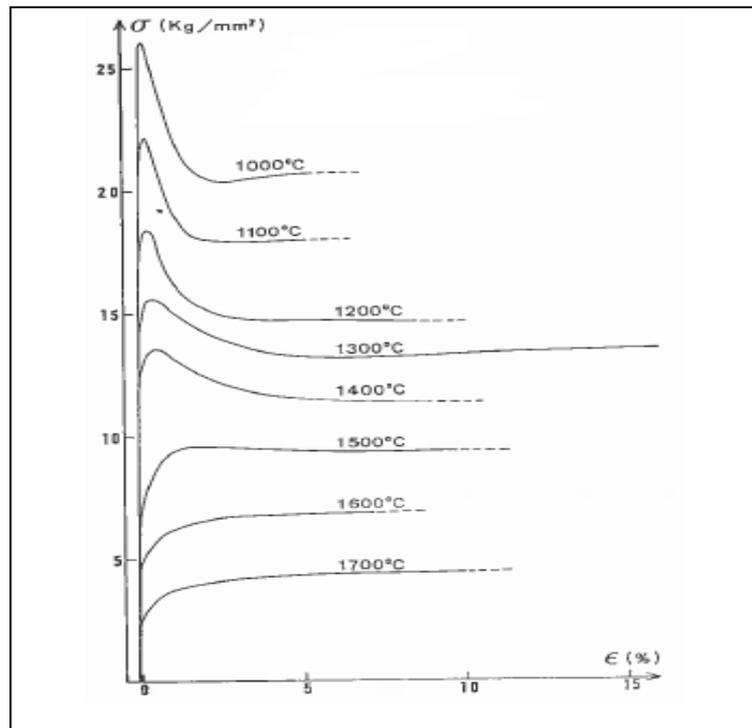


Figure 21 [73] : effet de la température sur les courbes DVC de l'UO₂ à 1500°C/ $2,3 \cdot 10^{-5} \text{s}^{-1}$

La **pression partielle d'oxygène** a également un effet non négligeable sur le comportement viscoplastique de l'UO₂. L'augmentation de $P(\text{O}_2)$ a pour effet d'oxyder le matériau ce qui se traduit par l'augmentation de la concentration en lacunes d'uranium. Ceci favorise la diffusion des cations U^{4+} qui contrôlent la déformation plastique (Figure 22). L'augmentation de $P(\text{O}_2)$ augmente ainsi la vitesse de fluage du matériau.

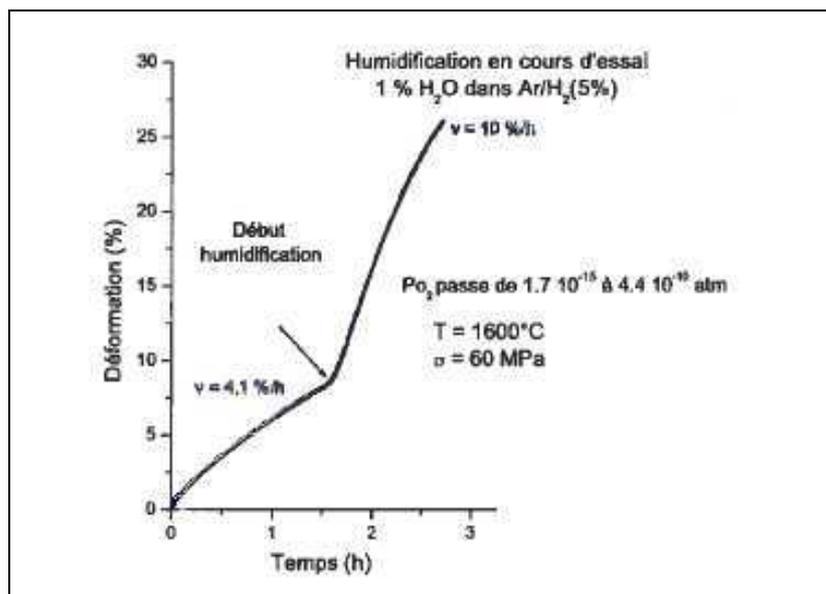


Figure 22 [53]: effet d'une variation de la pression partielle d'oxygène sur la déformation de fluage (1600°C/60 MPa) pour un échantillon d'UO₂ avec une taille de grains de 8 μm

2.2.2.3. Cartes de déformation

Ces cartes sont généralement des diagrammes températures T/T_m – contraintes σ/μ (où T_m est la température de fusion et μ le module de cisaillement), qui permettent de prédire le comportement du matériau, pour une taille de grains donnée, en fonction du domaine de sollicitation. Ces cartes de déformation sont analogues aux cartes de frittage (cf. Chapitre 1, paragraphe 1.2.3.2.2.) dans la mesure où ce sont les mécanismes de transport de matière qui déterminent les frontières entre les domaines des cartes. Par conséquent, suivant les auteurs [55], les cartes de déformations varient, par exemple, les cartes de déformation de l'UO₂ de Ruano et Sherby considèrent des mécanismes de glissement aux joints de grains ou de type Harper-Dorn dans le domaine du fluage diffusiel (domaine des basses contraintes) tandis que Frost et Ashby considèrent des modèles classiques de diffusion type Coble ou Nabarro-Herring (Figure 23).

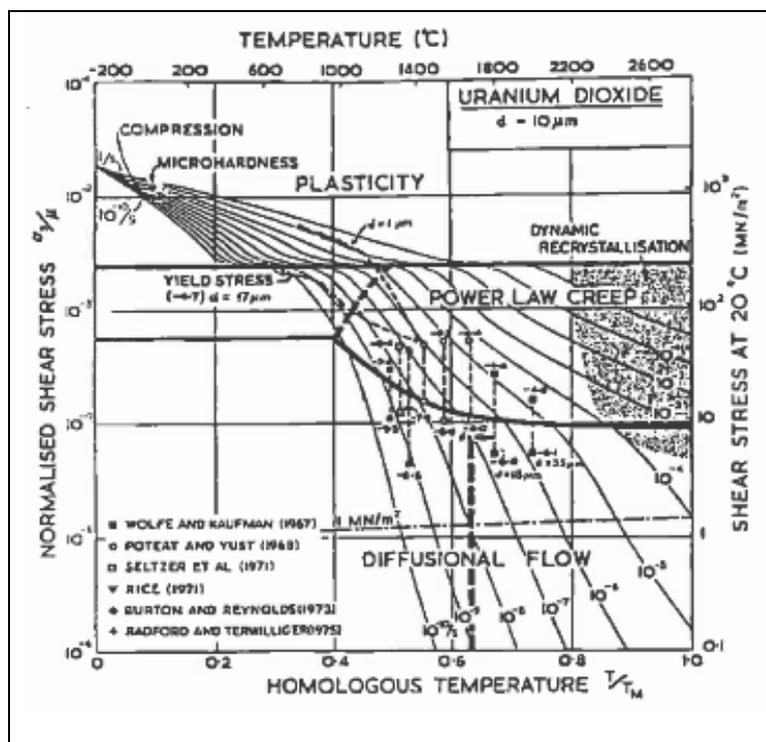


Figure 23 [55]: carte de déformation pour un échantillon d'UO₂ dont la taille de grains est égale à 10 µm

2.3. Caractérisation microstructurale de pastilles d'UO₂ déformées

Dans la littérature, il y a très peu de données relatives à la caractérisation microstructurale d'échantillons déformés pour des taux de déformation très faibles, inférieurs à 4 %. Pour des taux de déformation plus élevés, C. Duguay [60] a mis en évidence l'existence d'un endommagement des pastilles cylindriques après compression axiale :

- à l'échelle macroscopique : déformation en tonneau des pastilles (avec l'apparition de fissures pour des pastilles d'UO₂ dopé par addition de Cr₂O₃) - Figure 24 -

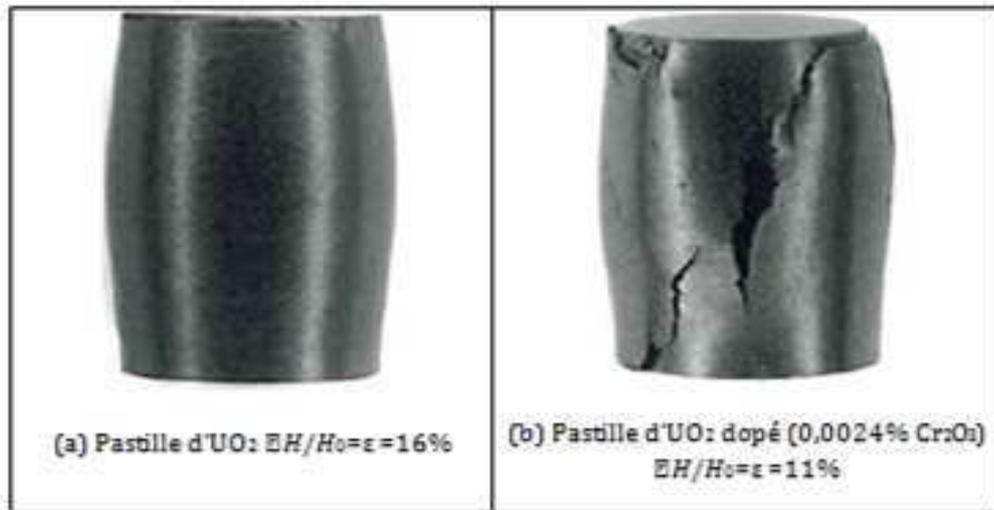


Figure 24 ^[60] : déformation en tonneau de pastilles après un essai de compression à $1463 \pm 8^\circ\text{C}$

- **à l'échelle microscopique** : endommagement hétérogène davantage marqué au centre de la pastille (Figure 25).

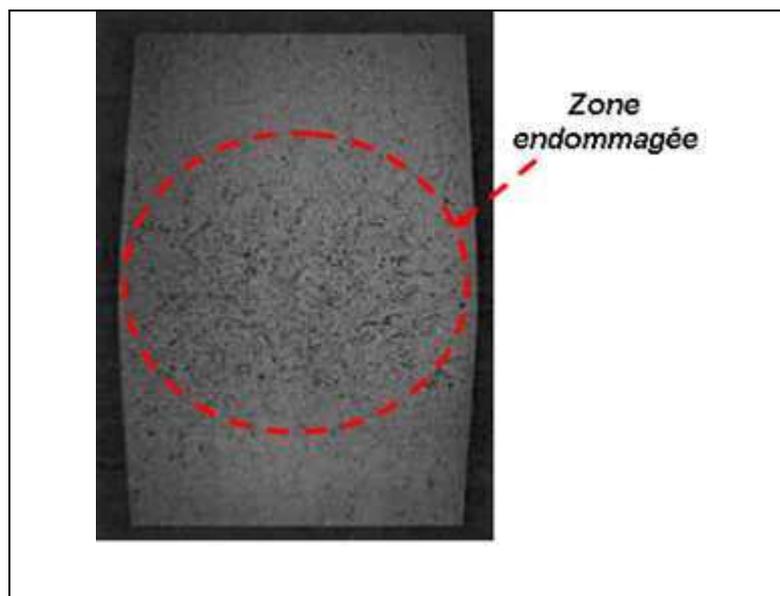


Figure 25 ^[60] : illustration de la zone centrale endommagée d'une pastille d'UO₂ dopé (0,0722% Cr₂O₃) déformée à $\epsilon = 9\%$ (observations faite au microscope optique)

A proximité des faces de compression, la compression est quasi isostatique et l'endommagement reste faible. Des observations effectuées pour des grandissements plus forts ont permis d'observer dans la zone endommagée la présence de cavités qui traduisent l'incapacité du matériau à accommoder les contraintes par diffusion et/ou mouvement de dislocations. Ces cavités, désignées par *fissures en coin* ou *fissures de type w*, prennent naissance aux points triples et se développent sur les joints de grains. Ces fissures de type w sont parallèles à l'axe de compression (Figure 26).

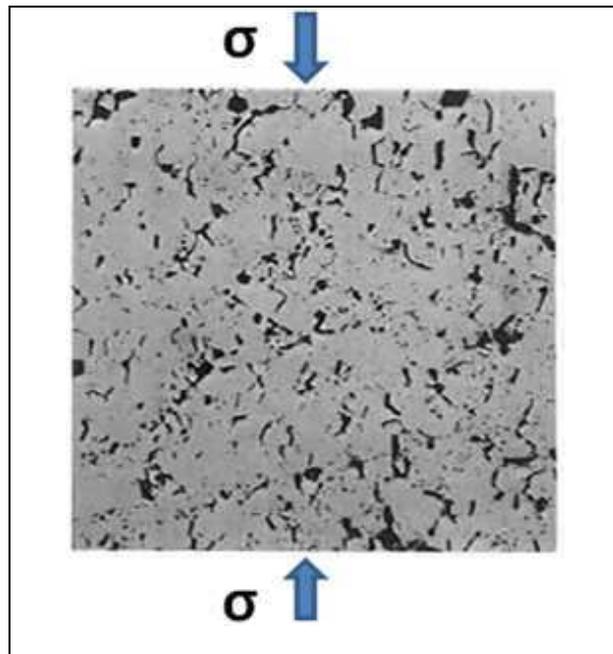


Figure 26 [60]: illustration des fissures de type w observées sur une pastille déformée à $\varepsilon = 4\%$

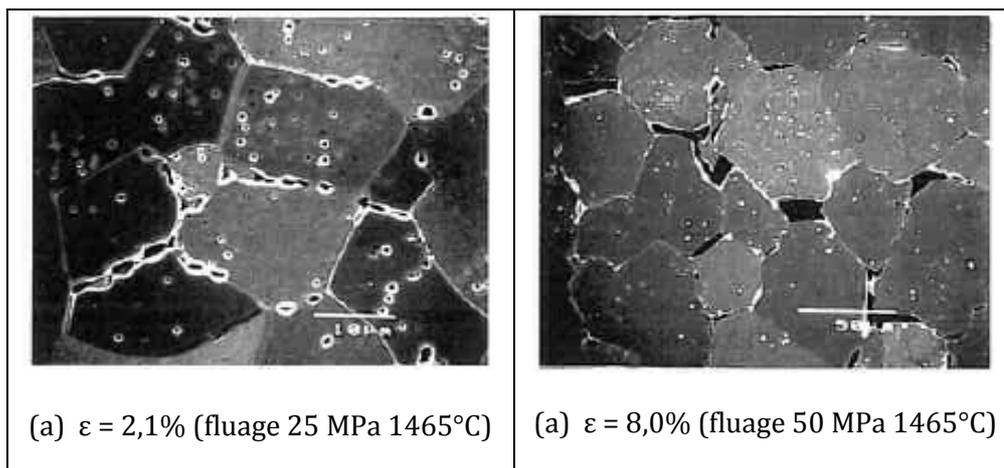


Figure 27 [55]: mise en évidence de l'apparition de décohésions intergranulaires

Pour des taux de déformation élevés, la coalescence des cavités provoque des décohésions intergranulaires ou microfissures qui, lorsqu'elles se multiplient, conduisent à la ruine du matériau (Figure 27).

Une évaluation quantitative de l'endommagement a été réalisée par F. Dherbey [55] pour déterminer la contribution de l'endommagement local à la déformation globale de l' UO_2 . L'épaisseur globale de décohésion Δl a été mesurée sur un ensemble de lignes perpendiculaires à l'axe de compression. La Figure 28 (a) montre le principe de mesure (méthode des intercepts) et les résultats obtenus. Ces mesures ont permis de définir une déformation due au glissement non accommodé:

$$\varepsilon_{GBS}^{NA} (\text{pour une ligne}) = \frac{\Delta l}{l_0 - \Delta l} \quad (14)$$

Où l_0 est la longueur de l'image

Ces mesures réalisées pour toutes les lignes permettent de remonter à la déformation moyenne pour chaque image, puis pour l'ensemble de la pastille. La déformation globale résultante des mesures des largeurs de décohésions est ensuite ramenée à la mesure de déformation radiale mesurée après essai mécanique au centre des pastilles (Figure 28 (b)).

C'est ainsi que les résultats obtenus montrent que la contribution de l'endommagement augmente avec la microfissuration pour atteindre jusqu'à 50% à 60 MPa [55] (essais de fluage effectués à 1465°C sous argon-hydrogéné jusqu'à 16,4 % de déformation).

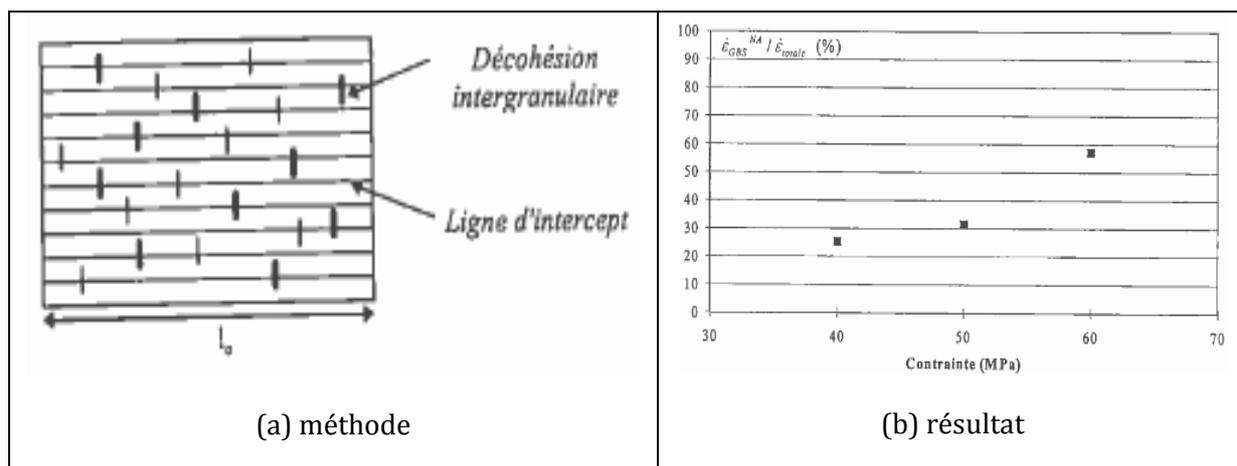


Figure 28 : méthode d'évaluation de la contribution de l'endommagement à la déformation globale

Les observations de l'endommagement réalisées au MET par F. Dherbey [55] ont mis en évidence l'apparition de réseaux hexagonaux de dislocations dans des grains de la microstructure dès le fluage primaire. La déformation serait alors, pour des températures de l'ordre de $T_f/2$ (T_f (UO₂) \approx 2800°C) [65], le résultat d'un seul et même mécanisme quelle que soit la contrainte de sollicitation mécanique : un mécanisme de glissement aux joints de grains accommodé en partie par un fluage dislocationnel dans les grains [55]. Ce résultat a par ailleurs conduit à la définition d'une loi de fluage prenant en compte ce mécanisme commun [55] [74].

2.4. Conclusion

La déformation de l'UO₂ à haute température a été beaucoup étudiée et la majorité des études réalisées reconnaissent deux domaines de déformation gouvernés par des mécanismes différents. Dans le domaine des faibles contraintes, c'est un mécanisme diffusionnel de type Coble qui est généralement reconnu, tandis que dans le domaine des fortes contraintes, un mécanisme de déformation par montée des dislocations est considéré comme prépondérant. Des divergences existent encore sur les mécanismes qui gouvernent la déformation du fait, entre autres, de la dispersion des valeurs de coefficients de diffusion de l'uranium, en particulier aux joints de grains (cf. Chapitre 1, paragraphe 1-2.).

La frontière entre les domaines de contraintes (faibles /basses et fortes/hautes) est fonction de paramètres matériaux. C'est l'effet taille de grains qui est généralement mis en évidence pour différencier le comportement mécanique des matériaux UO₂. Mais il est important de noter que c'est généralement une taille de grains moyenne des microstructures qui est donnée, taille de grains moyenne mesurée dans la plupart des cas par la méthode des intercepts. La distribution en taille de grains, en particulier l'homogénéité de celle-ci, est très peu voire jamais renseignée or celle-ci pourrait donner davantage d'éléments de comparaison entre deux microstructures à tailles de grains moyens équivalents mais dont les distributions de tailles de grains diffèrent. Très peu de résultats ont été obtenus sur l'effet de la configuration de la porosité en intergranulaire ou intragranulaire.

Pour ce qui est de l'effet des conditions de sollicitation, c'est essentiellement les effets de la contrainte et de la température qui sont reportés dans la littérature.

La caractérisation de pastilles d'UO₂ déformées a permis de mettre en exergue l'existence d'un endommagement hétérogène, localisé au centre la pastille. La zone endommagée s'étend au fur et à mesure que la déformation augmente.

Cependant, plusieurs axes d'études sont encore peu explorés :

- il y a peu d'études sur la genèse de l'endommagement, autrement dit quand et comment il apparaît pendant la déformation. Pour cela, il faudrait réaliser des essais de déformation mécanique pour des taux de déformation relativement bas (inférieurs à 4%),
- la forme de l'endommagement pourrait peut-être renseigner sur les mécanismes de déformation en jeu tout au long de la déformation,
- un éventuel effet de la taille de grains sur la naissance et l'évolution de l'endommagement est mal connu.

Ces axes d'études seront explorés dans cette thèse.

Chapitre 3

Méthodes expérimentales

3.1. Caractérisation des poudres d'UO₂	57
3.2. Dispositif expérimental de suivi de la densification des poudres	58
3.2.1 Présentation du dilatomètre	58
3.2.2 Traitement des données	58
3.3. Caractérisation des frittés par analyse d'images	60
3.3.1 Préparation des échantillons	61
3.3.2 Traitement et analyse d'images	62
3.3.3 Passage 2D → 3D	63
3.4. Caractérisation des frittés par des essais mécaniques	65
3.4.1 Description de la machine d'essais	65
3.4.2 Contrôle et mesure de la température	66
3.4.3 Contrôle de la contrainte et mesure de la déformation	67

Chapitre 3: méthodes expérimentales

L'objectif de ce chapitre est de préciser les techniques d'élaboration et de caractérisation utilisées dans cette thèse. En particulier, nous précisons les protocoles spécifiques au laboratoire, qui peuvent différer de ceux généralement utilisés, ainsi que les traitements particuliers que nous avons mis au point.

3.1. Caractérisation des poudres d'UO₂

Le protocole de caractérisation d'une poudre comprend trois méthodes complémentaires :

- **l'acquisition d'images à différentes échelles, par microscopie électronique à balayage MEB FEG** (Philips XL30) pour connaître les caractéristiques morphologiques des particules de poudre et estimer la taille des cristallites $\Phi_{cristallites}(MEB)$. Les données ainsi obtenues ont une valeur qualitative, et ne sont pas toujours statistiques, en particulier pour ce qui est de la taille des particules.
- la **mesure de la surface spécifique** réalisée sur un équipement Micromeritics (modèle ASAP 2020) est fondée sur le modèle classique B.E.T (Brunauer, Emmett et Teller) qui utilise la quantité de gaz adsorbée (dans notre cas de l'azote) à la surface des particules. En faisant l'hypothèse que les particules sont denses, la valeur de surface spécifique mesurée S_{BET} peut aussi s'exprimer sous la forme d'une taille équivalente des particules de poudre, qui est le diamètre de particules sphériques du même matériau qui auraient la même surface spécifique :

$$\phi(BET) = \frac{6}{\rho(X) * S_{BET}} \quad (15)$$

Où $\rho(X)$ est la masse volumique du matériau, ici UO₂ ($\rho = 10,96 \text{ g/cm}^3$) ou U₃O₈ ($\rho = 8,38 \text{ g/cm}^3$).

- La **granulométrie** des poudres est mesurée avec un granulomètre laser (Beckman Coulter LS 13 320) dont le principe de fonctionnement est classique : analyser la diffraction du faisceau laser résultant de l'interaction entre les particules de poudre et le faisceau laser incident. Les mesures sont effectuées en milieu liquide en utilisant un agent dispersant (DAXAD 15). Dans le cas de poudres très fines, des ultrasons sont classiquement utilisés pour assurer la désagglomération des poudres, mais ce traitement, s'il divise bien les agglomérats existants, tend aussi à former d'autres agglomérats. Pour contourner cette difficulté, nous avons utilisé un protocole mis au point au laboratoire il y a plusieurs années, qui comprend 7 mesures successives pour chaque poudre. La première mesure est faite après une simple dispersion, sans ultrasons ; les mesures suivantes sont réalisées après passage aux ultrasons : 1 minute d'ultrasons pour les mesures 2 à 6, 6 minutes pour la dernière mesure. La mesure retenue est celle qui conduit à la distribution granulométrique contenant le moins d'agrégats/agglomérats, c'est-à-dire celle qui correspond à la plus forte désagglomération. Pour une grande majorité de poudres que nous avons étudiée, l'ajout d'ultrasons donne l'effet escompté : désagglomérer la poudre. C'est donc une distribution granulométrique obtenue après un passage aux ultrasons qui est dans la plupart des cas choisis (Figure 29-a). Mais il y a des poudres, en particulier celles qui

contiennent une majorité de fines, pour lesquelles l'ajout d'ultrasons ré-agglomère la poudre (Figure 29-b).

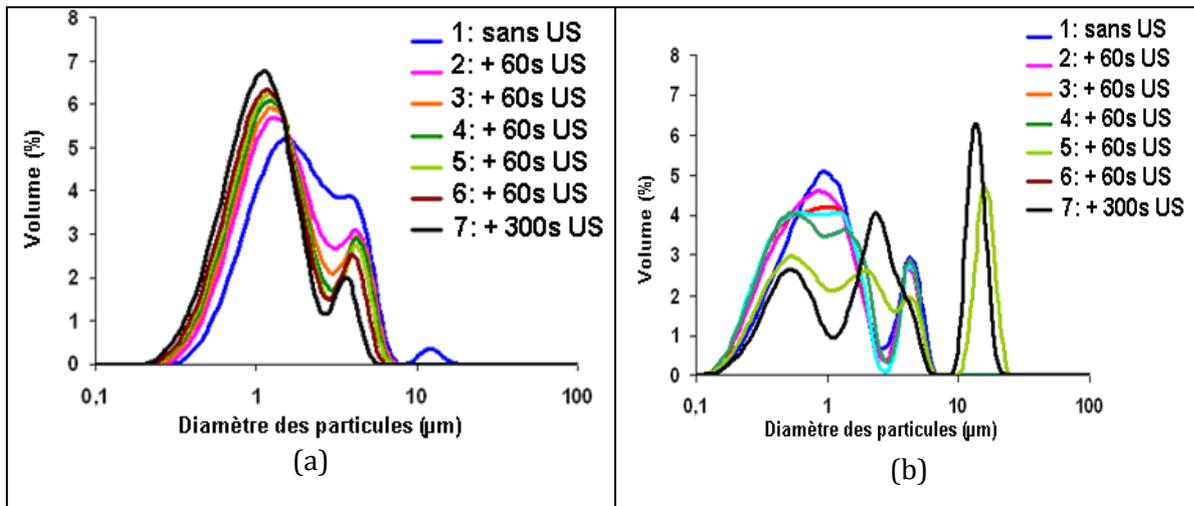


Figure 29 : mesures successives obtenues sur deux poudres d' UO_2 par granulométrie laser après une série de traitements de « désagglomération » aux ultrasons (US) : (a) poudre pour laquelle la désagglomération est effective ; (b) poudre montrant des ré-agglomérations

3.2. Dispositif expérimental de suivi de la densification des poudres

Le suivi de la densification des poudres est réalisé dans un dilatomètre vertical Setaram® (modèle DHT 2050). Le frittage est effectué sous argon hydrogéné (5% H_2) et le cycle de frittage comprend une montée en température à vitesse constante (qui dépend des expériences) et un palier à 1700°C maintenu pendant 4h. Le détail des cycles de frittage utilisés est précisé dans les chapitres 4 et 5.

3.2.1 Présentation du dilatomètre

Le principe du dilatomètre consiste à suivre au cours du temps la variation de hauteur d'un échantillon (pastille) d'un diamètre de 10 mm et d'une hauteur voisine de 10 mm pendant le traitement thermique. Le dispositif est relié à un ordinateur qui contrôle les conditions de frittage et enregistre les mesures (temps, hauteur de l'échantillon). La pastille est placée dans un four sous atmosphère contrôlée munie d'un thermocouple en tungstène rhénium. Un palpeur relié à un système de détection, permet de suivre l'évolution de la hauteur de la pastille. Entre le palpeur et la pastille, une galette en alumine d'un millimètre d'épaisseur est placée entre eux pour éviter que le palpeur de mesure altère la surface de la pastille.

3.2.2 Traitement des données

Le dilatomètre permet d'obtenir à chaque instant la variation de la longueur de l'échantillon. Cependant, la structure en alumine du dilatomètre se dilate aussi lors d'un traitement de frittage. Par conséquent il faut prendre en compte la dilatation de celle-ci. Par ailleurs, les courbes brutes issues du dilatomètre sont « bruitées » car elle présente des variations ou décrochements correspondants à la limite de sensibilité de l'appareil. Nous avons également tenu compte de cette sensibilité dans le traitement de nos résultats.

3.2.2.1. Prise en compte de la dilatation de la structure en alumine

Pour cela, nous avons mesuré à partir du dilatomètre la dilatation d'un échantillon d'UO₂ dense. Etant donné que la dilatation de l'échantillon est connue, les données mesurées lors de son traitement thermique permettent d'en déduire la dilatation de la structure en alumine à toute température par simple soustraction entre les mesures expérimentales et les valeurs calculées à partir des formules suivantes [75] :

- Pour $273 \leq T \text{ (K)} \leq 923$

$$L = L_{273} (9,9734 \cdot 10^{-1} + 9,802 \cdot 10^{-6} \times T - 2,705 \cdot 10^{-10} \times T^2 + 4,391 \cdot 10^{-13} \times T^3)$$

- Pour $923 \leq T \text{ (K)} \leq 3120$

$$L = L_{273} (9,9672 \cdot 10^{-1} + 1,179 \cdot 10^{-5} \times T - 2,429 \cdot 10^{-9} \times T^2 + 1,219 \cdot 10^{-12} \times T^3)$$

Où L_{273} est la hauteur de l'échantillon à $T= 273 \text{ K}$

La dilatation de la structure en fonction de la température est reportée sur la Figure 30.

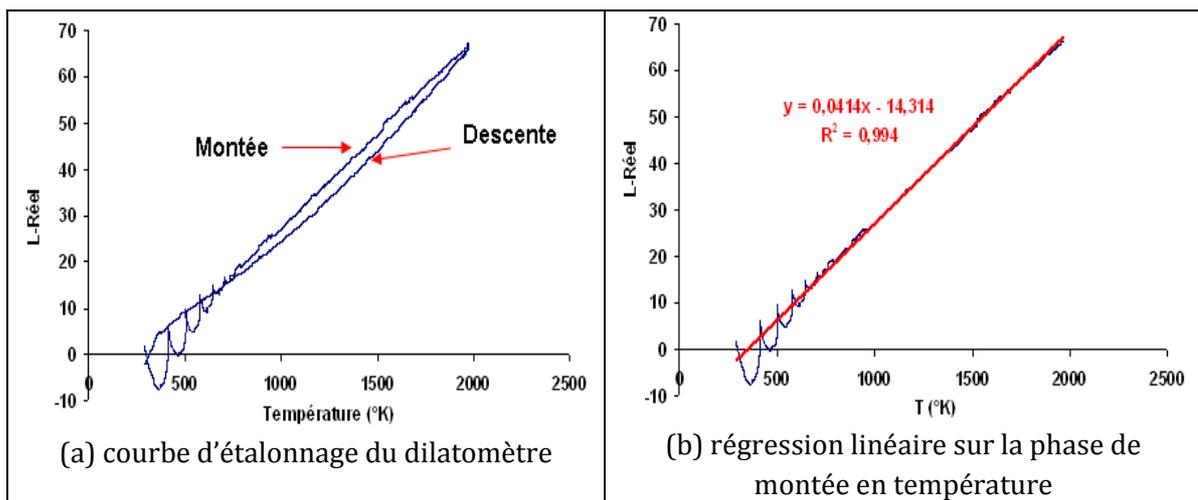


Figure 30: courbe d'étalonnage du dilatomètre

Le décalage que l'on observe entre la montée à 5°C/min et la descente en température à 10°C/min s'explique par la position et la taille/masse du thermocouple par rapport à celles de l'échantillon. En particulier, la différence entre la taille/masse du thermocouple et celle de l'échantillon conduit à une inertie thermique différente.

Les oscillations observées entre l'ambiante et 600°C environ lors de la montée en température sont dues aux paramètres de régulation qui sont adaptés pour les hautes températures et non pour les basses températures.

Une régression linéaire de la courbe de la Figure 30 entre 700°C et 1700°C lors de la montée en température permet de déterminer la correction due la dilatation de la structure à appliquer en fonction de la température aux données expérimentales fournies par le dilatomètre ($\Delta \ell_{dilato}^d$) pour connaître la variation de longueur réelle de l'échantillon $\Delta \ell_{réelle}^r$. La température est exprimée en Kelvin. $\Delta \ell_{réelle}^r(T) = \Delta \ell_{dilato}^d(T) - 0,0414 * T$ (16)

3.2.2.2. Réduction du bruit de mesure

Un zoom sur les zones de décrochement présentes sur les courbes brutes permet d'estimer la limite de sensibilité du dilatomètre à environ 2 µm (Figure 31). En moyenne, le retrait total mesuré est de 1800 µm pour un suivi dilatométrique comportant environ 5000 points, soit un enregistrement tous les demi-microns.

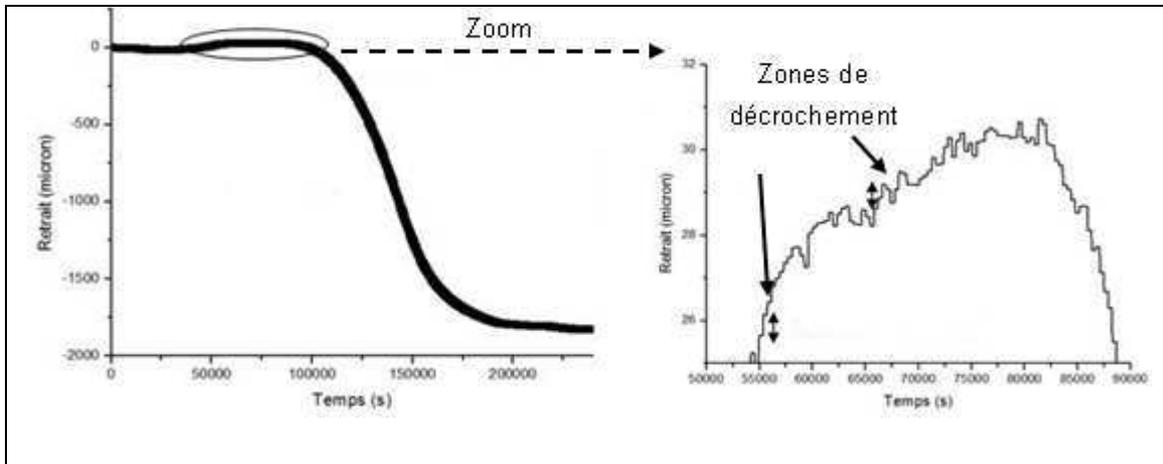


Figure 31: courbes de retrait établies à partir des données brutes du dilatomètre

Un échantillonnage est effectué pour réduire le nombre de points de la courbe brute. Les variations inférieures à 2 µm sont absorbées de façon à minimiser la perte d'informations.

Le calcul de la densité ρ à partir du retrait Δl par la relation :

$$\rho = \frac{m_f}{\frac{\pi}{2} * l_i * [d_i * (1 + A * \frac{\Delta l}{l_i})]^2 * (1 + \frac{\Delta l}{l_i})} \quad (17)$$

où m_f est la masse après frittage de la pastille, d_i son diamètre initial et l_i sa longueur/hauteur initiale.,

A est un coefficient d'anisotropie défini par le rapport entre le retrait radial et le retrait axial ($A = (l_{finale} - l_{initiale}) / (d_{finale} - d_{initial})$). Il est supposé constant durant tout le frittage dans le dilatomètre. Ces retraits sont calculés à partir des mesures de la hauteur et du diamètre de la pastille avant et après frittage dans le dilatomètre.

3.3. Caractérisation des frittés par analyse d'images

Les mesures macroscopiques de dimensions et de densité (méthode Archimède) effectuées sur les pastilles sont complétées par une caractérisation de la microstructure par analyse d'images : tailles de grains, porosité intergranulaire et porosité intragranulaire. Les valeurs de porosité obtenues par analyse d'images ont été comparées aux mesures macroscopiques de densité afin de tester la validité de la méthode de saisie et de traitement des images. Cette démarche est détaillée dans le chapitre 4, paragraphe IV-3).

Dans ce chapitre, nous précisons le protocole de préparation des échantillons avant l'acquisition d'images, puis le traitement des images.

3.3.1 Préparation des échantillons

Le protocole le plus répandu consiste, après les étapes de tronçonnage et d'enrobage de la pastille, à polir la demi-pastille enrobée avec une solution de pâte diamantée. L'échantillon ainsi poli « miroir » est ensuite soumis à un traitement thermique sous CO₂ à 1350°C/30min. Cette atmosphère oxydante favorise le gravage des joints de grains. Ainsi à partir d'un microscope optique, une révélation homogène des joints de grains de la pastille est observée (Figure 32-a). Cependant, malgré une relative rapidité de la préparation de l'échantillon (polissage + attaque thermique), une acquisition simple (microscope optique) et un traitement automatique des images du fait du réseau de joints de grains bien marqué, cette méthode présente une limitation : la porosité ne peut pas être quantifiée, car le traitement thermique altère les pores.

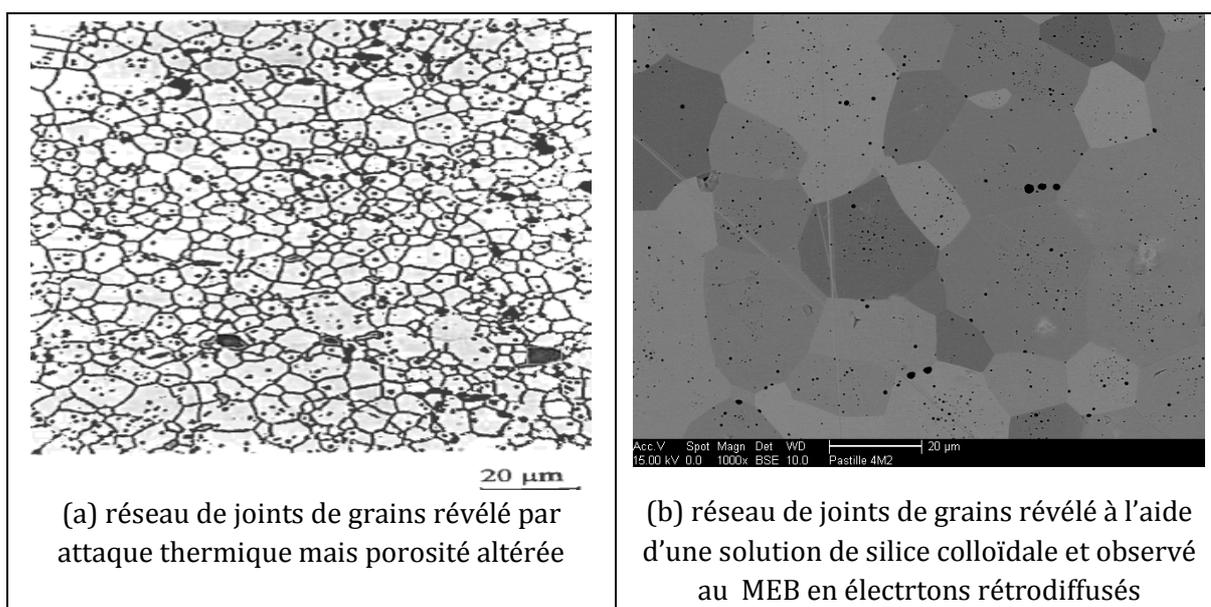


Figure 32 : images issues (a) du protocole de préparation des échantillons le plus répandu (b) de notre protocole de préparation

Le protocole de préparation des échantillons que nous avons défini consiste à utiliser un polissage spécifique (solution de silice colloïdale en suspension) puis à une acquisition des images à partir du MEB. La segmentation, et donc la mesure de leur taille est possible par contraste d'orientation des grains détecté par les électrons rétrodiffusés au MEB (Figure 32-b). Ce mode de préparation n'érode pas la surface de l'échantillon (ce qui est utile notamment pour une analyse EBSD) et n'altère pas la porosité. Ainsi, même si avec cette préparation le mode d'acquisition des images est plus lourd (MEB au lieu du microscope optique), les distributions de taille de grains et de porosité peuvent être déterminées sur les mêmes images. Pour chaque échantillon étudié, plusieurs photos sont prises au MEB et les grandissements et résolutions sont choisis de manière à :

- prendre en compte un nombre de grains optimal pour la distribution de tailles de grains (au moins 500 grains)
- prendre en compte aussi bien les gros que les petits pores pour la distribution de la porosité, (voir chapitre 4, paragraphe IV-3).

3.3.2 Traitement et analyse d'images

Le traitement global pour extraire les grains et la porosité intergranulaire et intragranulaire à partir de chaque image est présenté sur la Figure 33.

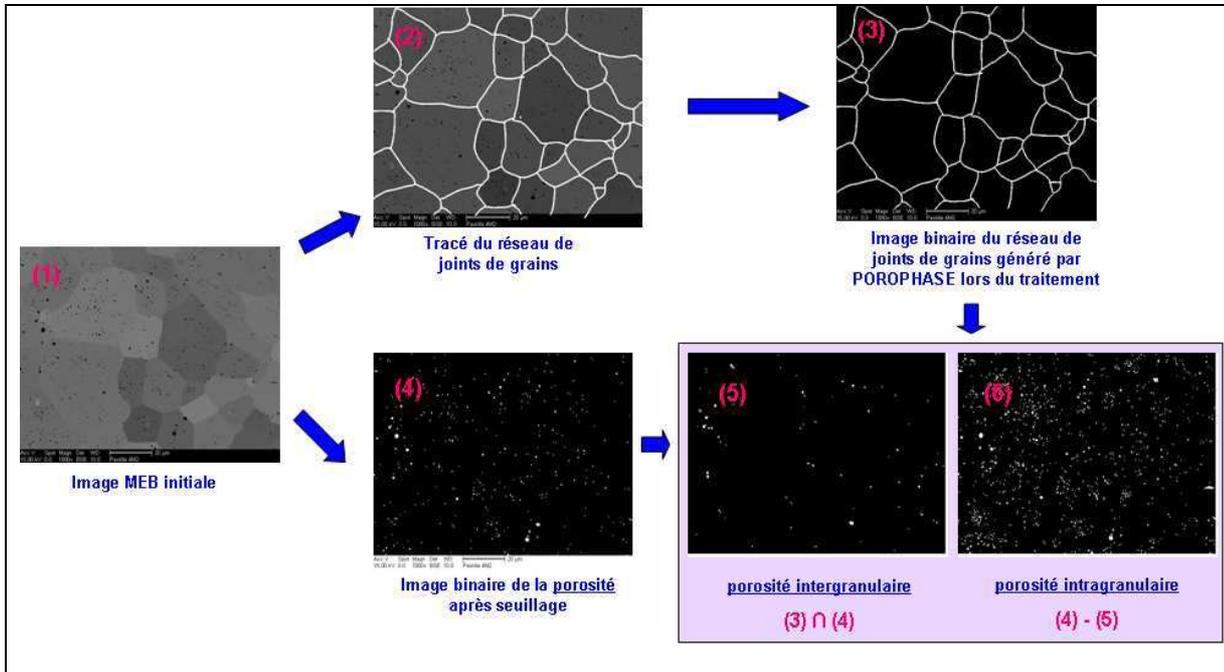


Figure 33 : schéma du traitement d'images appliqués pour définir la taille de grain et la porosité inter et intragranulaire

L'extraction du réseau **de grains** est la partie la plus longue du traitement. Elle repose sur le contraste des grains que l'on observe sur les photos MEB (Figure 32-b). Ce contraste n'est pas toujours suffisant pour automatiser complètement la détection du réseau de joints de grains NEMO [76]. C'est ainsi que nous avons décidé, comme la plupart des laboratoires travaillant ce type d'images, de tracer réseau de joints de grains de façon manuelle, en utilisant une palette graphique. Ce traitement est plus rapide que l'utilisation des outils que nous avons testés qui permettent un traitement semi-automatique mais pour lesquels des corrections du réseau de joints de grains généré sont à apporter.

Un simple seuillage de l'image MEB initiale permet d'obtenir la porosité. L'intersection de l'image du réseau de joints de grains avec l'image de la porosité totale permet d'identifier la porosité la porosité intergranulaire. La porosité intragranulaire est obtenue par la simple soustraction de la porosité intergranulaire à la porosité totale (Figure 33).

Le traitement des images et les mesures sont effectués avec le logiciel commercial ProAnalysis®. Dans ce logiciel, un module spécifique, POROPHASE [77] a été implémenté par J. Noirot pour traiter plusieurs images simultanément et réunir l'ensemble des données de sortie dans un seul et même fichier Excel. Pour la taille de grains comme pour celle des pores, c'est le Diamètre du Cercle Equivalent (DCE), c'est-à-dire le diamètre du cercle de même aire que l'objet qui est utilisé.

3.3.3 Passage 2D → 3D

Les mesures de la taille de grains et de la porosité que nous avons définies caractérisent les sections 2D des grains et des pores, et ne caractérisent donc pas directement les objets 3D (grains et pores) qui constituent la microstructure.

Pour évaluer les données correspondantes, les méthodes les plus répandues sont celles de Saltykov [78] qui, sont basées sur 2 hypothèses-clés : les objets (grains ou pores) sont sphériques, et la distribution granulométrique est discrète. Le point de départ est l'histogramme des diamètres mesurés sur les sections 2D, dont les classes sont de largeur d_i ($0, d_1, d_2 = 2d_1, d_3=3d_1 \dots$). Parmi les distributions 3D d'objets pouvant donner lieu à cet histogramme des sections, la méthode calcule la distribution **discrète** de **sphères**, de tailles $D_1=d_1, D_2=2d_1, \dots D_n=nd_1$. Ce calcul utilise le fait que l'intersection d'une sphère de diamètre D avec un plan de coupe est un disque de diamètre d tel que $d \leq D$, et la probabilité (aisément calculable) d'obtenir un disque dans un intervalle de diamètre $]d_i, d_{i+1}]$ [78].

Toutefois, la méthode de Saltykov calcule les valeurs dans chaque classe à partir des classes de tailles supérieures, conduit parfois à des valeurs négatives dans certaines classes de tailles de grains (Figure 34). Le résultat, mathématiquement exact, n'est pas physiquement acceptable, et supprimer les valeurs négatives n'est pas justifié et peut introduire des incohérences.

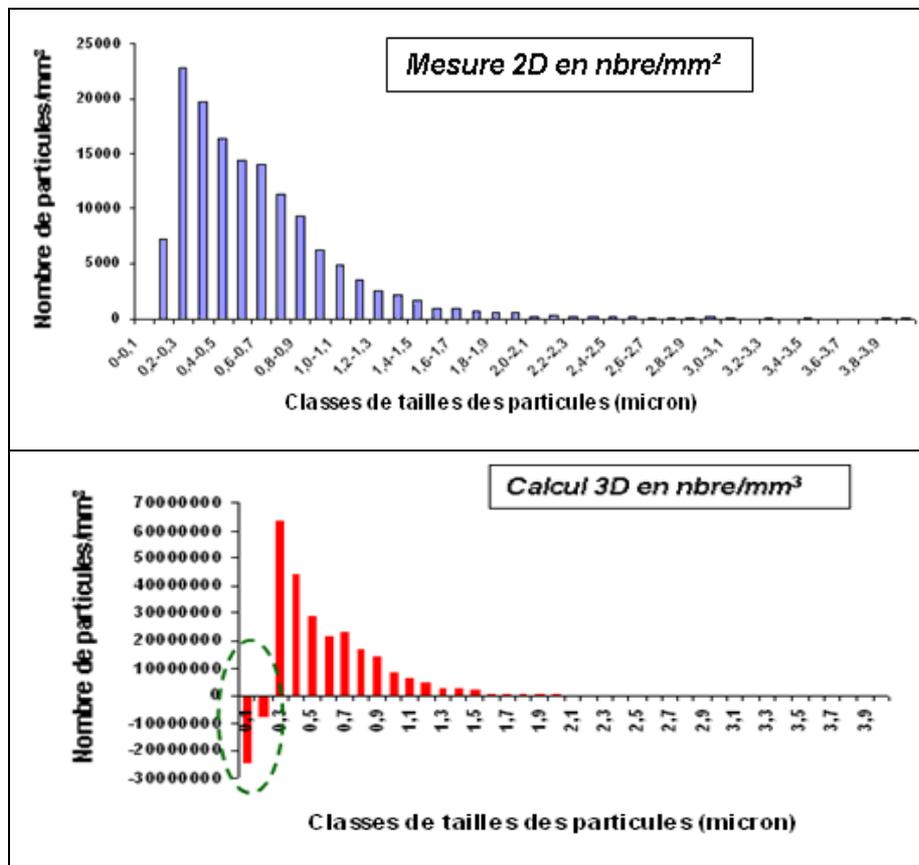


Figure 34 : illustration de l'obtention de valeurs négatives pour certaines tailles par l'application de la méthode de Saltykov

Une alternative est la méthode itérative développée par J. Noirot [79], qui repose sur les deux mêmes hypothèses-clés de Saltykov (grains sphériques et distribution discrète de tailles de grains), mais permet d'obtenir une solution 3D approchée dont toutes les valeurs sont positives ou nulles par itérations successives à partir d'une distribution initiale :

$$N_{vi}^0 = \frac{N_{ai}^{mes}}{2d_i} \quad (18)$$

Où d_i est le diamètre maximal des grains de la classe i , N_{ai}^{mes} le nombre de grains/mm² mesuré (2D) dans la classe i , N_{vi} le nombre de sphères de diamètre d_i par unité de volume.

On calcule ensuite la distribution 2D (N_{ai}^0) qui correspond à la distribution 3D (N_{vi}^0). L'écart $\Delta N_{ai}^0 = N_{ai}^0 - N_{ai}^{exp}$ entre estimation et expérience dans chaque classe est en général trop grand, et une nouvelle proposition est calculée :

$$N_{vi}^1 = N_{vi}^0 \times \frac{N_{ai}^{mes}}{N_{ai}^0} \quad (19)$$

La procédure est répétée ($N_{vi}^{j+1} = N_{vi}^j \times \frac{N_{ai}^{mes}}{N_{ai}^j}$) jusqu'à ce que l'écart $\Delta N_{ai}^j = N_{ai}^j - N_{ai}^{exp}$ soit

suffisamment faible. La convergence de cette méthode, implémentée dans un fichier Excel est assez rapide (généralement moins de 10 itérations).

Les résultats des passages 2D -> 3D que nous avons effectués à partir de cette méthode sur les données de distributions 2D en taille de grains et en porosité montrent que la différence entre les données 2D et 3D ne sont pas significatifs pour les échantillons que nous avons étudiés (exemple sur la Figure 35). Par la suite, nous discuterons uniquement des résultats 2D.

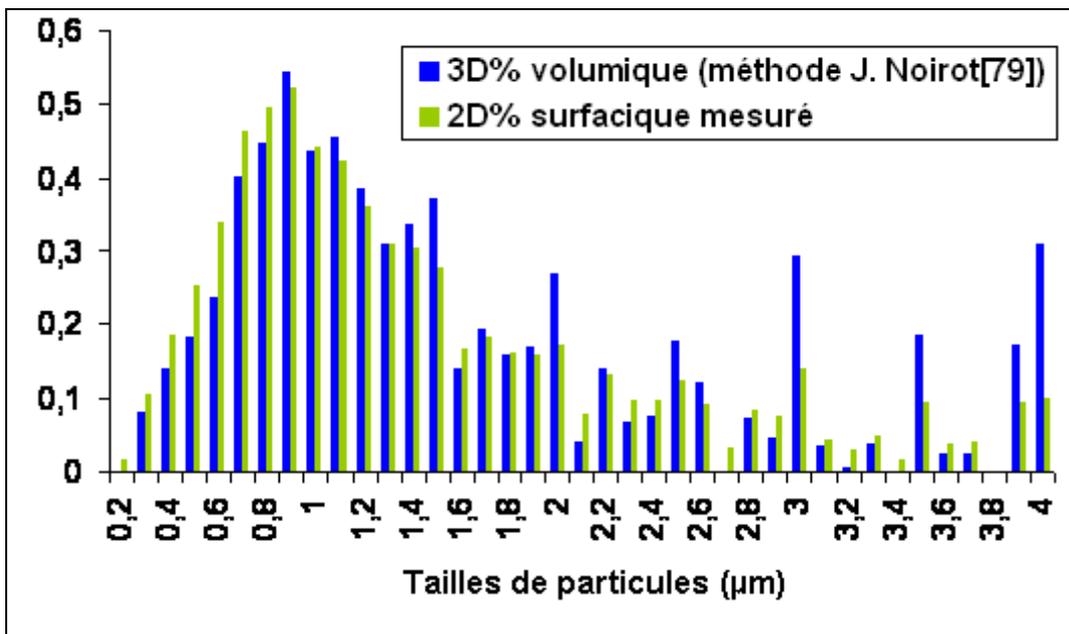


Figure 35 : illustration de la confrontation des résultats de passage 2D -> 3D obtenus à partir de la méthode développée par J. Noirot [79] pour un échantillon

3.4. Caractérisation des frittés par des essais mécaniques

Nous avons réalisé des essais à vitesse imposée (DVC) et de fluage en compression uniaxiale (le principe des essais est décrit dans le chapitre 2). Ces essais ont été effectués sous Ar-5% H₂ (balayage : 50 l/h). Plus de 40 pastilles ont été testées :

- **en fluage** pour des gammes de contraintes allant de 10 MPa à 70 MPa. La majorité des essais a été réalisée à 1500°C ($\pm 25^\circ\text{C}$). Quelques essais ont été effectués à 1400°C et 1600°C ($\pm 25^\circ\text{C}$).
- **en DVC** pour une vitesse de 20 $\mu\text{m. min}^{-1}$ ($\approx 10\%/h$ pour les échantillons testés) et pour une température égale à 1500°C ($\pm 25^\circ\text{C}$).

Avant de procéder aux essais, la mesure des dimensions de chaque pastille d'UO₂ est effectuée. Leurs caractéristiques microstructurales sont déterminées par analyse d'images sur des échantillons élaborés dans les mêmes conditions (cf. Paragraphe 3.3).

3.4.1 Description de la machine d'essais

Le schéma du dispositif est donné sur la Figure 36. Il s'agit d'une machine d'essais mécanique à vis de la marque Instron, modèle 1185, d'une capacité de 10 tonnes.

La pastille est placée dans l'enceinte du four, entre deux cales en tungstène reliées aux tiges des extensomètres. Ce sont ces cales qui transmettent à la pastille l'effort appliqué à partir de la partie supérieure par le déplacement de la traverse mobile. Ces cales sont munies d'évidements aménagés pour faciliter le positionnement et le centrage de l'échantillon et garantir l'homogénéité de la force appliquée sur les deux faces planes de la pastille.

Dans le cas d'un essai DVC, le mouvement de la traverse mobile est piloté via un tiroir de commandes manuelles qui permet d'atteindre des vitesses de déformation allant jusqu'à 1 m.min⁻¹.

Pour un essai de fluage, c'est un système d'avertissement en charges qui pilote le déplacement de la traverse et qui permet de maintenir une contrainte constante lors de l'essai. Le capteur de charge, solidaire de la traverse mobile et préalablement étalonné en utilisant un anneau dynamométrique, permet de mesurer selon l'essai, la déformation ou la contrainte résultante. L'ensemble du dispositif est relié à un ordinateur qui permet à la fois de piloter l'essai et d'acquérir les résultats via le logiciel commercial Bluehill®.

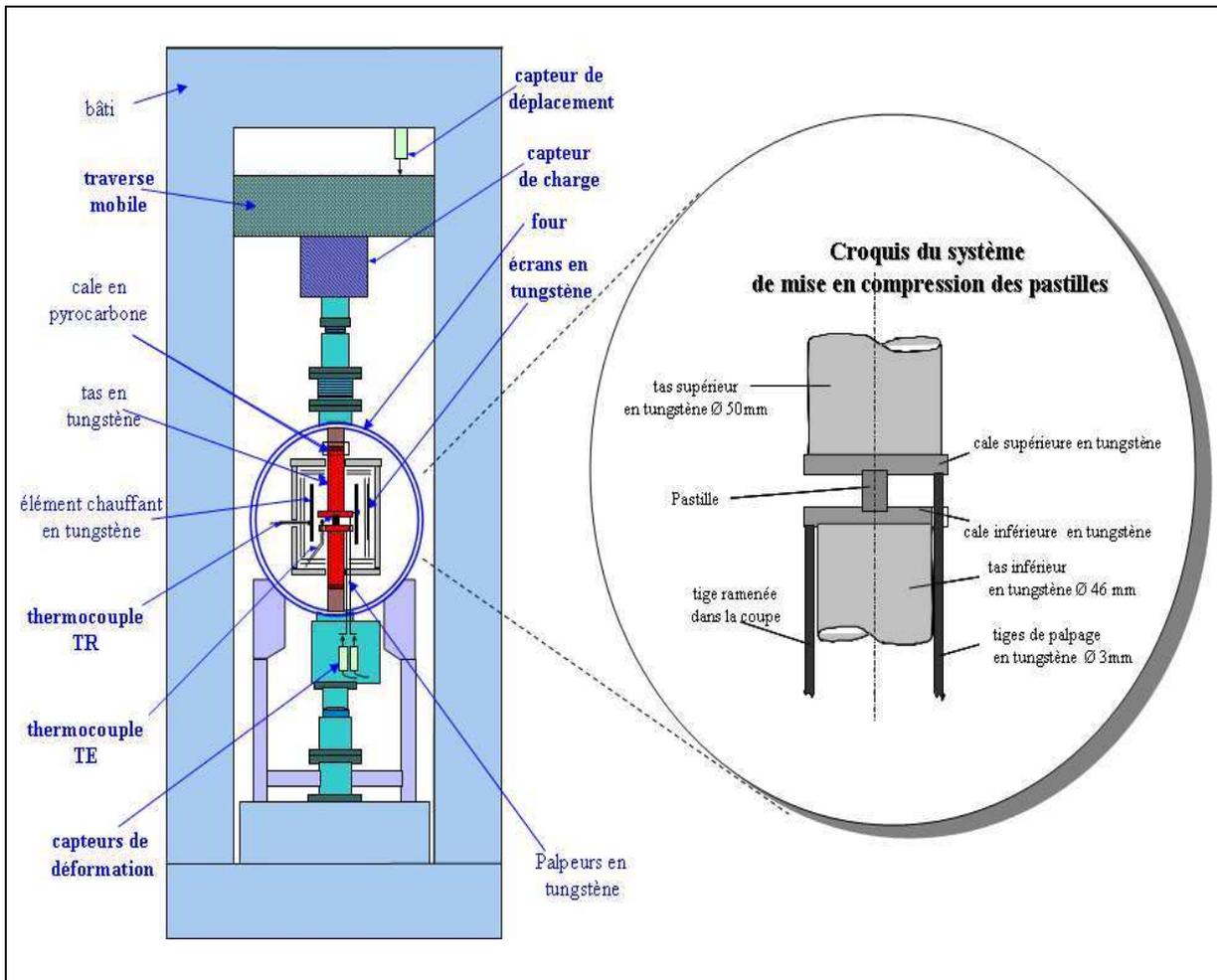


Figure 36 : schéma de la machine d'essai mécanique [60]

3.4.2 Contrôle et mesure de la température

L'enceinte du four, construite en acier inoxydable, possède une double paroi assurant le refroidissement par une circulation d'eau. L'étanchéité est assurée par des brides et joints toriques. L'élément chauffant, en maille de tungstène, est constitué de demi-cylindres l'une est fixée sur la porte du four et l'autre entoure l'emplacement de l'éprouvette. L'isolation thermique est assurée par un jeu d'écrans en molybdène et en tungstène.

Le four est muni de deux thermocouples : un thermocouple de régulation (TR) en tungstène/rhénium 5%, qui est placé entre la résistance arrière et le premier écran en tungstène et un thermocouple de contrôle de la température de l'échantillon (TE) en tungstène/rhénium 26%, qui est placé à environ 18 mm de la surface de l'échantillon dans une encoche située dans la cale inférieure. Cependant la position du thermocouple *TE* est légèrement variable d'un échantillon à l'autre. Une variation de l'ordre du millimètre conduit à une variation de température d'environ 25°C.

Pour prendre en compte ces variations de températures, des mesures d'étalonnage ont été effectuées en positionnant un troisième thermocouple (Platine Rhodié 6 % / Platine Rhodié 30 %) au centre d'un trou percé latéralement dans une pastille. Les essais d'étalonnage sont effectués sous argon pur. Ainsi, en faisant varier la température de régulation, la température interne de la pastille est mesurée (Figure 37). Par l'étalonnage, c'est la température interne de la pastille qui sera prise en compte lors des essais réalisés par la suite.

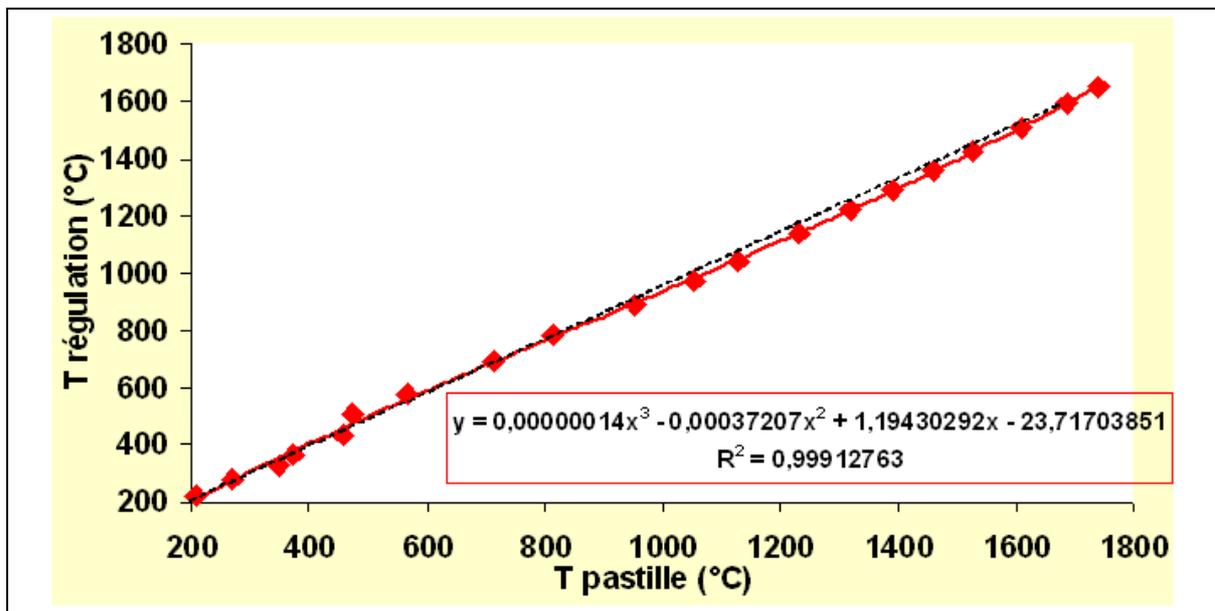


Figure 37 : Température du thermocouple de régulation du four installé sur la machine d'essais mécaniques en fonction de la température de la pastille testée

3.4.3 Contrôle de la contrainte et mesure de la déformation

Le contrôle de la contrainte est entièrement automatisé et géré à partir du logiciel commercial Bluehill® de l'ordinateur connecté à la machine. Il est ainsi possible, tout au long de l'essai, de suivre les mesures de déplacement de la traverse, de charge et de déplacement des extensomètres. Ce sont les mesures de déplacement des extensomètres (prolongés par les tiges en tungstène - Figure 36 -) qui permettent de remonter à la valeur de la déformation à partir d'une mesure différentielle. La valeur ainsi obtenue est plus précise que celle déduite du déplacement de la traverse, surtout pour de faibles déformations.

Lors de la mise sous charge, la pastille peut se déformer en tonneau occasionnant ainsi des changements dimensionnels, en particulier au niveau de la section de la pastille. Ces changements sont pris en compte dans le calcul des contraintes et déformations vraies. Le passage des contraintes/déformations nominales aux contraintes/déformations vraies est détaillé dans le chapitre 4, § VII-1-2.

Généralement, en dessous de 10% de déformation, l'écart entre déformations nominale et vraie est minime.

Chapitre 4

Frittage et comportement mécanique aux hautes températures de poudres d'UO₂ industrielles

4.1. Objectif	71
4.2. Morphologie des poudres d'UO₂ et mise en œuvre : quelques caractéristiques	71
4.3. Densification des poudres	77
4.4. Microstructures des échantillons denses	86
4.4.1 Densité après frittage.....	86
4.4.2 Distributions en taille de grains.....	87
4.4.3 Distribution de la porosité.....	88
4.5. Synthèse	92
4.6. Essais mécaniques en compression	93
4.6.1 Comportement mécanique des échantillons sollicités à 1500°C	94
4.6.2 Energie d'activation, exposant de contrainte et exposant de taille de grains...	103
4.6.3 Synthèse	108
4.7. Caractérisations macrostructurales et microstructurales après déformation	109
4.7.1 Caractérisation macroscopiques et observation de l'endommagement.....	109
4.7.2 Caractérisation des défauts dus à l'endommagement	120
4.8. Synthèse et discussion	128

Chapitre 4: frittage et comportement mécanique aux hautes températures de poudres d'UO₂ industrielles

4.1. Objectif

Pour être en mesure de fabriquer de nouveaux combustibles UO₂ dont les propriétés seraient optimisées, il est indispensable de bien connaître et de maîtriser les propriétés des combustibles UO₂ déjà existants. C'est notre objectif dans ce chapitre dans lequel nous déterminons les corrélations entre:

- les caractéristiques des poudres d'UO₂ industrielles (en particulier le taux d'agrégation/agglomération et la morphologie des particules) et leurs comportements à la densification lors du frittage (suivi par dilatométrie)
- les caractéristiques des poudres d'UO₂ industrielles et les paramètres microstructuraux des frittés (tailles de grains, densités et porosités intergranulaire et intragranulaire)
- les paramètres microstructuraux des frittés et leur comportement mécanique dans le domaine ductile (essais de fluage et de déformation à vitesse constante).

4.2. Morphologie des poudres d'UO₂ et mise en œuvre : quelques caractéristiques

Par la suite, nous désignons par P1, la poudre brute issue d'un procédé de synthèse en voie humide et par P2 celle issue d'un procédé de synthèse en voie sèche. Ces poudres d'UO₂ sont « complexes » du fait de leurs procédés de synthèse industriel (cf. Chapitre I, paragraphe I-1). Par poudres « complexes », nous entendons que les cristallites, entités élémentaires des poudres, sont agrégées et agglomérées entre elles (Figure 38).

Nous désignons par agrégats des cristallites liées par des ponts solides, leur forme est dendritique ; et par agglomérats un ensemble d'agrégats liés par des liaisons de plus faible énergie (Van Der Waals, électrostatiques, ponts capillaires). Les agglomérats ne peuvent plus être distingués après la mise en forme des poudres alors que les agrégats persistent.

Afin de diminuer le taux d'agrégation des poudres d'UO₂ brutes P1 et P2, elles ont été broyées dans un broyeur vibrant avec des galets en alumine pendant 90 min (temps pour lequel une désagglomération/réagglomération optimale des poudres est obtenue). Les analyses chimiques effectuées par Inductively-Coupled-Plasma / Atomic-Emission-Spectrometry – ICP-AES – sur les poudres désagglomérées P1_D et P2_D (P1_D poudre P1 désagglomérée et P2_D poudre P2 désagglomérée) n'ont pas détecté d'impureté/pollution attribuable à ce traitement de désagglomération.

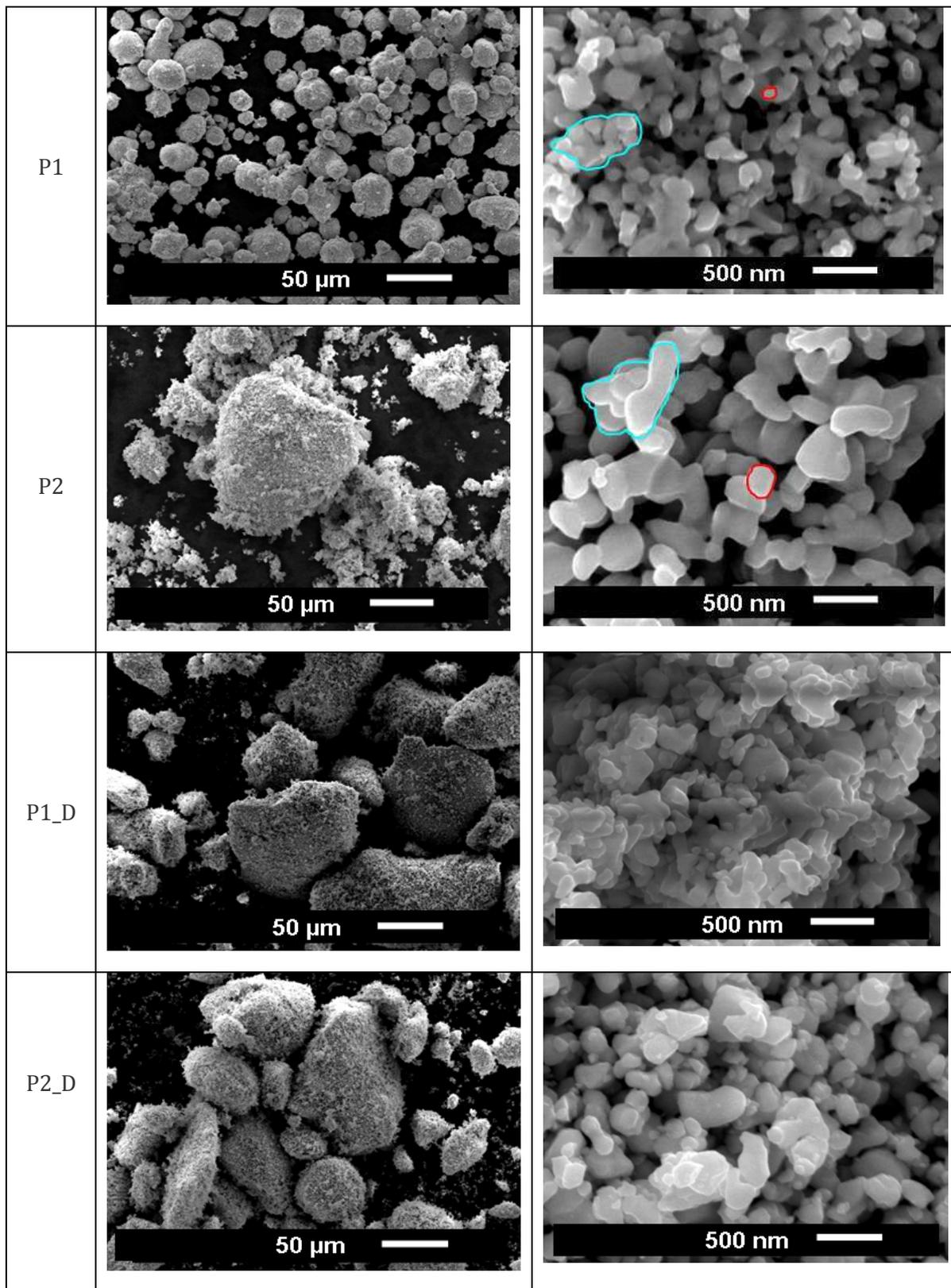


Figure 38 : photos MEB des poudres d'UO₂ brutes et désagglomérées (des cristallites sont cerclées de rouge et des agrégats de bleu sur les photos des poudres brutes P1 et P2)

Les photos MEB des 4 poudres d'UO₂ montrent que :

- La poudre P1 est constituée d'agglomérats de forme assez régulière proche d'une sphère, dont la plupart ont une taille comprise entre 10 et 40 μm, alors que la poudre

P2 montre des agglomérats plus irréguliers, variant entre quelques microns et plus de 100 μm . La « désagglomération » conduit à une restructuration complète à l'échelle des agglomérats, les deux poudres « désagglomérées » montrant des agglomérats très semblables, assez réguliers, dont la plupart ont une taille comprise entre 20 et 100 μm .

- les cristallites de la poudre P1 (≈ 100 nm) apparaissent plus petites que celles de la poudre P2 (≈ 200 nm). Comme on pouvait s'y attendre, la « désagglomération » ne modifie pas ces objets élémentaires.
- Les agrégats des poudres P1 et P2 semblent avoir des structures similaires et sont formés de quelques dizaines de cristallites. Compte tenu de la taille des cristallites, les tailles d'agrégats entre les deux poudres sont dans un rapport d'à peu près 2 (400 à 500 nm pour P1, 800 à 1000 pour P2 ; le procédé de désagglomération conduit à une simplification de la forme des agrégats qui est difficile à voir sur les micrographies mais qui se traduit par une augmentation de la surface spécifique.

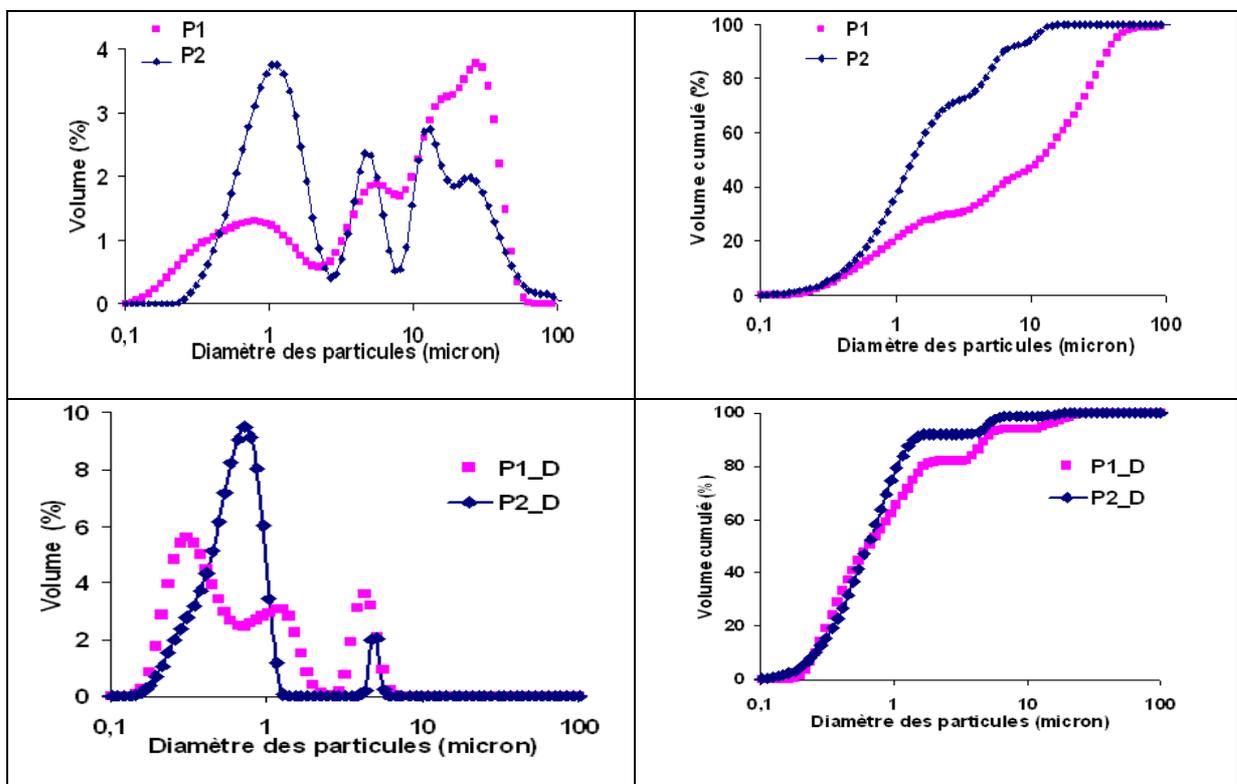


Figure 39 : analyse granulométrique des poudres d'UO₂ par granulométrie laser (densité de distribution et distribution cumulée)

Les mesures par granulométrie laser (cf. Chapitre 3, paragraphe 3.1.) ne détectent pas les cristallites mais les agrégats et les agglomérats :

- trois modes apparaissent sur les densités de distribution des poudres brutes P1 et P2 (Figure 39). Le premier mode, autour de 1 μm , représente vraisemblablement des agrégats ou assemblages de quelques agrégats, puisqu'il correspond, à des tailles voisines de celles observées sur les micrographies et plus faibles pour P1 que pour P2. Les deux autres modes correspondent à des agglomérats, puisque leur taille (5 à 50 μm) est beaucoup plus grande que celle des cristallites. On ne retrouve pas, entre les deux poudres, les différences observées sur les micrographies. Plus encore, les valeurs

de taille médiane déduites de la représentation en cumulé montre pour la poudre P1 une taille $D_{50}(P1) \approx 12 \mu\text{m}$ plus élevée que pour P2 $D_{50}(P2) \approx 1 \mu\text{m}$. Mais il faut se rappeler que les mesures granulométriques font l'objet d'un protocole qui met en jeu des étapes de dispersion de ces agglomérats (cf. chapitre 3, paragraphe 3.1.).

- Lorsque les poudres sont « désagglomérées », le premier mode est systématiquement décalé vers les valeurs plus faibles : des agrégats sont vraisemblablement brisés en agrégats plus petits. Les gros agglomérats ($>10 \mu\text{m}$) ont tous disparu, et il ne reste, pour les deux poudres, que très peu d'agglomérats mesurés entre 2 et 10 μm . Le procédé de désagglomération a conduit pour les deux poudres à une taille médiane sensiblement identique : $D_{50}(P1_D) \approx D_{50}(P2_D) \approx 0,7 \mu\text{m}$.

Les résultats des mesures de surface spécifique (méthode BET) réalisées sur les poudres brutes et désagglomérées (Tableau 7) confirment l'effet de la désagrégation. L'augmentation de la surface spécifique (+ 0,7 m^2/g) est plus élevée pour la poudre P1 que pour la poudre P2 (+ 0,4 m^2/g), mais correspond en valeur relative ($\Delta S/S_0$) à une augmentation à peu près identique (20 à 25%).

Les tailles de cristallites mesurées au MEB (Figure 38), sont comparées aux tailles déduites des mesures de surface spécifique et de granulométrie des poudres dans le Tableau 7.

Tableau 7 : tailles caractéristiques déduites, des mesures par granulométrie laser, des mesures de surface spécifique et des observations MEB

	D_{50} (granulo.) (μm)	S_{BET} (m^2/g)	Φ (BET) (nm)	$\Phi_{\text{cristallites}}$ (MEB) (nm)
P1	12	2,9	189	100
P2	1	2,2	250	200
P1_D	0,7	3,6	152	100
P2_D	0,7	2,6	211	200

Les valeurs de $\Phi(\text{BET})$ du Tableau 7 sont calculées par la formule (1) qui donne le diamètre de particules sphériques et denses qui auraient la même surface BET :

$$\phi(\text{BET}) = \frac{6}{\rho(\text{UO}_2) * S_{\text{BET}}} \quad (20)$$

Où $\rho(\text{UO}_2) = 10,96 \text{ g/cm}^3$

Chacune de ces méthodes de mesure de « taille » donne un éclairage différent sur la poudre. L'observation au MEB permet d'identifier sans ambiguïté les particules mesurées (cristallites) mais ne permet pas d'obtenir une valeur statistique. La surface spécifique permet de calculer un diamètre moyen « équivalent » assez représentatif de la taille des cristallites. Pour les particules agrégées, le diamètre équivalent ainsi obtenu est une valeur par excès. Le granulomètre laser mesure des objets plus gros, agrégats ou agglomérats : la procédure de dispersion qui précède la mesure a en principe détruit les agglomérats les plus faibles mais a pu en former d'autres (cf. Chapitre 3, paragraphe 3.1.). Le Tableau 7 met en évidence l'importance de croiser les techniques de caractérisation des poudres pour avoir une vision complète des caractéristiques de ces dernières.

Par le procédé de broyage les poudres d'UO₂ sont désagglomérées puis ré-agglomérées et plus ou moins « désagrégées » mais restent néanmoins complexes, les cristallites ne sont pas individualisées.

Afin de compléter la caractérisation des poudres, des mesures de densités apparente et tassée ont été réalisées (Figure 40).

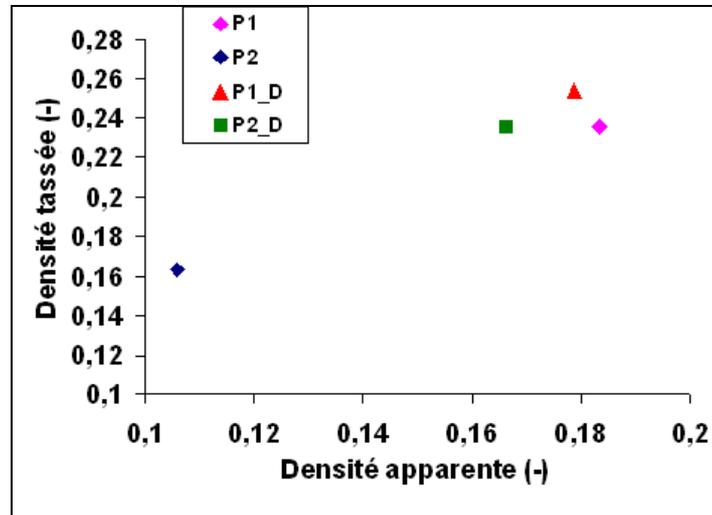


Figure 40 : comparaison des valeurs de densité apparente et tassée des poudres

Les densités apparente et tassée de la poudre P2 sont les plus faibles. C'est la poudre dont les agglomérats sont très irréguliers en forme et très dispersés en taille. Il y a peu de différence entre les trois autres poudres.

Pour ce qui est de la compressibilité (Figure 41), les poudres brutes P1 et P2 ont un comportement très proche, même si pour une pression de compaction comprise entre 200 MPa et 400 MPa, la densité de la poudre P2 est légèrement plus élevée. Le procédé de désagglomération augmente la compressibilité des poudres. Ainsi, les poudres P1_D et P2_D conduisent à des densités quasi identiques, même si la poudre P1_D a une densité légèrement plus élevée dans la plage de pression étudiée (200 MPa à 600 MPa).

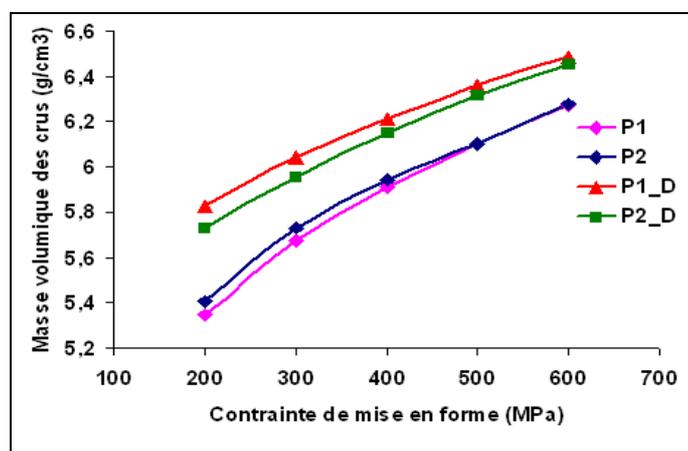


Figure 41 : compressibilité des poudres

En résumé, la caractérisation des poudres d'UO₂ brutes montre que les poudres P1 et P2 sont agrégées/agglomérées. Néanmoins, le procédé de synthèse industriel de la poudre P1 conduit à des cristallites plus petites (d'environ 100 nm) et plus agrégées/agglomérées entre elles que celles de P2.

Le procédé de désagglomération permet de « casser » les agglomérats et certains agrégats des poudres. Cela se traduit essentiellement par une distribution granulométrique obtenue par méthode laser moins étendue et une surface spécifique plus élevée. L'effet de la désagglomération est davantage marqué pour P1 dont la taille médiane (D₅₀) des particules devient plus faible (de 12 µm à 1 µm).

L'effet de la désagglomération sur les densités apparente et tassée des poudres est marqué pour P2 et peu significatif pour P1 mais il faut garder à l'esprit que les taux d'agrégation/agglomération des poudres brutes ne sont pas les mêmes (Figure 39). La désagglomération permet d'obtenir pour les deux poudres des agglomérats quasi identiques. De plus, la désagglomération augmente de manière significative la compressibilité des 2 poudres.

La frittabilité des quatre poudres est illustrée sur la Figure 42. La poudre P1 présente la frittabilité la plus faible tandis que les poudres P2, P1_D et P2_D présentent des frittabilités sensiblement identiques et très élevées. La poudre P1, qui a la surface spécifique la plus élevée avant désagglomération, présente la frittabilité la plus faible car ces agrégats présentent une forme plus complexe que celle des autres poudres. L'augmentation de surface spécifique constatée pour cette poudre lors de la désagglomération est due à la rupture des cous de frittage entre cristallites. La « simplification » de la forme des agrégats conduit donc à augmenter la frittabilité de la poudre. La poudre P2 qui est moins agrégée que la poudre P1 présente une meilleure frittabilité alors que sa surface spécifique est plus faible que celle de la poudre P1. La taille des cristallites étant plus élevée et les agrégats moins ramifiés, la désagglomération conduit à rompre moins de cous de frittage entre les cristallites. Ainsi, elle provoque une moindre évolution de la surface spécifique par rapport à celle de la poudre P1.

La désagglomération des poudres P1 et P2 permet de rapprocher leurs caractéristiques morphologiques sans toutefois les annihiler comme le montrent les analyses granulométriques et la compressibilité des deux poudres.

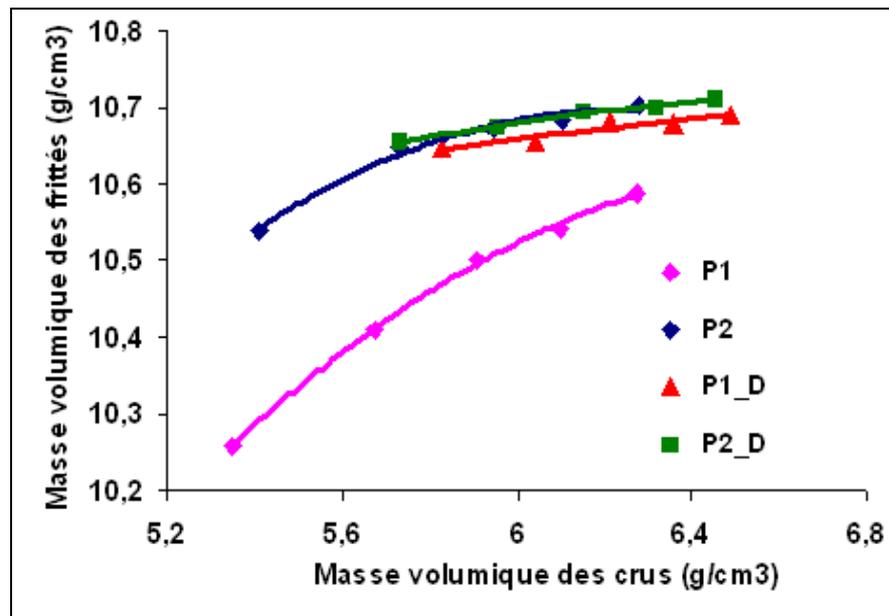


Figure 42 : masse volumique des frittés en fonction de celle des crus, après frittage sous Ar-5% H₂- 1700°C/4h (contrainte de mise en forme de 200 MPa à 600 MPa par pas de 100 MPa)

4.3. Densification des poudres

Afin de comparer le comportement au frittage des poudres d'UO₂ brutes (P1, P2) et désagglomérées (P1_D et P2_D), les comprimés mis en forme par pressage uni-axial à une contrainte adaptée pour que la masse volumique des crus soit de 6,25g/cm³ (57 % de la densité théorique) sont frittés sous atmosphère réductrice (Ar-5% H₂) suivant le cycle décrit sur la Figure 43. Le suivi de la densification est réalisé par dilatométrie. La hauteur initiale des comprimés est comprise entre 10 et 13 mm, leur diamètre est de 10 mm.

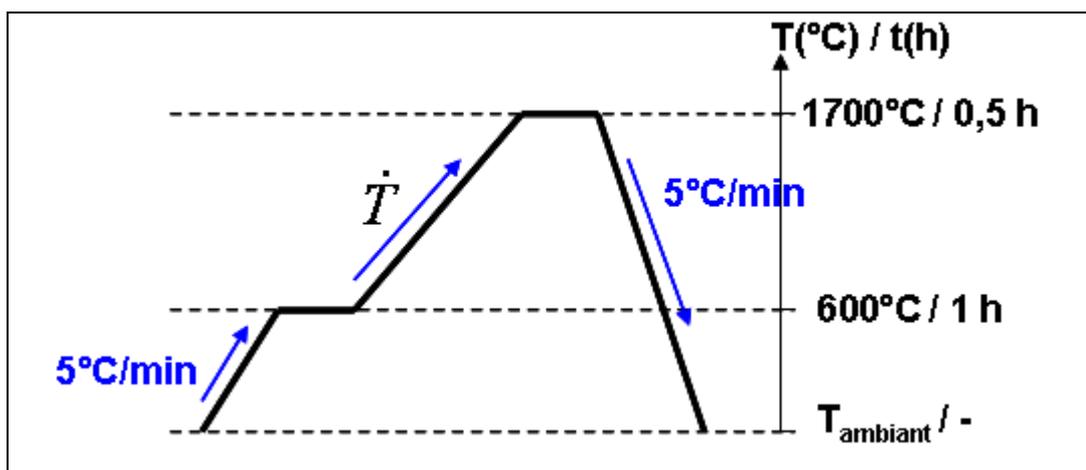


Figure 43 : cycle de frittage sous Ar-5% H₂

Le cycle de frittage comprend 2 paliers:

- un palier à 600°C d'une heure afin d'atteindre une stœchiométrie O/U du matériau proche de 2,00 car les poudres, avant frittage, présentent une légère sur-stœchiométrie de l'ordre de 0,1,
- le palier de frittage à 1700°C d'une durée de 4h (réduit à 30 minutes pour les essais dilatométriques).

Quatre vitesses de montée en température entre les 2 paliers $\dot{T} = 0,5^\circ\text{C}/\text{min}$; $2^\circ\text{C}/\text{min}$; $5^\circ\text{C}/\text{min}$ et $10^\circ\text{C}/\text{min}$ sont choisies pour déterminer l'effet de la vitesse de montée en température sur chaque poudre et déterminer les énergies d'activation apparentes de la densification.

Pour les 4 poudres étudiées, le comportement est analogue de la température ambiante jusqu'au palier de 600°C (exemple sur la Figure 44). En début de cycle ($T < 400^\circ\text{C}$), les courbes présentent une densification puis une dé-densification des comprimés liées à plusieurs phénomènes concourants :

- un réarrangement des particules sous l'effet de la température et du départ de l'eau physi- et chimi-sorbée qui s'accompagne d'un retrait.
- un retour à la stœchiométrie qui débute vers 300°C qui entraîne une augmentation de volume liée à la dilatation de la maille cristallographique. Les oscillations de températures observées jusqu'aux environs de 400°C sont dues au fait que la régulation est adaptée pour des températures comprises entre 500°C et 1700°C et non aux basses températures. De plus, le thermocouple tungstène rhénium est peu précis en dessous de 500°C.
- après le palier d'une heure à 600°C, l' UO_2 est revenu à la stœchiométrie et les comprimés sont exempts d'humidité. Le retrait dû à la densification à proprement parlé n'apparaît qu'au-delà de 700°C. La masse volumique des comprimés mesurée sur le palier à 600°C est de $6,22 \text{ g}/\text{cm}^3$ à $6,25 \text{ g}/\text{cm}^3$ pour les comprimés P2 et P1_D respectivement. Les comprimés P1 et P2_D présentent des masses volumiques comprises entre ces deux valeurs. L'écart entre les masses volumiques des différents comprimés avant densification est donc très faible.

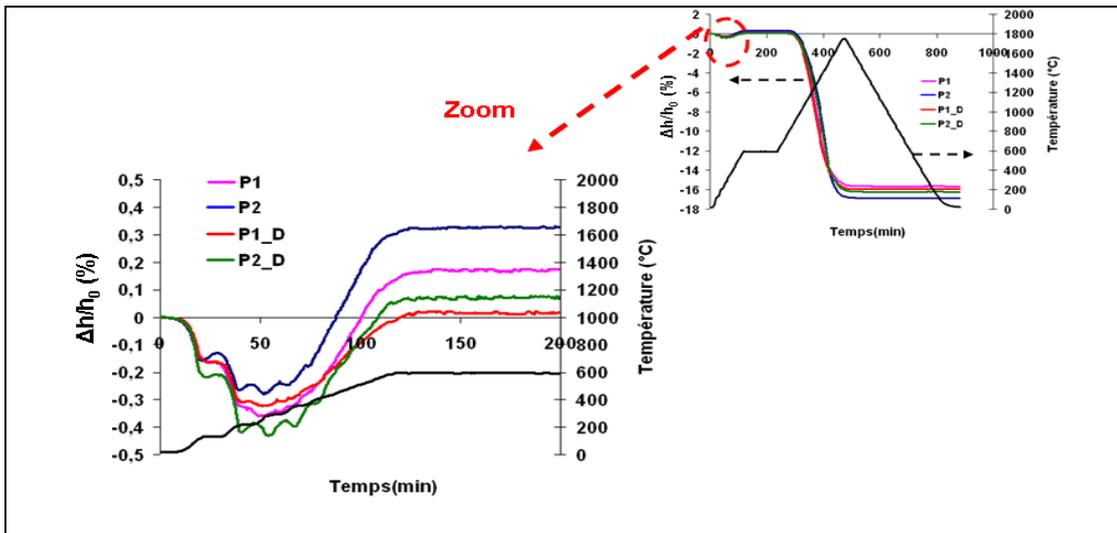


Figure 44 : courbes de retrait en fonction du temps et de la température pour les 4 poudres à $\dot{T} = 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$

Par la suite les courbes de densification seront tronquées et présentées à partir de 700°C pour alléger les graphes. Les résultats de l'évolution de la densité en fonction de la température pour les 4 poudres et pour chaque vitesse de montée en température sont présentés sur la Figure 45.

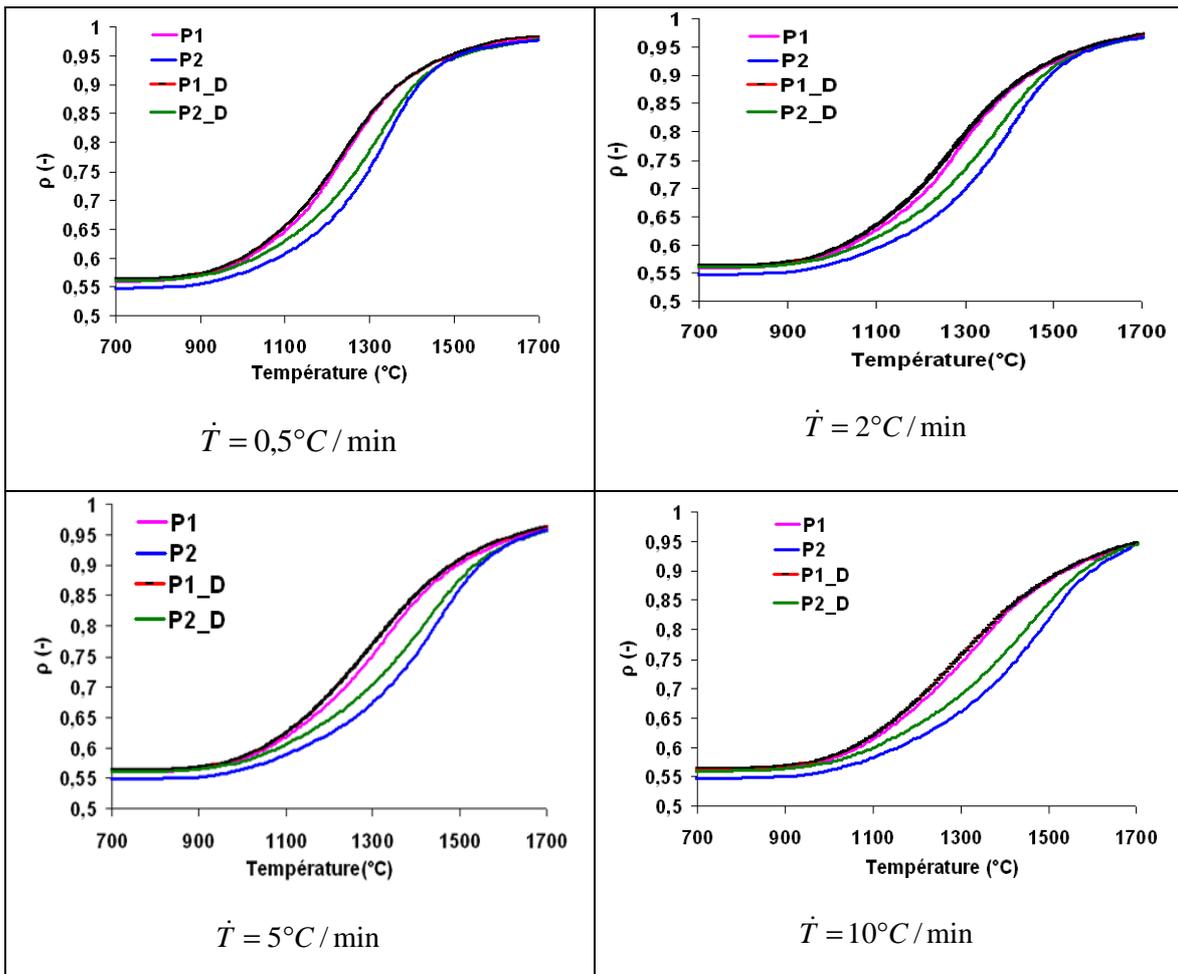


Figure 45 : évolution de la densité en fonction de la température pour les 4 poudres pour $\dot{T} = 0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ et $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$

Quelle que soit la vitesse de montée en température (Figure 45):

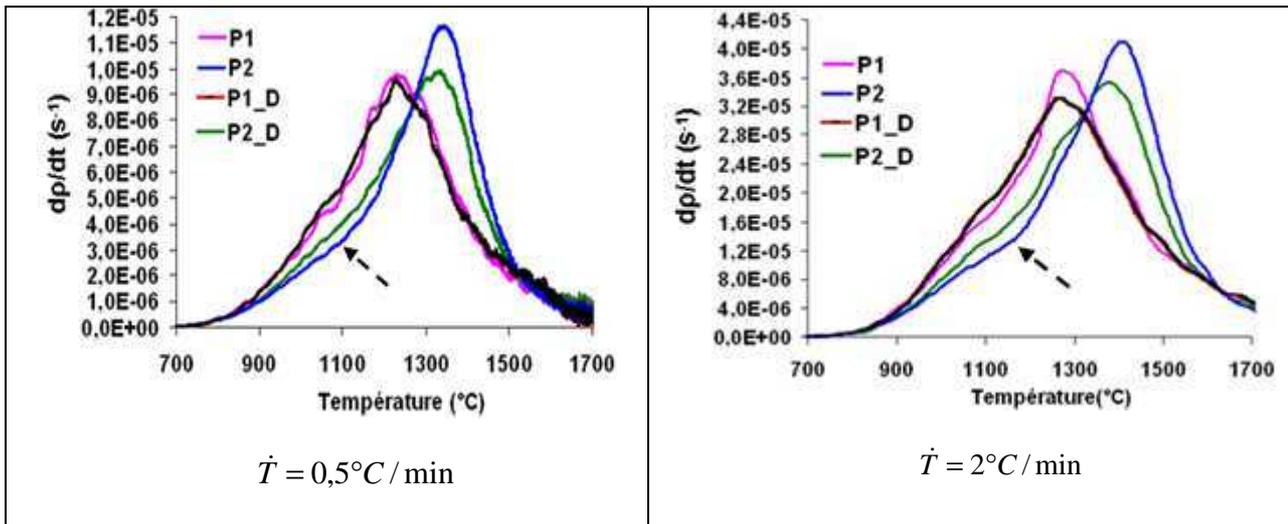
- la position des courbes les unes par rapport aux autres est la même,
- la densification des poudres débute vers 800°C et est quasi terminée en début du palier de frittage à 1700°C,
- les comprimés des poudres P1 ou P1_D se densifient plus rapidement que ceux des poudres P2 ou P2_D. Cela peut être dû à la taille des cristallites. En effet ces poudres présentent les cristallites les plus petits (Tableau 7), conduisant à une vitesse de densification plus élevée comme le montre l'équation phénoménologique de densification:

$$\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt} = \frac{f(\rho)}{d^\alpha} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (4)$$

où ρ est la densité relative, d la taille moyenne des particules, Q l'énergie d'activation, $f(\rho)$ une fonction ne dépendant que de la densité. L'exposant α est caractéristique du mécanisme qui contrôle la densification, comme la diffusion en volume ($\alpha = 3$) ou la diffusion aux joints de grains ($\alpha = 4$),

- la désagglomération des poudres conduit à une densification pour des températures légèrement plus basses. Ce résultat peut être rapproché du fait que l'augmentation de la surface spécifique constatée lors du traitement de broyage (Tableau 7) provient de la rupture des cous de frittage entre les cristallites plutôt que d'une réduction de taille de celles-ci.

Les courbes d'évolution de la vitesse de densification en fonction de la température pour les 4 poudres et pour chaque vitesse de montée en température montrent que la densification commence lorsque la température dépasse 700°C (Figure 46).



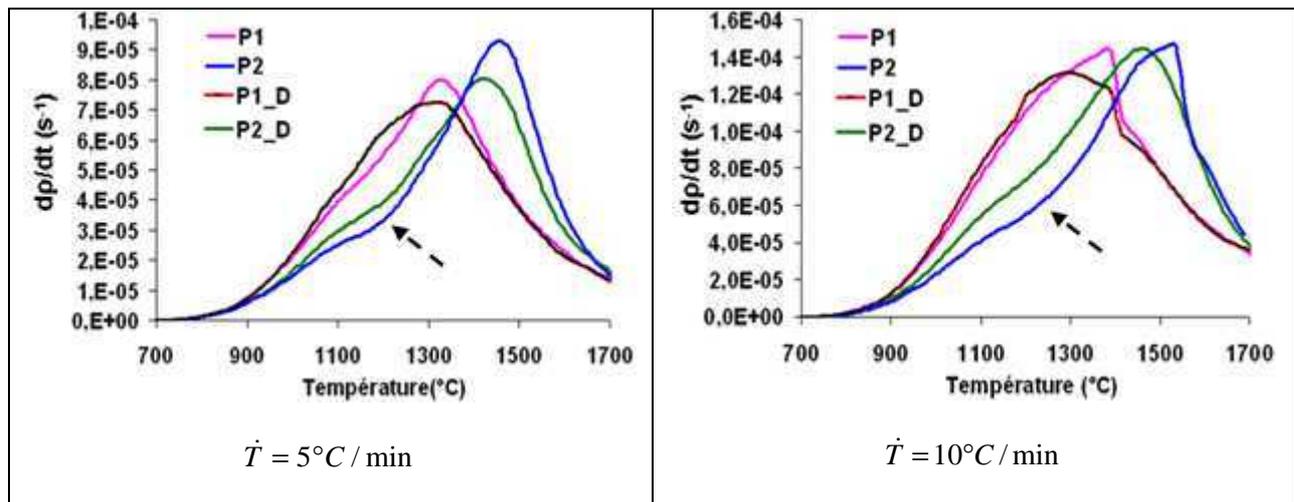


Figure 46 : évolution de la vitesse de densification en fonction de la température pour les 4 poudres pour $\dot{T} = 0,5^\circ\text{C}/\text{min}$, $2^\circ\text{C}/\text{min}$, $5^\circ\text{C}/\text{min}$ et $10^\circ\text{C}/\text{min}$

Bien entendu plus la vitesse de chauffe est grande plus les courbes se décalent vers les hautes températures. A $10^\circ\text{C}/\text{min}$, toutes les poudres présentent des valeurs de vitesses maximales de densification quasiment identiques.

Pour les autres vitesses de montée en température étudiées, les vitesses maximales de densification de P1 et P1_D sont atteintes à des températures plus basses (d'environ 200°C) par rapport à celles de P2 et P2_D et les valeurs atteintes sont généralement inférieures.

Par ailleurs, les courbes des échantillons P2 et P2_D montrent un épaulement vers 1100°C , qui traduit un ralentissement de la densification. Cet épaulement, qui est aussi visible aux faibles vitesses de chauffage pour P1 et P1_D, peut traduire un réarrangement à l'intérieur des échantillons de P2 et P2_D ou correspondre à un mécanisme de coalescence des cristallites les plus fines sur les plus grosses. Pour les poudres P2 et P2-D cet épaulement ou double pic de vitesse de densification est d'autant plus marqué que la vitesse de montée en température est élevée.

Pour appréhender les mécanismes en jeu dans les 4 échantillons, l'énergie d'activation apparente Q a été calculée à partir des courbes de retrait. Pour cela, l'utilisation de l'équation (2) réécrite sous la forme (2bis) :

$$\ln\left(T\dot{T} \frac{d\rho}{dT}\right) = -\frac{Q}{RT} - \alpha \ln d + \ln f(\rho) \quad \text{(4) bis}$$

permet de déterminer Q en faisant l'hypothèse que la taille de grains d ne dépend que de la densité relative ρ ($-\alpha \ln d(\rho) + \ln f(\rho) = H(\rho)$), en réalisant des expériences avec au moins 2 vitesses de montée en température \dot{T} (dans notre cas les 4 vitesses de montée en température ont été utilisées). Pour chaque valeur de densité ρ , Q est déterminée par la pente des courbes $\ln\left(T\dot{T} \frac{d\rho}{dT}\right)$ en fonction de $1/T$ (Figure 47).

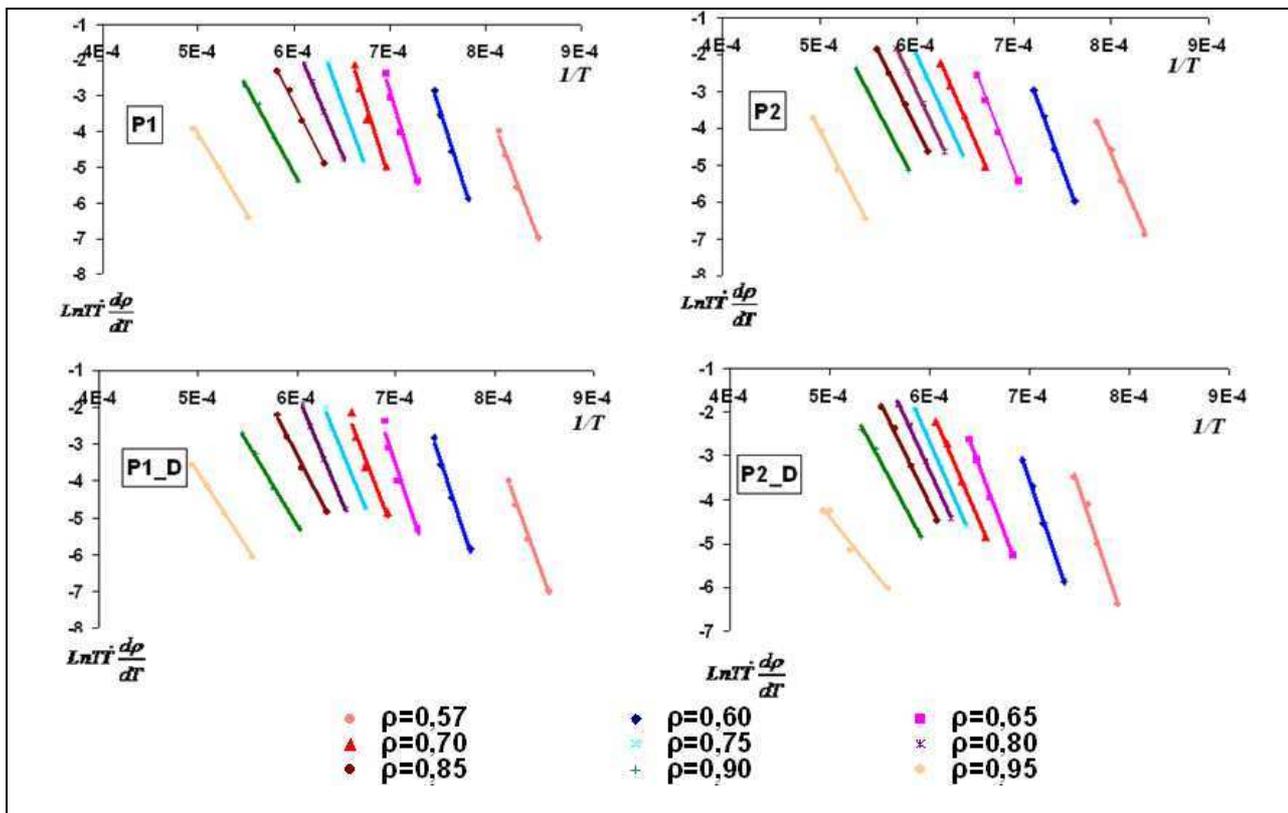


Figure 47 : détermination de l'énergie d'activation apparente par le tracé de $\ln(T\dot{T} \frac{d\rho}{dT})$ en fonction de $1/T$ (K^{-1}) pour les 4 poudres et différentes valeurs de densité ρ , avec $\dot{T} = 0,5^{\circ}C/min ; 2^{\circ}C/min ; 5^{\circ}C/min$ et $10^{\circ}C/min$

La Figure 47 illustre les résultats pour chaque poudre pour un même ensemble de valeurs de la densité relative ρ . Comme les résultats sont obtenus au cours d'un cycle de montée en température, plus la densité est élevée, plus les courbes sont décalées vers les fortes températures (valeurs de $1/T$ faibles). L'énergie d'activation apparente est calculée à partir de la pente de la droite de régression sur les quatre points pour chaque densité. On remarque que ces points ne sont pas toujours alignés, avec notamment une courbure marquée pour les poudres P1 et P1_D, pour des densités relatives comprises entre 0,6 et 0,75. L'alignement des points est cependant acceptable pour évaluer l'énergie d'activation (coefficients de régression linéaire supérieurs à 0,99).

Les courbes d'évolution de l'énergie d'activation apparente Q en fonction de la densité relative pour les 4 poudres sont reportées sur la Figure 48.

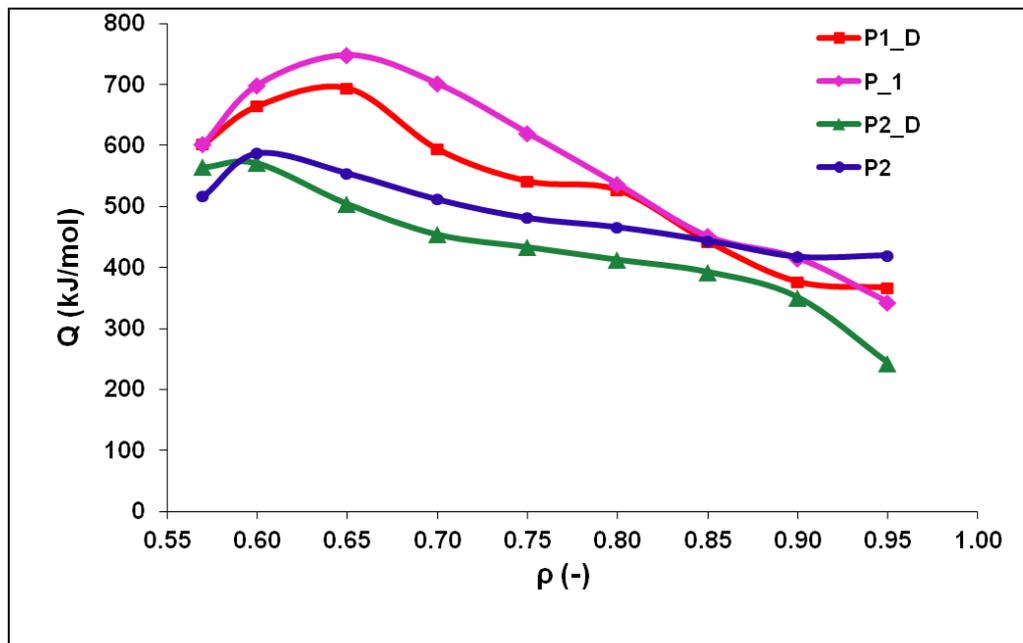


Figure 48 : évolution de l'énergie d'activation apparente de densification pour les 4 poudres étudiées

La Figure 48 met en évidence plusieurs éléments :

- l'énergie d'activation n'a pas une valeur donnée, mais une énergie d'activation apparente qui dépend de la densité. Il n'y a pas un mécanisme prédominant simple et unique tout au long du frittage, c'est-à-dire en fonction de la densité, mais aussi en fonction de la température, puisque nous avons déjà remarqué que les densités les plus élevées correspondent aux températures les plus élevées. La Figure 48 bis montre la plage de températures qui correspond à chaque densité dans les expériences qui ont servi à réaliser les mesures,
- l'allure générale des courbes est identique pour les 4 poudres ; l'énergie d'activation commence par augmenter avec la densité puis décroît continuellement,
- nous retrouvons deux familles de courbes : les poudres P1 et P1_D, d'une part, qui montrent une énergie croissante jusqu'à une densité de 0.65 et atteignent 700 kJ/mol, les poudres P2 et P2_D d'autre part, pour lesquelles l'énergie d'activation augmente peu et sur une faible plage de densités, et reste inférieure à 600kJ/mol. Ceci traduit les deux familles de comportement observées sur les courbes de densification,
- aux fortes densités ($> 0,8$), les courbes sont presque superposées, ce qui traduit que les effets des caractéristiques initiales propres à chaque poudre sont devenus très faibles. L'énergie d'activation apparente est alors comprise entre 390 et 450 kJ/mol. Cette valeur est proche de celle du mécanisme de diffusion aux joints de grains: $Q = 381 \pm 37$ kJ/mol d'après D. B. Knorr et al [8].

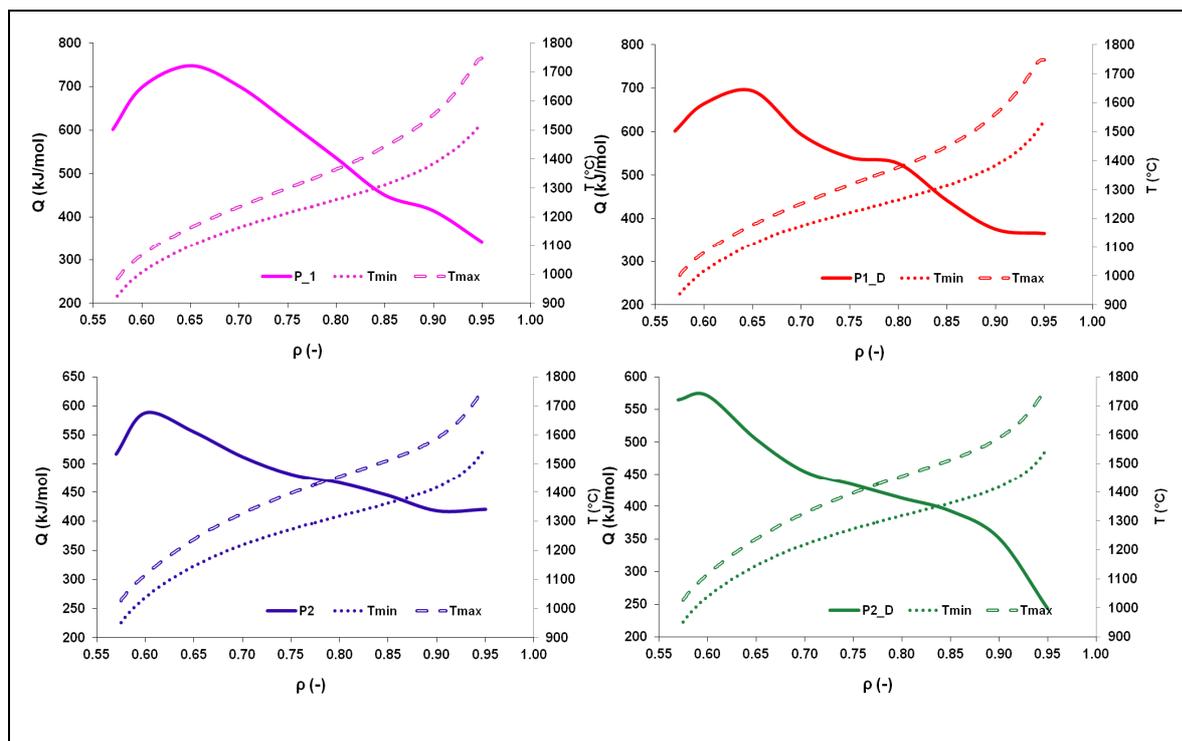


Figure 48bis : énergie d'activation apparente et plage de températures correspondante dans les expériences qui ont servi à l'évaluer pour chaque valeur de la densité

Afin de comparer les microstructures des poudres P1 et P2 en cours de frittage, des essais ont été réalisés en interrompant le frittage à une densité relative ρ proche de 0,65. C'est la densité à laquelle la différence entre les valeurs d'énergie d'activation apparente pour les différentes poudres est maximale (Figure 48). Pour atteindre cette densité, les températures visées pour réaliser les essais sont modulées en fonction de la poudre. Deux vitesses de montée en température ont été considérées (0,5°C/min et 10°C/min), avec un court maintien de 5 min à la température choisie. Le Tableau 8 récapitule les résultats des mesures de densités initiales et finales des 4 essais interrompus.

Tableau 8 : essais de frittage interrompus : conditions expérimentales et densités

Echantillon	Température atteinte (°C)	Vitesse de montée en température (°C/min)	Densité géométrique initiale ρ_0 (-)	Densité immergée finale ρ_f (-)
P1	1030 + 5 min de palier	0,5	0,57	0,62
		10	0,56	0,60
P2	1110 + 5 min de palier	0,5	0,58	0,65
		10	0,57	0,62

Les densités initiales ρ_0 des comprimés sont proches pour tous les essais. Comme attendu d'après les résultats précédents, la vitesse de montée en température la plus lente conduit aux frittés les plus denses. La densité finale est plus faible que la valeur visée ($\rho_f \approx 0,65$). Elle dépend aussi légèrement de la vitesse de montée en température, puisque nous avons choisi une seule température de palier de frittage pour chaque poudre. Les microstructures des échantillons obtenus sont regroupées sur la Figure 49.

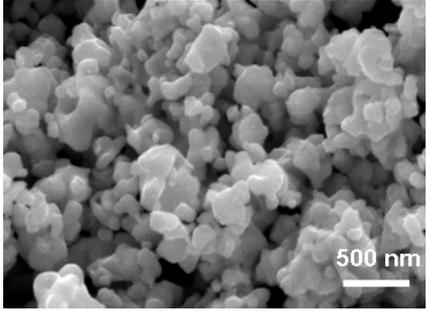
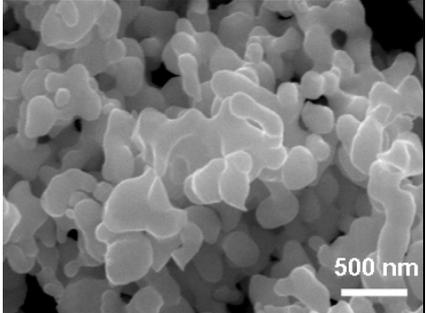
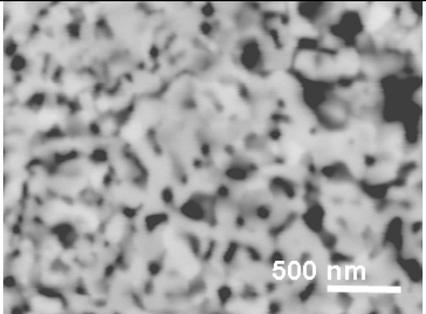
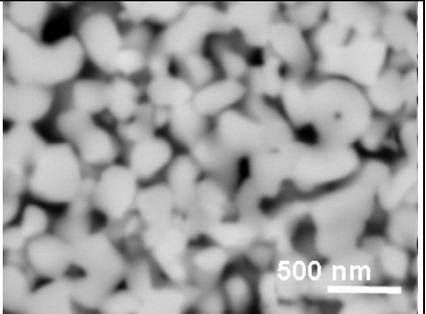
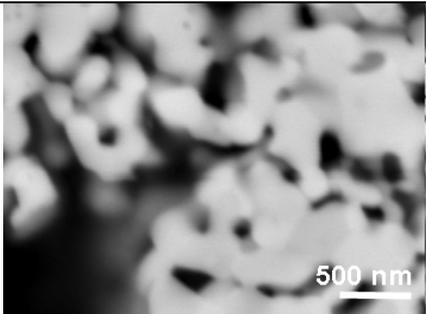
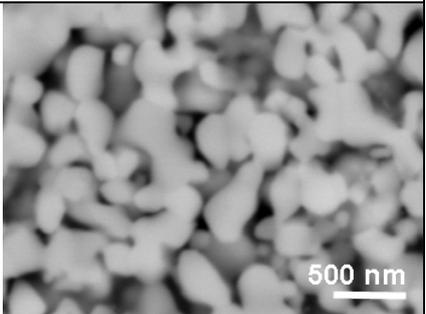
	P1	P2	
Avant frittage $\rho = 0,57$			Avant frittage $\rho = 0,58$
0,5°C/min 1030°C - 5 min $\rho = 0,62$			0,5°C/min 1110°C - 5 min $\rho = 0,65$
10°C/min 1030°C-5 min $\rho = 0,60$			10°C/min 1110°C-5 min $\rho = 0,62$

Figure 49 : microstructures des poudres P1 et P2 après les essais de frittage interrompus réalisés pour 2 vitesses de montée en température

La Figure 49 montre que pour la poudre P2, la taille des cristallites ne change pas significativement quelle que soit la vitesse de montée en température. L'absence de grossissement valide l'hypothèse qui permet d'évaluer l'énergie d'activation par l'équation (2) bis. En revanche pour la poudre P1, une évolution marquée des cristallites est observée, alors que la température atteinte est inférieure de 80°C à la température de frittage utilisée pour la poudre P2.

Pour la poudre P1, contrairement à ce qui est classiquement observé, pour des niveaux de densification voisins ce n'est pas pour la vitesse de chauffage la plus faible (0,5°C/min) qu'un grossissement granulaire est observé : c'est pour la vitesse de 10°C/min que la taille des particules apparaît plus grande et proche de celles de la poudre P2. Pour cette poudre P1 l'hypothèse de taille de particules ne dépendant que de la densité atteinte, utilisée pour calculer l'énergie d'activation, n'est donc pas vérifiée.

4.4. Microstructures des échantillons denses

Suite à l'étude de suivi de densification réalisée au paragraphe II sur les 4 échantillons P1, P2, P1_D et P2_D, les microstructures des frittés obtenus après un cycle de frittage complet (Figure 43 pour $\dot{T} = 5^\circ\text{C}/\text{min}$ et palier de 4 heures) ont été caractérisées. Deux échantillons issus de la poudre P2_D ont été frittés dans des conditions susceptibles de conduire à un fort grossissement de grains : 1700°C/60h et 1900°C/4h. La densification de ces 2 échantillons n'a pas été étudiée précédemment en dilatométrie du fait des température/temps de palier incompatibles avec le matériel.

Les six frittés P1, P2, P1_D, P2_D, P2_D 60h et P2_D 1900°C ont donc été caractérisés après un frittage réalisé dans un four adapté. Ils ont ensuite été caractérisés en mesurant leur densité globale (méthode d'Archimède), leurs distributions de taille de grains et de porosité intergranulaire et intragranulaire (par analyse d'images, cf. Chapitre 3, paragraphe 3.3.).

4.4.1 Densité après frittage

Contrairement au combustible industriel pour lequel la poudre d'UO₂ est mélangée à des composés organiques (porogènes) permettant de respecter la densité spécifiée voisine de 95%, aucun ajout n'a été réalisé lors de l'élaboration de notre matériau. Les frittés obtenus ont tous une densité supérieure à 96,7 % (Tableau 9).

Tableau 9 : densité moyenne mesurée pour les 6 matériaux : 16 à 20 pastilles pour chaque matériau frittées pour une vitesse de montée en température égale à 5°C/min

Echantillons	Palier de frittage : Température / temps	Densité moyenne et écart type (σ)
P1	1700°C / 4 h	0.966 ($\sigma = 0,02$)
P2	1700°C / 4 h	0.973 ($\sigma = 0,02$)
P1_D	1700°C / 4 h	0,974 ($\sigma = 0,02$)
P2_D	1700°C / 4 h	0,983 ($\sigma = 0,04$)
P2_D 60h	1700°C / 60 h	0,987 ($\sigma = 0,01$)
P2_D 1900°C	1900°C / 4 h	0,986 ($\sigma = 0,02$)

La précision d'une mesure de densité relative est de l'ordre de $\pm 0,01$. Le troisième chiffre reporté dans le Tableau 9 est indiqué car les valeurs reportées correspondent à la moyenne des mesures effectuées sur 16 à 20 échantillons pour chacun des six matériaux étudiés.

Les échantillons issus des poudres désagglomérées ont des valeurs de densité plus élevées que celles issues des mêmes poudres brutes. De plus, les échantillons issus de P2_D obtenus par recuit thermique (P2_D 60h et P2_D 1900°C) présentent des densités légèrement plus élevées que les pastilles frittées à 1700°C pendant 4 h.

4.4.2 Distributions en taille de grains

Pour déterminer cette distribution, la surface de chaque grain est mesurée sur des coupes métallographiques (sections 2D). Le paramètre de taille utilisé est le diamètre d'un disque de même aire, autrement dit de diamètre équivalent. La distribution de taille de grains de la Figure 50 a été déterminée pour un minimum de 380 grains (ce minimum ayant été utilisé pour un échantillon, pour les cinq autres échantillons au moins 524 grains ont été considérés). Au chapitre 3, il a été démontré que les résultats des distributions en surface et en volume sont équivalents (cf. Paragraphe 3.3.3 : passage 2D => 3D). C'est donc la représentation en surface qui a été choisie pour être mentionnée tout au long du document.

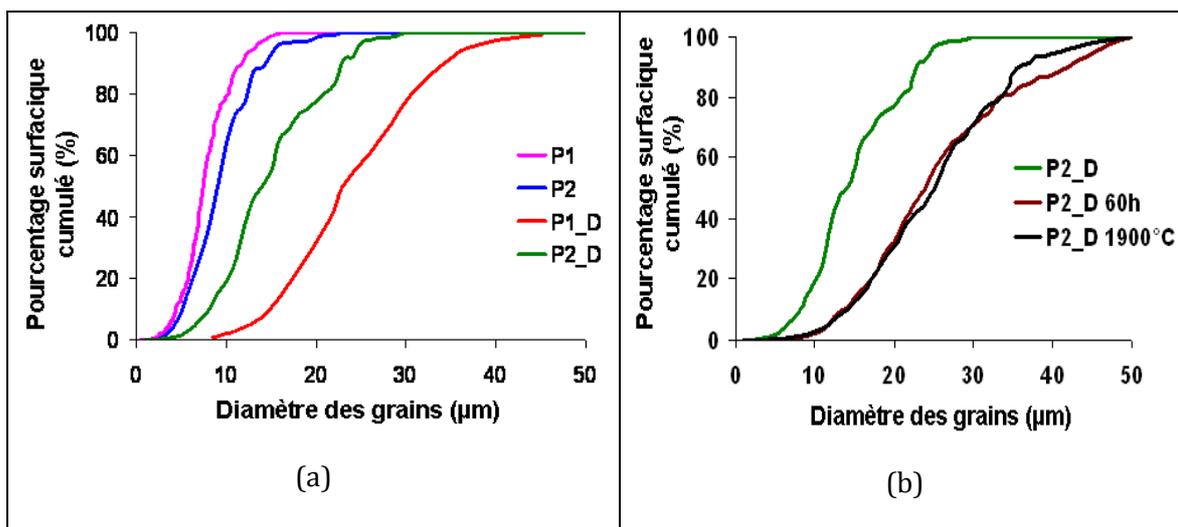


Figure 50a : distribution de la taille des grains (a) des échantillons frittés selon le cycle standard - 1700°C/4 h à 5°C/min sous Ar-5% H₂- (b) Effet du cycle de frittage sur la distribution en taille des grains des échantillons frittés de poudre P2_D

Les distributions de taille de grains (Figure 50b) ne présentent qu'un mode et sont de plus en plus étendues lorsque les plages de taille de grains balayées sont grandes. Par la suite nous désignons par taille de grains d'un échantillon, la valeur du D₅₀ de la distribution correspondante à cet échantillon. Les 6 échantillons étudiés peuvent être classés en 3 familles à partir des tailles de grains :

- les microstructures à « petits » grains : 8 µm pour le fritté P1 et 9 µm pour le fritté P2,
- les microstructures à taille de grains « intermédiaires » : 15 µm pour le fritté P2_D,
- les microstructures à « gros » grains : 23 µm pour le fritté P1_D, 24 µm pour le fritté P2_D 60h et 25 µm pour le fritté P2_D 1900°C.

La désagglomération des poudres avant leur compaction et frittage permet non seulement d'obtenir des frittés plus denses mais a aussi un effet significatif sur la taille de grains puisqu'il permet d'obtenir des microstructures dont les grains sont plus gros pour un même cycle de frittage.

La Figure 50a montre que la désagglomération a un effet très marqué pour la poudre P1 puisque pour un même cycle de frittage le D₅₀ passe de 8 à 23 microns (facteur 3) alors que pour la poudre P2 le D₅₀ passe de 9 à 15 microns (facteur 1,7).

La Figure 50b montre pour la poudre P2_D que du point de vue croissance granulaire, un cycle de frittage de 60 h à 1700°C serait équivalent en D_{50} à un cycle de frittage de 4 h à 1900°C.

Pour une poudre donnée, le grossissement granulaire s'accompagne d'une légère augmentation de la densité (Figure 51).

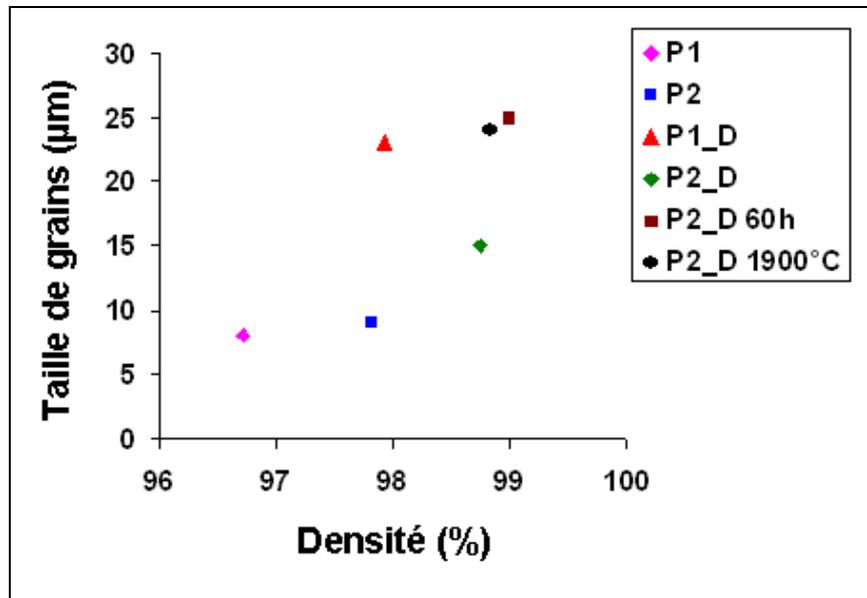


Figure 51 : évolution de la taille de grains en fonction de la densité des 6 échantillons étudiés

Toutefois, deux poudres différentes peuvent conduire à des frittés de même densité mais à des tailles de grains différentes. La répartition granulométrique et/ou la morphologie des particules constituant les poudres d' UO_2 ont donc des conséquences importantes non seulement sur la densité mais aussi sur la taille de grains après frittage.

4.4.3 Distribution de la porosité

Pour quantifier la porosité des échantillons par analyse d'images, il faut vérifier que la mesure est significative, c'est-à-dire que la mesure « locale » est représentative statistiquement et qu'elle ne dépend pas du grandissement ou alors qu'un grandissement optimal peut être déterminé. En effet, selon le grandissement choisi, des pores peuvent ne pas être détectées – ce qui implique une erreur sur le nombre de pores –, et/ou des erreurs sur la mesure de l'aire des pores peuvent apparaître quand les pores contiennent trop peu de pixels (Figure 52).

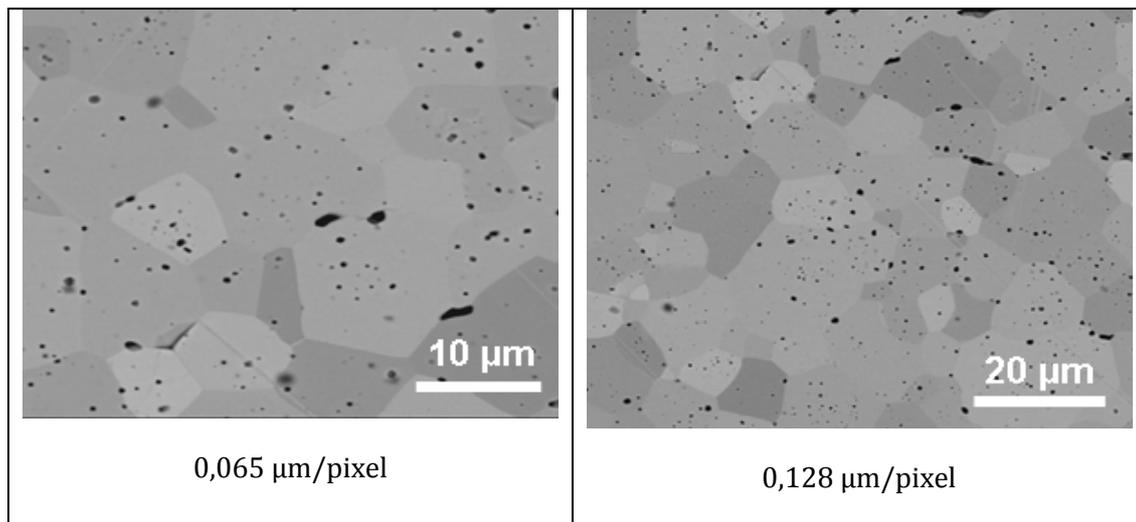


Figure 52 : illustration de l'effet du grandissement utilisé sur la détection de la porosité pour un échantillon P2 (9 μm) pour des résolutions de 0,065 et 0,128 $\mu\text{m}/\text{pixel}$

Pour vérifier les mesures réalisées,

- le nombre de pores par unité de surface est évalué pour deux grandissements différents et deux microstructures à tailles de grains différentes (Tableau 10)
- la fraction surfacique de porosité obtenue par analyse d'images est comparée avec les valeurs de densités mesurées par la méthode Archimède (Figure 53).

Tableau 10 : porosité mesurée pour 2 microstructures à tailles de grains différentes (9 μm et 15 μm) à 2 échelles de grandissement pour chacun

Echantillon	Résolution des images ($\mu\text{m}/\text{pixel}$)	% surfacique des pores	Nombre de pores/ mm^2
P2 (9 μm)	0,128	1,8	1887
	0,065	1,3	2535
P2_D (15 μm)	0,128	1,3	2831
	0,065	1,4	3189

Le nombre de pores mesuré par unité de surface ne varie pas de manière significative en fonction de la résolution des images. Pour le pourcentage surfacique des pores, c'est l'échantillon du matériau P2 (9 μm) qui est le plus sensible au grandissement avec un écart de 0,5%.

Les écarts entre les mesures de porosité par analyse d'images (pour les deux grandissements choisis) et les mesures de porosité par la méthode Archimède sont comparables (Figure 53). Pour les deux grandissements, les domaines d'incertitude des valeurs de porosité globale mesurées par les deux méthodes se recoupent uniquement pour l'échantillon P2_D 60h. Pour les autres échantillons les écarts mesurés sont plus élevés.

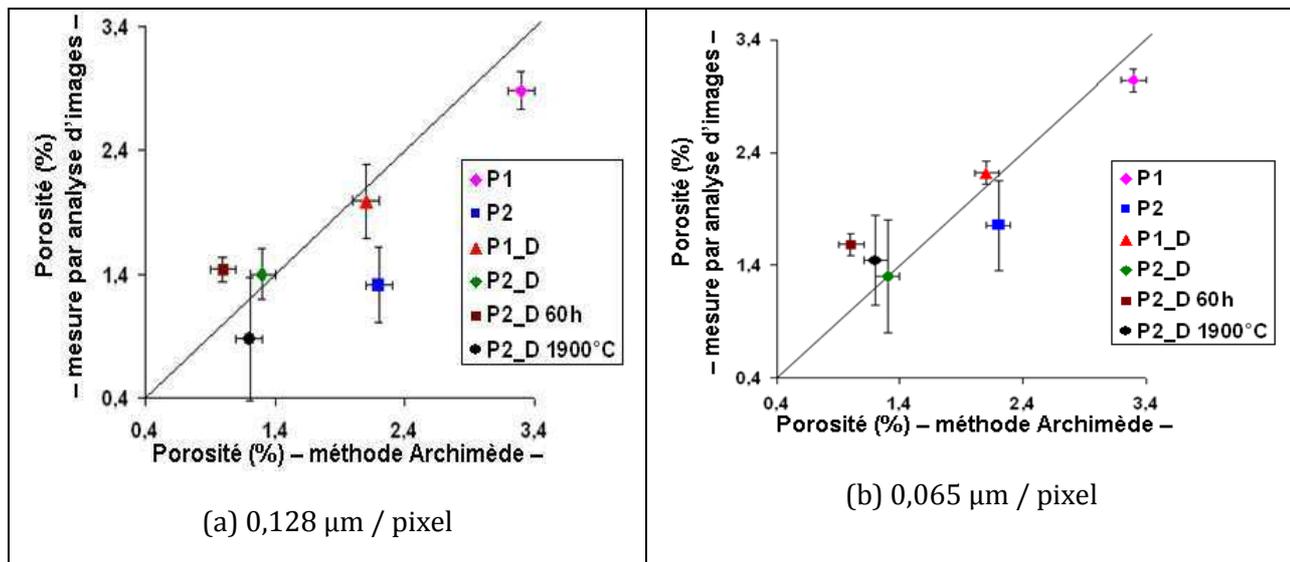


Figure 53 : comparaison des mesures de porosité par la méthode d'Archimède et par analyse d'images pour 2 grandissements différents

Malgré ces écarts, et étant donné que le nombre de pores détectés varie peu en fonction du grandissement, nous faisons le choix d'utiliser par la suite les résultats de mesures de porosité par analyse d'images de la résolution de 15,4 pixel/μm (0,065 μm/pixel).

Pour les microstructures dont les grains sont les plus petits (8 μm pour P1 et 9 μm pour P2), les pores intergranulaires contribuent majoritairement à la porosité globale (Figure 54). Pour les autres microstructures dont les grains sont plus gros (15 μm à 25 μm), c'est le contraire. A noter également le fait que, de tous les échantillons, c'est le fritté issu de la poudre la plus agrégée, P1, qui présente la plus grande surface de porosité intergranulaire, et qui est aussi le plus poreux.

Le tracé de la taille des pores en fonction de la densité (Figure 57) ne montre pas de corrélation directe entre ces grandeurs.

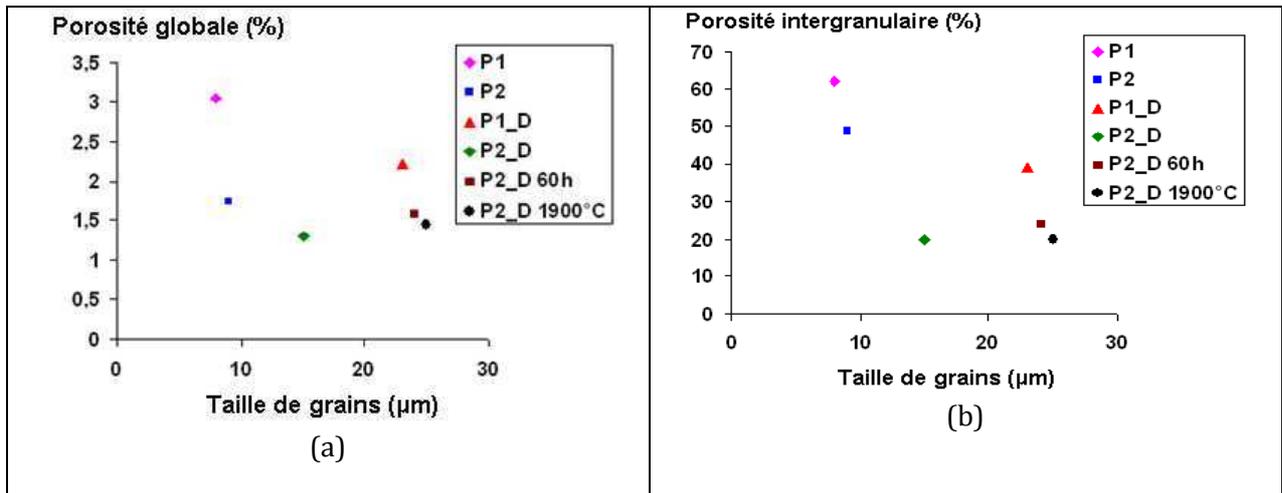


Figure 54 : (a) porosité globale (évaluée par analyse d'images) en fonction de la taille de grains, (b) contribution des pores intergranulaires à la porosité totale en fonction de la taille de grains

La taille des pores extraite de la répartition en nombre et en surface est plus grande pour les pores intergranulaires que pour les pores intragranulaires (Figure 55 et Figure 56).

L'écart de taille est particulièrement marqué en surface où il y a un facteur 3 à 5 de différence de tailles entre les deux types de porosité (en nombre il y a un facteur de 1,5 à 2).

De manière générale, les échantillons dont les tailles de grains sont supérieures à 20 µm ont les pores les plus gros (P1_D, P2_D 60h et P2_D 1900°C). Les autres échantillons (P1, P2 et P2_D) ont des tailles de pores généralement équivalentes.

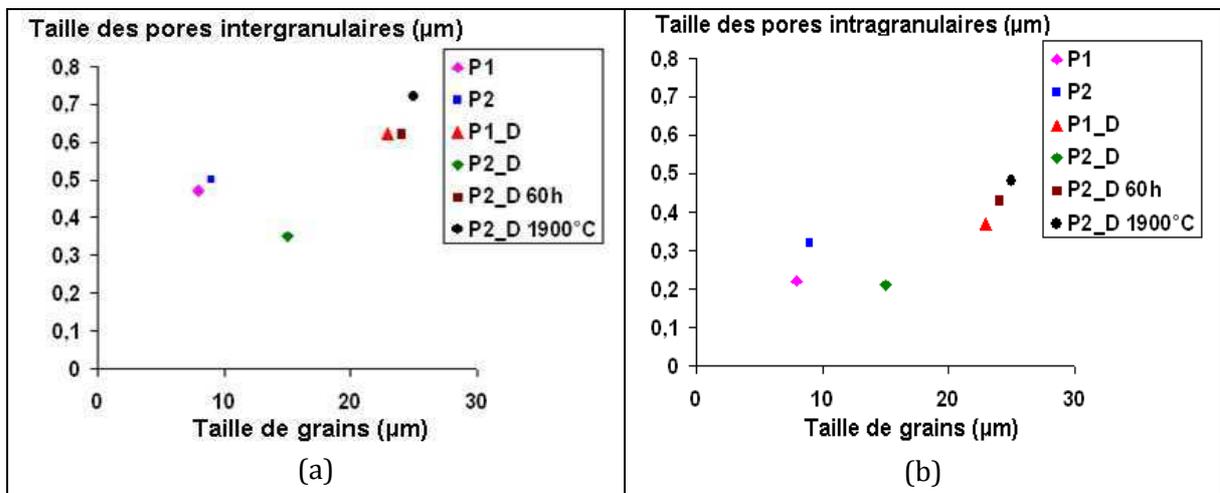


Figure 55 : Taille des pores (D_{50} des distributions cumulées en nombre) intergranulaires (a) et intragranulaires (b) en fonction de la taille de grains

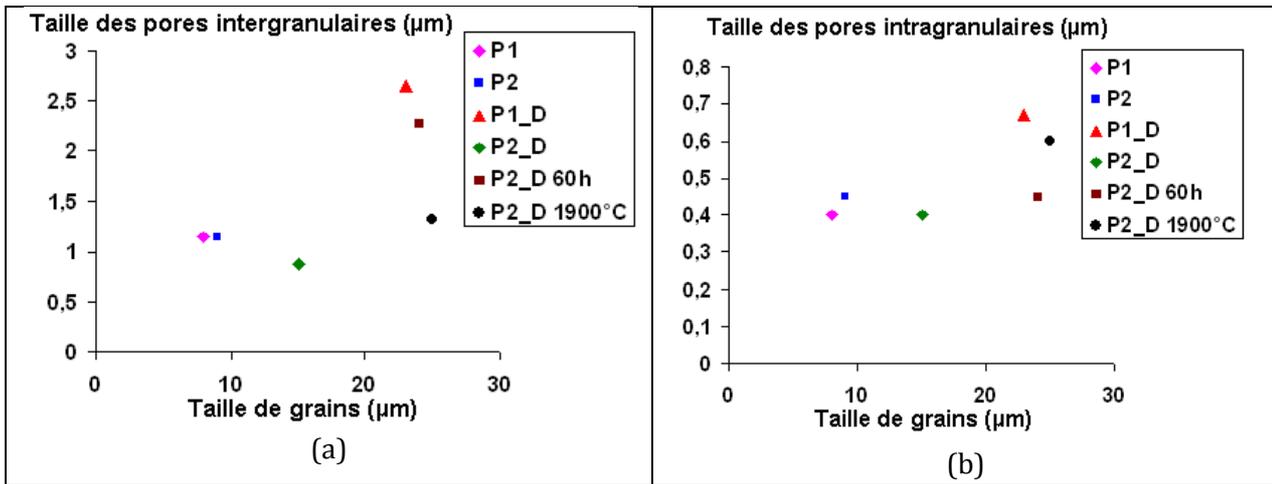


Figure 56 : taille des pores (D_{50} des distributions cumulées en surface) intergranulaires (a) et intragranulaires (b) en fonction de la taille de grains

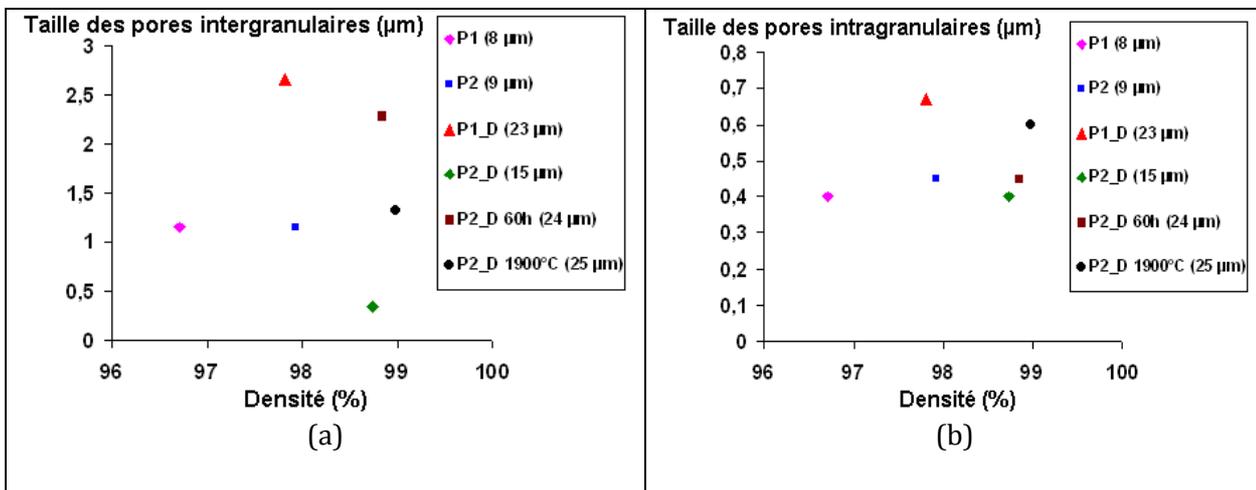


Figure 57 : taille des pores (D_{50} tirées des distributions cumulées en surface) intergranulaire (a) et intragranulaires (b) en fonction de la densité

4.5. Synthèse

Les essais interrompus de frittage que nous avons effectués montrent que les poudres P1 et P2 se « comportent » différemment en début de frittage: les particules de la poudre P2 ne sont pas sensibles à la vitesse de montée en température tandis que celles de la poudre P1 sont plus grosses pour la vitesse de montée en température la plus rapide (10°C/min), ce qui n'est pas attendu. Cette différence de comportement en début de densification des poudres P1 et P2 est sans doute liée à la forme de leurs agrégats : ceux de la poudre P1 sont plus complexes (c'est-à-dire que les cristallites qui les constituent sont plus petites – d'environ 50 nm – et davantage enchevêtrées les unes aux autres) que ceux de P2 (Figure 38).

Après un frittage « classique » (vitesse de montée en température vers le palier de frittage à 1700°C/4h égale à 5°C/min), le taux d'agrégation/agglomération des poudres n'agit pas de manière significative sur la taille de grains (8 µm et 9 µm respectivement pour P1 et P2) mais plutôt sur la densité et la configuration de la porosité (intergranulaire ou intragranulaire). En effet, le frittage de la poudre P1, dont les cristallites sont les plus petites et les agrégats plus denses, conduit à l'obtention d'un fritté moins dense (96,7% ± 0,1 comparée à 97,8% ± 0,1 pour P2) qui présente une fraction de porosité intergranulaire plus élevée comparé au fritté issu de la poudre P2 (environ 62% pour P1 comparé à 49% pour P2).

La désagglomération des poudres change peu (pour P2) voire pas (pour P1) la vitesse ou l'énergie de densification des frittés. En revanche, le fait que la forme des agrégats soit simplifiée est propice au grossissement granulaire. Les frittés issus des poudres désagglomérées ont des grains plus gros, des densités plus élevées et des pores davantage en position intragranulaire. Cette configuration de la porosité majoritairement intragranulaire est liée à la taille de grains : si les grains sont gros c'est que les pores ne sont initialement pas nombreux et/ou que les pores n'ont pas gêné les joints de grains lors de leur migration. Ainsi, pour les échantillons dont les tailles de grains sont supérieures à 20 µm, plus la taille des grains augmente plus il y a de pores intragranulaires et nous avons noté que la tailles de ces pores augmente lorsque la densité augmente. De manière générale, nous avons noté sur les 6 échantillons caractérisés une tendance à l'augmentation de la densité avec la taille de grains.

Pour mieux comprendre le lien entre les caractéristiques des poudres et leur frittabilité, des poudres modèles contrôlées, reproductibles et chimiquement stables ont été fabriquées (voir chapitre 5). Il s'agit particulièrement de comprendre l'effet de la granulométrie et des valeurs de surface spécifique des poudres sur leur comportement à la densification et sur les caractéristiques de la microstructure finale obtenue. En effet, nous avons pu voir sur les poudres désagglomérées P1_D et P2_D que deux poudres de granulométries bimodales mais qui ne présentent ni la même fraction de fines/grosses particules de poudre ni la même surface spécifique conduisent à un grossissement granulaire différent.

L'effet des caractéristiques de ces microstructures issues de poudres industrielles sur leur comportement mécanique à hautes températures a été étudié et fait l'objet de la section suivante.

4.6. Essais mécaniques en compression

Des essais à charge (fluage) et à vitesse de déformation imposées (DVC) ont été effectués en compression à des températures supérieures à la transition ductile/fragile - T_t - de l' UO_2 (T_t appartient à l'intervalle [900°C ; 1300°C] ^[52]). Ces essais ont été réalisés sur les 6 matériaux frittés étudiés aux paragraphes II à IV. Ces frittés ont une hauteur d'environ 12 mm et un diamètre proche de 8 mm.

Il faut garder à l'esprit que les densités des pastilles sont supérieures à 97,7% sauf pour un matériau dont les échantillons présentent une densité de 96,6% (P1). Ces valeurs de densité sont supérieures à celles des pastilles industrielles, dont la densité spécifiée est voisine de 95%, mais qui sont élaborées en utilisant des porogènes.

Comme rappelé dans le chapitre 2, le comportement mécanique de l'UO₂ a déjà fait l'objet de nombreux travaux. L'objectif des essais que nous avons réalisés est, dans un premier temps, de comparer entre eux les comportements mécaniques macroscopiques des différentes microstructures fabriquées et de les positionner par rapport à ceux de la littérature (thèses de C. Duguay^[60], F. Dherbey^[55] notamment).

Dans un second temps, les microstructures des échantillons déformés dans les essais de fluage sont observées au microscope optique et au MEB. Les objectifs sont multiples : voir s'il y a une corrélation entre le comportement mécanique macroscopique et la déformation microscopique des échantillons, déterminer l'effet des paramètres matériaux (taille de grains, porosité) et/ou des conditions de sollicitation (contrainte, température) sur les processus conduisant à la déformation.

4.6.1 Comportement mécanique des échantillons sollicités à 1500°C

C'est à cette température que la majorité des essais de compression ont été réalisés.

4.6.1.1. Essais DVC

Ces essais à vitesse de déformation imposée ont été réalisés à 1500°C sous balayage d'Ar/H₂-5%-. La vitesse de déplacement de la traverse lors des essais est égale à 20 μm.min⁻¹ ce qui correspond à une vitesse de déformation égale à 10%.h⁻¹ en début d'essai avant que la hauteur de la pastille ait varié. Une pastille par matériau a été testée et les résultats des essais sont reportés sur la Figure 58.

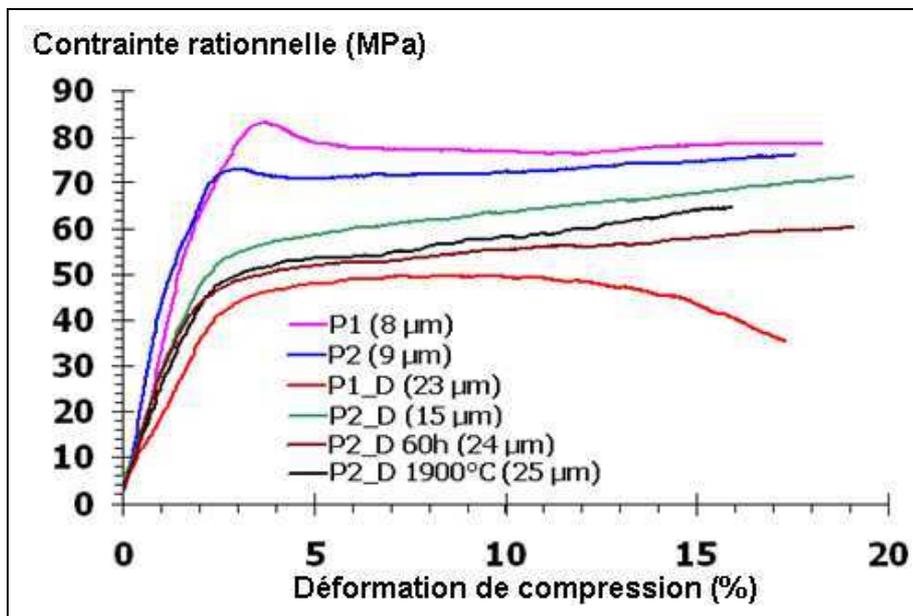


Figure 58 : courbes DVC obtenues à 1500°C/20 μm.min⁻¹ (vitesse de déformation initiale égale à 10%.h⁻¹) pour les 6 matériaux d'UO₂ étudiés

Pour tous les matériaux testés (sauf pour le matériau P1_D), les courbes de DVC atteignent un stade où la contrainte rationnelle augmente peu ou pas lorsque la déformation augmente, c'est la contrainte d'écoulement. En théorie, la contrainte d'écoulement est constante c'est-à-dire que la contrainte rationnelle ne varie pas lorsque la déformation de compression augmente. Pour prendre en compte les variations de cette contrainte dans nos essais, nous définissons une contrainte d'écoulement minimale $\sigma_e(\text{min})$ – mesurée après 6% de déformation – et une contrainte d'écoulement maximale $\sigma_e(\text{max})$ – mesurée après 15% de déformation sauf pour l'échantillon P1_D pour lequel elle est mesurée après 10% de déformation – pour tous les matériaux testés (Tableau 11).

Tableau 11 : contraintes d'écoulement σ_e minimale et maximale et mesurée au pic de compression des essais DVC réalisés à 1500°C/20 $\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ (10%.h⁻¹ en début d'essai).

Matériaux	Densité initiale ρ_0 (%)	Taille de grains (μm)	Contrainte au pic de compression (MPa)	$\sigma_e(\text{min})$ (MPa)	$\sigma_e(\text{max})$ (MPa)
P1	96,7	8	83	78	80
P2	97,9	9	73	71	74
P1_D	97,8	23	/	46	48
P2_D	97,8	15	/	58	64
P2_D 60h	98,8	24	/	52	55
P2_D 1900°C	98,7	25	/	54	58

Trois familles de courbes sont observées sur la Figure 58:

- **la famille des microstructures à « petits » grains (8-9 μm).** La contrainte commence par augmenter très rapidement, passe par un maximum (pic de compression) puis diminue avant de recroître très lentement avec la déformation pour atteindre **la contrainte d'écoulement**. Cette contrainte est, pour les microstructures testées, en moyenne de l'ordre de 70-80 MPa.

Par ailleurs, la contrainte du pic de compression et les contraintes d'écoulement sont plus élevées pour la microstructure dont la taille de grains est de 8 μm (matériau P1) que pour celle ayant une taille de grains de 9 μm (matériau P2) - Tableau 11-. Pourtant, avant essai mécanique, la densité de la pastille dont la taille de grains est de 8 μm est la plus faible (96,7% pour le matériau P1 au lieu de 97,9% pour le matériau P2).

Après plus de 17% de déformation les échantillons à « petits » grains déformés sont exempts de fissure ou d'arrachement à la surface des pastilles.

- **la famille des microstructures présentant des tailles de grains de 15, 24 ou 25 μm .** Pour ces microstructures, il n'y a pas de pic de compression. **Les contraintes d'écoulement de ces microstructures augmentent plus fortement avec la déformation que celles des microstructures à petits grains (8-9 μm).**

Après essais, les pastilles de cette famille de microstructures ne présentent pas de défauts en surface.

- **la troisième famille correspond au matériau (P1_D) dont la taille de grains est de 23 μm .** La contrainte d'écoulement de cette microstructure est pratiquement constante jusqu'à une déformation de 10% puis diminue continument de 10% à 17% de déformation. Il est à noter que la densité de cet échantillon (97.8%) est sensiblement plus faible que celle des microstructures présentant une taille de grains comparable. Après essai, la pastille présente des fissures débouchant en surface (Figure 59).

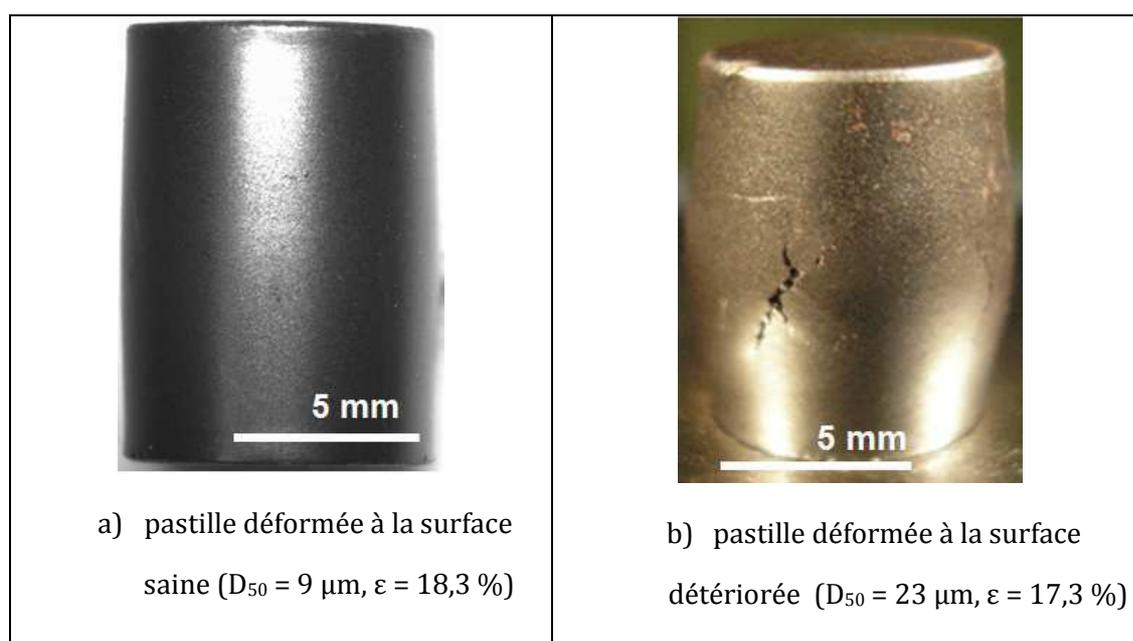


Figure 59 : illustration des états de surface de pastilles déformées après essais DVC

L'effet de la taille des grains sur la contrainte d'écoulement correspond à celui attendu [60] [70]: plus la taille de grains est élevée plus la contrainte d'écoulement est faible. Toutefois, si la taille de grains influence au premier ordre la contrainte d'écoulement, d'autres paramètres matériau ont une influence puisque des microstructures présentant des tailles de grains semblables présentent des comportements différents.

Pour un matériau donné, la présence du pic de compression dépend bien entendu de la température et de la vitesse de déformation. Ainsi, pour un essai réalisé à 1300°C à une vitesse de déformation toujours égale à 20 $\mu\text{m}/\text{min}$ (10%.h⁻¹ en début d'essai) sur la microstructure dont la taille de grains est égale à 15 μm (P2_D), le pic de compression n'apparaît pas (comme pour l'essai DVC réalisé à 1500°C) même si la contrainte d'écoulement est supérieure à 100 MPa (**Figure 60a**) et augmente fortement avec la déformation. La contrainte d'écoulement peut être élevée sans nécessairement qu'un pic de compression soit présent (**Figure 60b**). En fin d'essai la pastille dont la taille de grains est égale à 15 μm (P2_D) déformée à 1300°C/20 $\mu\text{m}/\text{min}$ présente une forme en tonneau mais ne révèle pas de défaut macroscopique en surface.

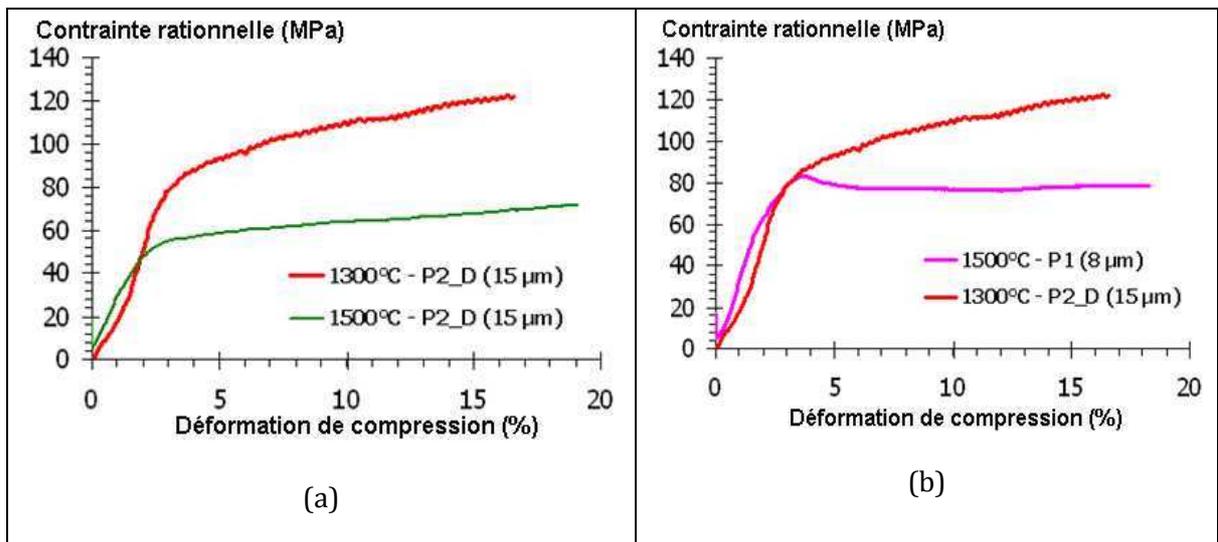


Figure 60 : (a) courbes DVC à 1300°C et 1500°C, à 20 $\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ (10%.h⁻¹ en début d'essai) pour le matériau dont la taille de grains est égale à 15 μm (P2_D)

(b) illustration de la présence ou non de pic de compression pour des contraintes d'écoulement élevées dans les essais DVC à 20 $\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ (10%.h⁻¹ en début d'essai)

4.6.1.2. Essais à charge constante (fluage)

La force appliquée lors des essais à charge constante correspond à une contrainte initiale exercée sur la pastille égale à 50 MPa. Sous cette charge les pastilles fluent d'autant plus vite que la taille de grains est élevée (Figure 61). **Les 3 familles de comportements observés lors des essais DVC sont retrouvées dans les essais de fluage.**

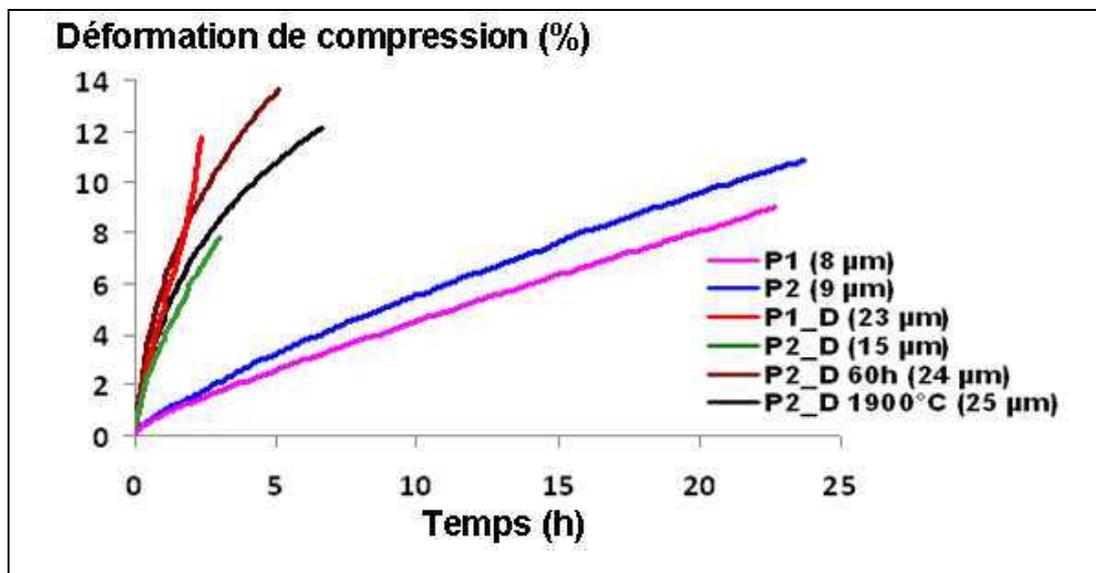


Figure 61 : résultats des essais de fluage réalisés sur les 6 matériaux pour une contrainte de 50MPa et une température de 1500°C

Le comportement de la pastille du matériau P1_D dont la taille de grains est de 23 μm est également retrouvé en fluage : la contrainte de sollicitation appliquée lors de l'essai de fluage (50 MPa) est légèrement plus forte que la contrainte d'écoulement du matériau déterminée à partir de l'essai DVC réalisé à 1500°C / 20 $\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$. La vitesse de mise sous charge au fluage

étant très rapide (la force est imposée en moins de 10 s), la vitesse de fluage enregistrée pour cet échantillon est extrêmement élevée dès la mise sous charge et atteint un fluage tertiaire après seulement 5% de déformation. Comme après l'essai DVC, la pastille est fortement endommagée, après 12,8% de déformation au fluage (Figure 62b). En revanche, une pastille du même matériau testée dans les mêmes conditions (1500°C/50 MPa) jusqu'à 9,2 % ne présente pas encore de défauts de surface (Figure 62a). Ces observations sont cohérentes avec la littérature, l'accélération de la vitesse de fluage (fluage tertiaire) correspond au début de la ruine du matériau.

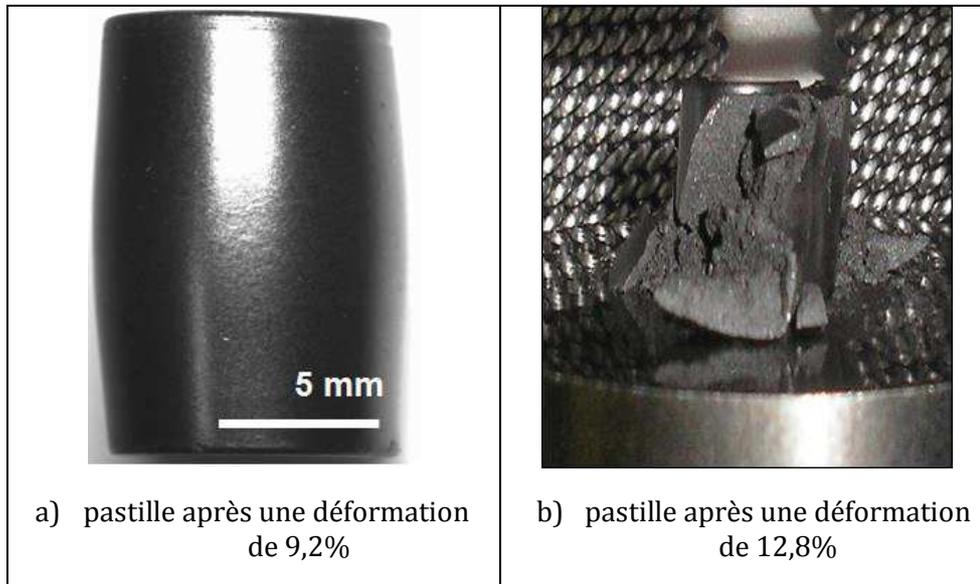


Figure 62 : illustration de l'état des pastilles déformées issues du matériau dont la taille de grains est égale à 23 μm (P1_D) après essais de fluage réalisés à 1500°C/50 MPa

Les autres matériaux testés lors des essais de fluage réalisés à 1500°C/50 MPa ne révèlent pas de défauts à leur surface, même après une déformation pouvant dépasser 20 % pour certains d'entre eux.

Pour ces microstructures (gros grains et petits grains), la déformation est très rapide lors de la mise sous charge (fluage primaire) puis plus lente jusqu'à atteindre une vitesse quasi constante (fluage secondaire) -Figure 63-. La vitesse se « stabilise » d'autant plus rapidement et la transition entre fluage primaire et fluage secondaire est d'autant plus nette que la taille de grains est faible. La déformation en fin de fluage primaire est en accord avec les résultats des essais DVC : la déformation observée pour une contrainte de 50 MPa est notablement plus faible pour les microstructures à petits grains que pour les microstructures à gros grains.

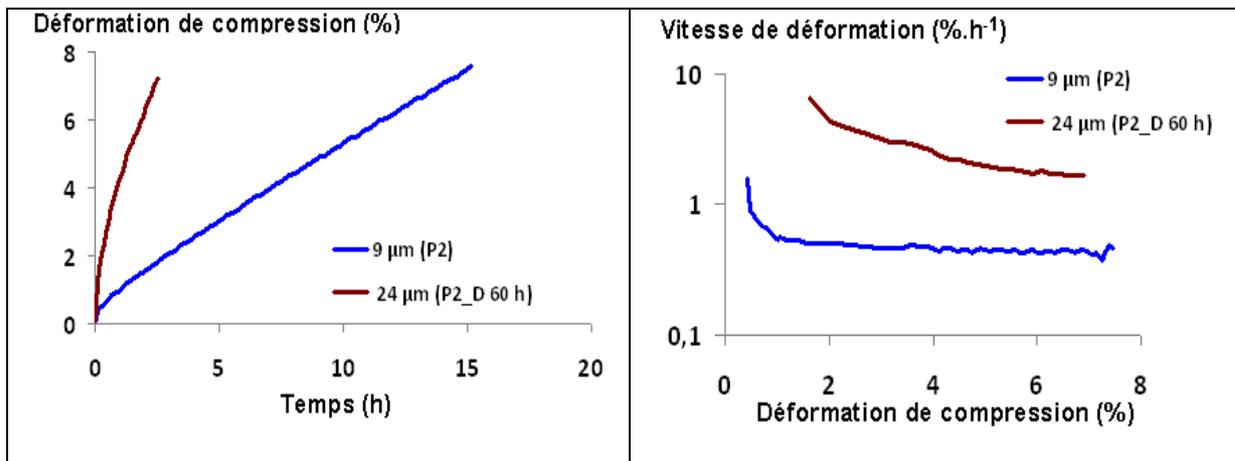


Figure 63 : illustration des résultats de fluage (1500°C/50 MPa) pour les microstructures petits grains (9 μm) et gros grains (24 μm)

Le résultat d'un essai de fluage réalisé à 1500°C sur une pastille du matériau dont la taille de grains est 15 μm, à une contrainte de 30 MPa (Figure 64), montre que le fluage primaire s'achève pour une déformation de l'ordre de 2% alors que sous 50 MPa il s'achève pour une déformation voisine de 4 % . Ainsi, plus la contrainte appliquée est grande, plus la déformation avant d'atteindre le fluage secondaire est élevée.

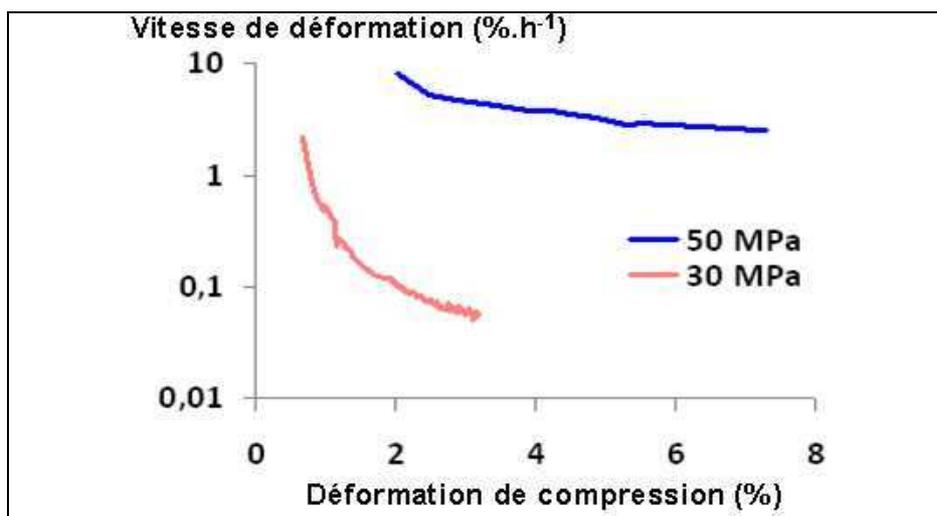


Figure 64 : vitesse de déformation lors du fluage primaire et secondaire pour le matériau dont la taille de grains est de 15μm (P2_D) sollicité à 1500°C sous 50 MPa et 30 MPa

En valeur absolue, la diminution de la vitesse de déformation observée pendant le fluage secondaire est d'autant plus grande que la vitesse de fluage secondaire est élevée. Elle est due en partie à l'écrasement de la pastille qui conduit à une augmentation de son diamètre maximal (comme nous le verrons dans le paragraphe VI) et à sa mise en « tonneau ». Pour une déformation de fluage de 7% pour les microstructures testées, cette augmentation de diamètre peut entraîner une diminution de 2 à 4 MPa de la contrainte dans la section de la pastille subissant la plus forte déformation. En effet, c'est la force appliquée qui est constante pendant un essai de fluage et non la contrainte. La contrainte que nous utilisons ici est obtenue en divisant la force appliquée par la section initiale de la pastille. La section dont le diamètre augmente le plus pendant le fluage est généralement située à mi-hauteur de la pastille.

En toute rigueur, pour déterminer une vitesse de fluage stationnaire, il faudrait atteindre un état de fluage secondaire où la vitesse de déformation de l'échantillon reste constante lorsque la déformation de compression augmente. Tous les échantillons que nous avons testés (en particulier ceux issus des microstructures à gros grains) n'atteignent pas un état de fluage secondaire. Par conséquent, pour avoir une mesure de la vitesse de déformation des différents échantillons testés à différentes températures et contraintes, nous avons représenté la partie finale de la courbe de déformation en fonction du temps par une droite (régression linéaire) et utilisé la pente de cette droite comme vitesse de fluage secondaire (Figure 65). En moyenne, la vitesse de fluage est déterminée pour une plage de déformation comprise entre 6% et 8%, ce qui correspond au domaine de déformation pris en compte dans la plupart des modèles de simulation numérique du comportement mécanique de l'UO₂.

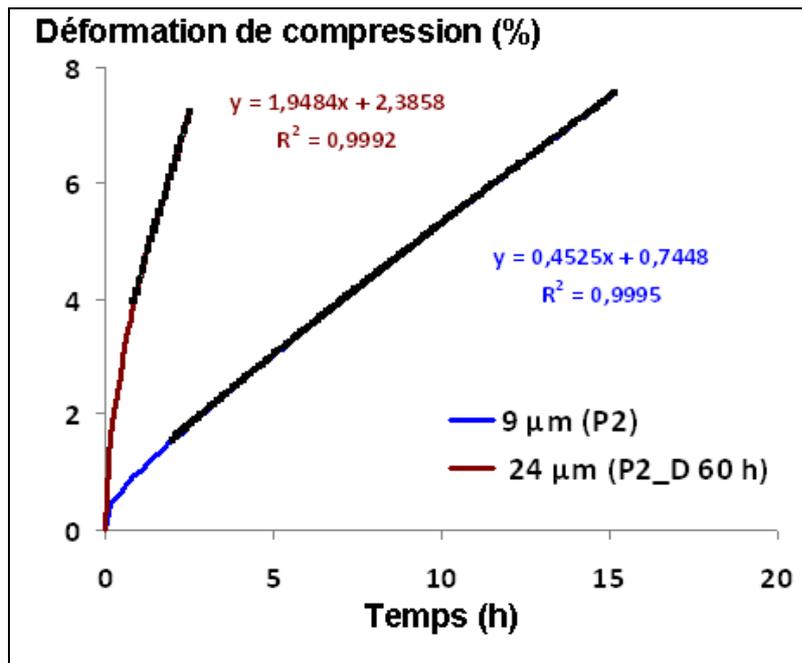


Figure 65 : détermination de la vitesse de fluage secondaire à partir de droites approximantes pour deux échantillons à tailles de grains différentes

Les coefficients de corrélation des droites de régression obtenues sont supérieurs à 0,99. Pour la grande majorité des essais, la vitesse de déformation a été déterminée en considérant un domaine autour de 6% de déformation. Ce qui permet, dans la plupart des cas, de corrélérer les essais de fluage aux essais DVC.

Les essais de fluage présentent une dispersion (Figure 66) qui peut être due à la variabilité du matériau d'une pastille à l'autre et/ou à la mise sous charge des pastilles qui est difficile à maîtriser. Pour nos essais, la dispersion constatée sur les vitesses de fluage secondaire est de l'ordre de $\pm 10\%$ en valeur relative.

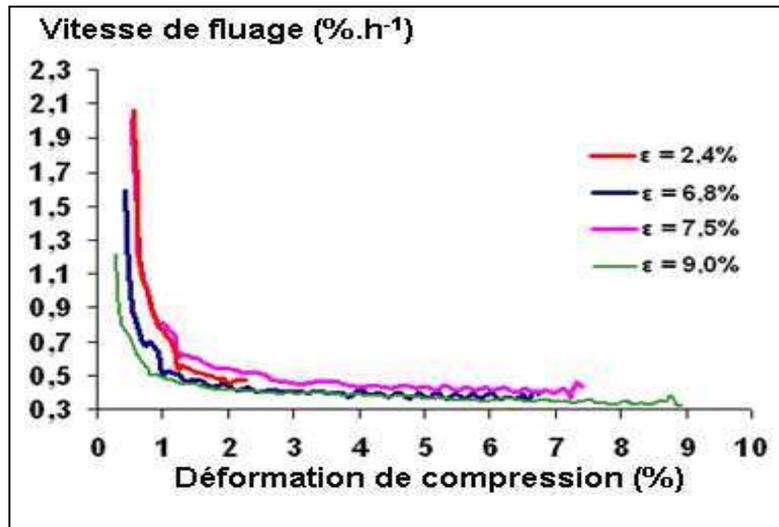


Figure 66 : reproductibilité des courbes de déformation lors d'essais de fluage du matériau P1 (8 μm) à 1500°C/50 MPa (les courbes sont repérées par la déformation atteinte à la fin de l'essai)

4.6.1.3. Vitesses de déformation à 1500°C

Sur la Figure 67 sont reportées :

- les **vitesses de fluage** mesurées pour chaque matériau à 1500°C,
- les **vitesses de déformation mesurées à partir des essais DVC** réalisés à 1500°C /20 $\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$, soit 10%.h⁻¹ en début d'essai pour chaque matériau. Les contraintes indiquées pour ces essais DVC sont les contraintes d'écoulement minimale et maximale observées pour chaque matériau (Tableau 11).

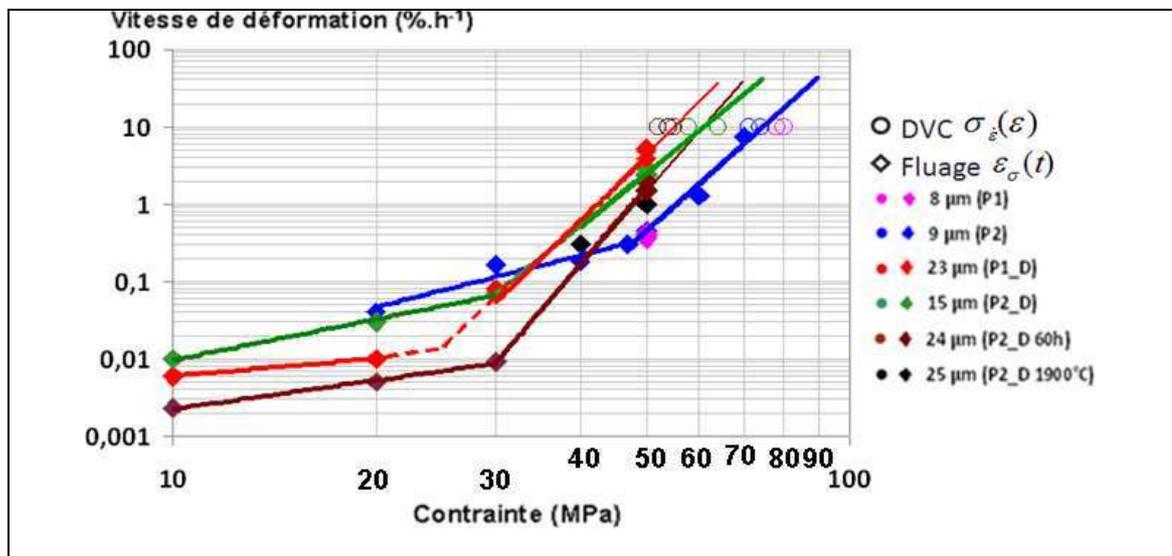


Figure 67 : vitesses de déformation mesurées dans les essais de fluage à 1500°C sous différentes contraintes [losanges pleins] et dans les essais de DVC à 1500°C /20 $\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ (10%.h⁻¹) [cercles creux]. Les contraintes pour les points DVC sont les contraintes d'écoulement minimale et maximale observées pour les différents matériaux.

La Figure 67 met en évidence l'existence d'une contrainte de transition σ_t qui correspond à la contrainte de rupture des pentes de chaque courbe. Cette contrainte de transition délimite les domaines dans lesquels des mécanismes de déformations différents gouvernent la déformation du matériau (cf. Chapitre 2, paragraphe 2.1.). Dans chacun des domaines, la vitesse de fluage est une fonction puissance de la contrainte, avec un exposant caractéristique du mécanisme :

- $\sigma < \sigma_t$, le mécanisme de déformation par diffusion en volume est prépondérant (plus forte contribution). Dans ce domaine de contraintes, la Figure 67 montre que plus la taille de grains est élevée plus la vitesse de déformation est faible. Dans ce domaine, l'exposant de contrainte n de l'équation (3) est telle que $1 \leq n \leq 2$ [56] [58] [59] [60].
- $\sigma > \sigma_t$, le mécanisme de déformation par montée des dislocations est prépondérant. Dans ce domaine, plus la taille de grains est élevée plus la vitesse de déformation est élevée (Figure 67). Dans ce domaine, l'exposant de contrainte n de l'équation (3) est telle que $4 \leq n \leq 7$ [56] [58] [60] [61] [62].

Le matériau dont la taille de grains est 23 μm (P1_D) ne se positionne pas logiquement par rapport aux autres sur les courbes de la Figure 67. Parmi les microstructures à gros grains, c'est celui qui se distingue des autres familles de microstructures que nous avons observées (paragraphe VI-1-1 et V1-1-2) : c'est le matériau dont les échantillons sont les moins denses parmi les gros grains.

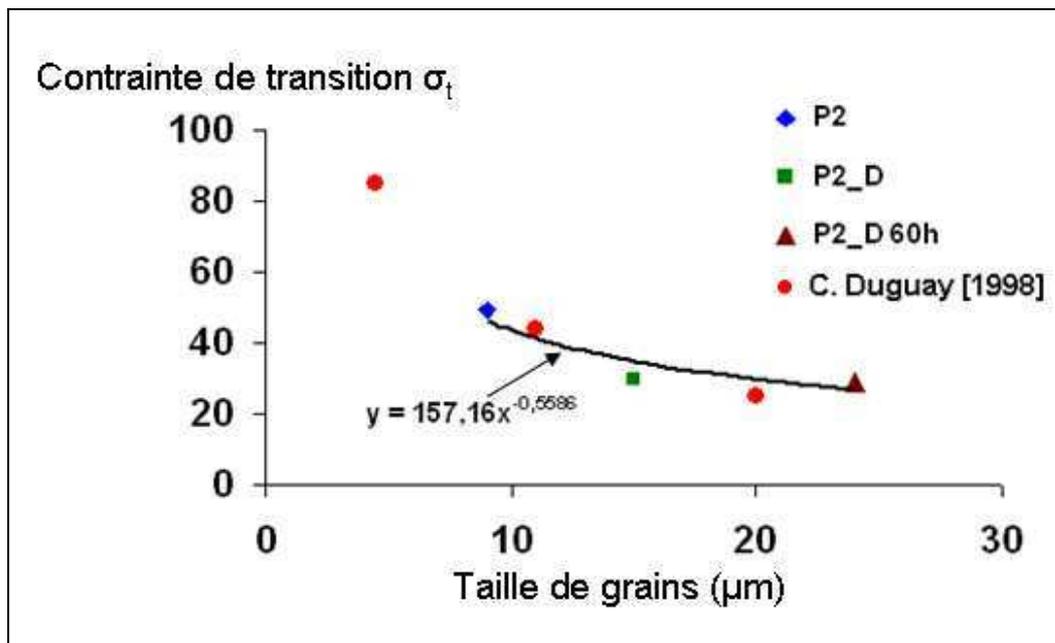


Figure 68 : évolution de la contrainte de transitions σ_t en fonction de la taille de grains à 1500°C

Comme attendu [60], la **contrainte de transition σ_t** diminue lorsque la taille des grains augmente (Figure 68). La relation qui lie la contrainte de transition σ_t à la taille de grains (D_{50}) d'après nos résultats est :

$$\sigma_t = 157*(D_{50})^{-0.56} \quad (21)$$

L'écart entre les coefficients de cette équation et ceux déterminés par C. Duguay [60] à partir d'essais de fluage réalisés à $1463 \pm 8^\circ\text{C}$ entre 20 et 80 MPa : $\sigma_t = 281 \cdot (D_{50})^{-0.79}$ est sensible. De plus, les pentes des droites de la Figure 67, comparées avant et après la contrainte de transition σ_t sont similaires quelle que soit la taille de grains.

La Figure 69 compare nos résultats (en fluage et en DVC) avec ceux de C. Duguay [60], obtenus à partir d'essais réalisés dans des conditions similaires (essais en compression, $1463 \pm 8^\circ\text{C}$, $20 \mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$, Ar/H₂ balayage 50l/h) sur 4 échantillons d'UO₂ dont la taille de grains varie de 4,5 à 26 μm (tailles de grains supérieures à 4,5 μm obtenues par recuits thermiques) et les densités de 97,2% à 99,1%). L'accord entre ces résultats est très bon : non seulement l'effet tailles de grains sur les vitesses de déformation est retrouvé avec le positionnement des courbes de la littérature, mais de plus, les pentes de certaines courbes sont similaires avant et après la contrainte de transition à celles des courbes résultantes de nos essais. C'est le cas par exemple des matériaux dont les tailles de grains sont de 15 μm et 11 μm .

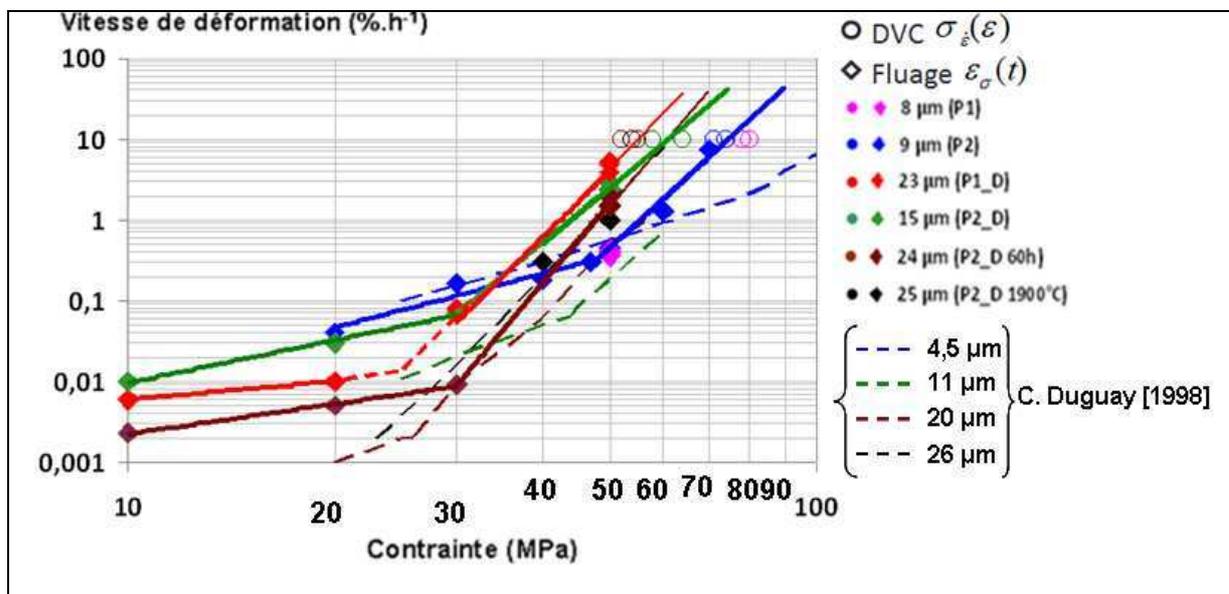


Figure 69 : comparaison des résultats de vitesses de déformation obtenues lors de nos essais (fluage + DVC) à ceux obtenues par C. Duguay [60]

4.6.2 Energie d'activation, exposant de contrainte et exposant de taille de grains

L'expression de la vitesse de déformation lors du fluage secondaire est donnée par la relation phénoménologique :

$$\dot{\epsilon} = A \frac{\sigma^n}{d^p} \cdot \exp(-Q/RT) \quad (22)$$

$$\text{Soit } \ln \dot{\epsilon} = \ln A + n \ln \sigma - p \ln d - \frac{Q}{RT}$$

Où d est la taille de grains, Q l'énergie d'activation, n l'exposant de contrainte, p l'exposant de taille de grains, A un paramètre intrinsèque matériau.

L'ensemble des essais réalisés ont été exploités pour déterminer les paramètres de la loi phénoménologique : Q , n et p .

4.6.2.1. Exposant de contrainte n

Pour évaluer l'exposant de contrainte n , nous avons fait des essais pour différentes valeurs de contraintes, à une température donnée en supposant que tous les autres paramètres de la loi phénoménologique sont constants en utilisant la relation phénoménologique (3) qui conduit à :

$$n = \ln\left(\frac{\dot{\epsilon}_2 / \dot{\epsilon}_1}{\sigma_2 / \sigma_1}\right)$$

L'exposant de contrainte n a été déterminé pour les matériaux dont les tailles de grains sont :

- 9 μm (P2) représentatif de la famille des microstructures à « petits » grains dont σ_t est proche de 50 MPa (Figure 67).
- 15 μm (P2_D) représentatif de la famille des microstructures à « gros » grains dont σ_t est proche de 30 MPa (Figure 67).

Sur la Figure 70 sont reportés les évaluations de l'exposant de contrainte n pour les 2 types de microstructures. Les résultats des essais réalisés pour déterminer n sont reportés dans le **Tableau 20** (en annexe).

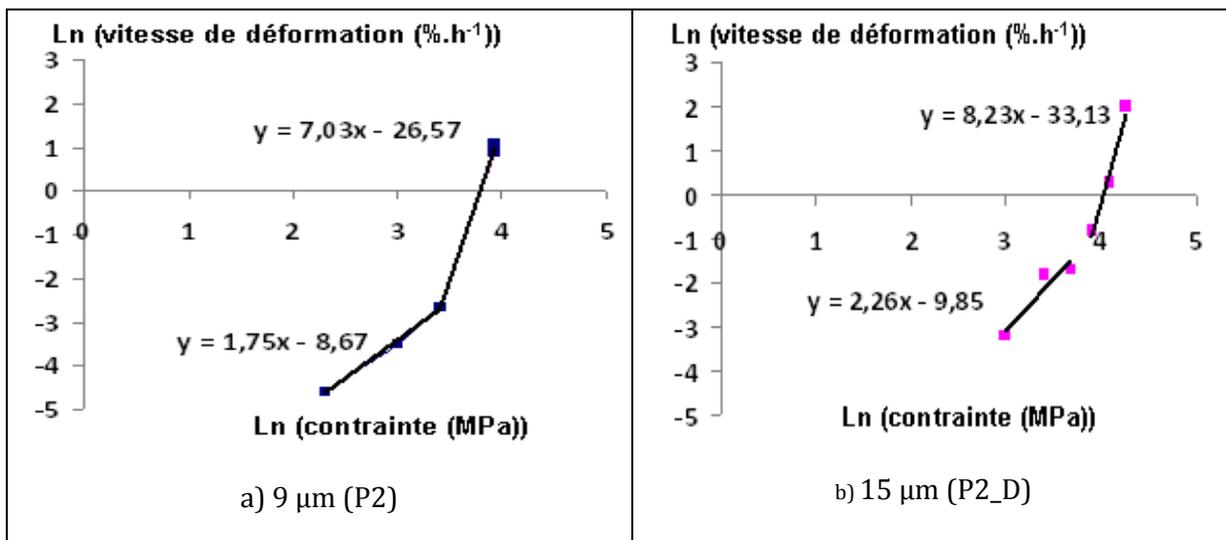


Figure 70 : détermination de l'exposant de contrainte n à 1500°C pour 2 microstructures à tailles de grains différentes

Les points expérimentaux de la Figure 70 montrent deux régimes délimités par la contrainte de transition pour chaque microstructure :

- **Aux faibles contraintes ($\sigma < \sigma_t$)** les exposants de contrainte n mesurés pour les microstructures petits grains et gros grains sont proches (respectivement $n \approx 1,8$ et $n \approx 2,3$) **D'après la littérature, lorsque $1 \leq n \leq 2$, c'est un mécanisme diffusionnel en volume qui gouverne la déformation** [56] [58] [59] [60].
- **Aux fortes contraintes ($\sigma > \sigma_t$)** le facteur de contrainte de la microstructure à petits grains ($n \approx 8,2$) est supérieur à celui de la microstructure à gros grains ($n \approx 7,0$). Un tel écart n'est sans doute pas significatif compte tenu de la forte vitesse de déformation

pour de telles valeurs de contraintes et de la méthode employée pour déterminer la vitesse de fluage (méthode illustrée sur la Figure 65). D'après la littérature, lorsque $4 \leq n \leq 7$, c'est un mécanisme de montée des dislocations qui gouverne la déformation [56] [58] [60] [61] [62]. Donc, pour les deux microstructures étudiées, les valeurs de l'exposant de contrainte n correspondent à ce mécanisme de déformation.

4.6.2.2. Energie d'activation Q

L'énergie d'activation a été déterminée à partir d'essais réalisés à 50 MPa à trois températures différentes : 1400°C, 1500°C et 1600°C (en supposant que tous les autres paramètres de la loi phénoménologique sont constants) pour les matériaux :

- 9 μm (P2) représentatif de la famille des microstructures à « petits » grains dont σ_t est proche de 50 MPa (Figure 67).
- 25 μm (P2_D 1900°C) représentatif de la famille des microstructures à « gros » grains dont σ_t est proche de 30 MPa (Figure 67).

L'énergie d'activation Figure 71 a été évaluée (Figure 71) en utilisant la relation phénoménologique (3) qui conduit ici à :

$$Q = -k \frac{\ln(\dot{\epsilon}_2 / \dot{\epsilon}_1)}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)} \quad (23)$$

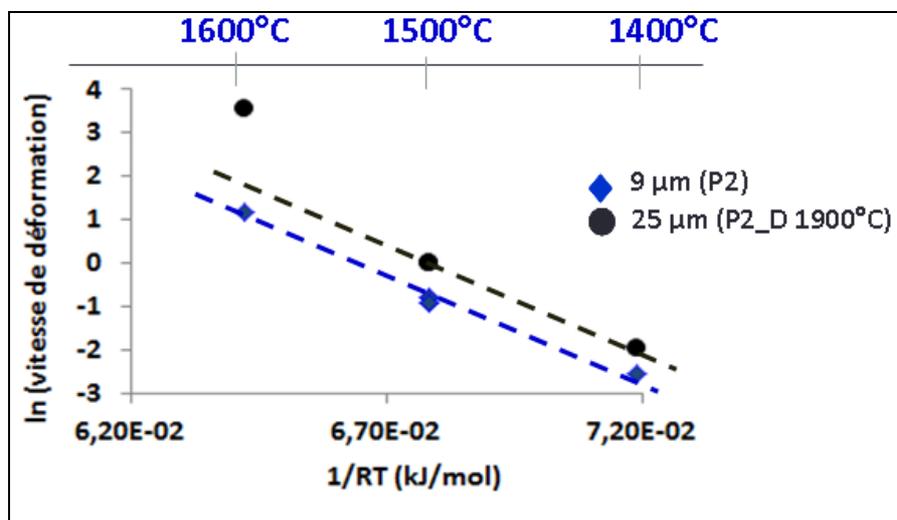


Figure 71 : détermination de l'énergie d'activation pour une contrainte imposée de 50 MPa pour 2 microstructures à tailles de grains différentes

Pour les deux microstructures les pentes des droites de la Figure 71 sont voisines : 500 kJ/mol. Une telle valeur est compatible avec l'énergie d'activation de diffusion en volume [8] (544 kJ/mol). Il est à noter que pour la microstructure dont la taille de grains est de 25 μm (P2_D 1900°C) testée par fluage à 1600°C /50 MPa, la vitesse de déformation mesurée est très élevée. L'examen après essai de la microstructure de la pastille déformée a mis en évidence un endommagement très marqué (Figure 72). Ainsi, le calcul de l'énergie d'activation, et plus largement des paramètres de la loi de déformation mécanique prend en compte un

endommagement qui, sous certaines conditions, est très prononcé (voir paragraphe 4.7., page 111).

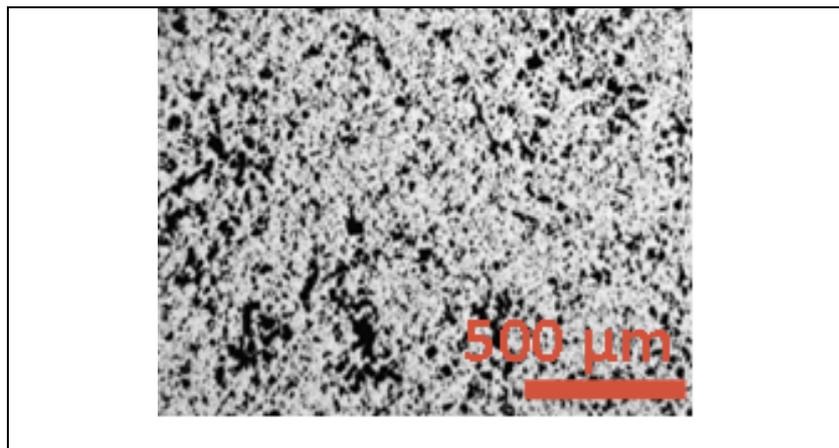


Figure 72 : microstructure de l'échantillon 25 μm (P2_D 1900°C) testée par fluage à 1600°C / 50 MPa ($\epsilon = 20\%$)

Pour les deux microstructures, les énergies d'activation déterminées entre 1400°C et 1500°C (415 kJ/mol et 480 kJ/mol pour 9 et 25 μm respectivement) sont plus faibles que celles déterminées entre 1500°C et 1600°C (557 kJ/mol et 976 kJ/mol pour 9 et 25 μm respectivement) - Figure 73 -.

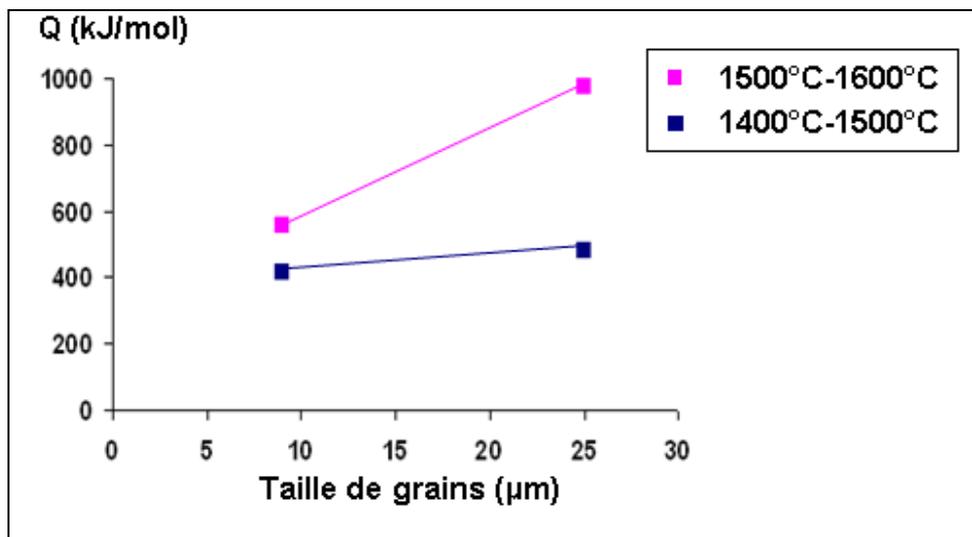


Figure 73 : évolution de l'énergie d'activation Q en fonction de la taille de grains et de la température

Il est important de noter que pour la microstructure à petits grains (9 μm), les essais que nous avons réalisés pour déterminer Q ont été effectués sous une contrainte égale à 50 MPa. Or cette valeur de contrainte est proche de la contrainte de transition cette microstructure. Par conséquent, malgré les valeurs de Q déterminées pour cette microstructure à 50 MPa, il n'y a pas de mécanisme prépondérant l'un par rapport à l'autre. La déformation serait gouvernée à la fois par la diffusion aux joints de grains et par la diffusion en volume accompagnant la montée des dislocations.

Pour la microstructure à gros grains (25 μm), la contrainte appliquée pour déterminer l'énergie d'activation Q est supérieure (d'environ 20 MPa, soit presque le double) à la

contrainte de transition. Dans ce cas de figure, la littérature (C. Duguay [60]) suggère que les mécanismes de montée des dislocations gouvernent la déformation mais, les valeurs d'énergie d'activation que nous avons obtenus (480 à 976 kJ/mol) ne permettent pas de le confirmer d'autant plus que la valeur d'énergie d'activation trouvée entre 1500°C et 1600°C est très élevée – 976 kJ/mol – suggérant alors qu'au-delà d'un mécanisme de déformation par montée des dislocation, un autre mécanisme tel que du glissement intergranulaire intervient pouvant donner lieu à des décohésions intergranulaires (voir microstructures des échantillons endommagés au paragraphe VII). De telles valeurs élevées d'énergies d'activations sont plutôt favorables au fait que les mécanismes de diffusion et dislocations soient concourants et interviennent en parallèles.

De manière générale, les évaluations de l'énergie d'activation suggèrent que pour des températures supérieures à 1500°C, et pour une charge de 50 MPa, le mécanisme de déformation par montée des dislocations est d'autant plus privilégié (valeurs de Q élevées) que l'écart entre la contrainte appliquée et la contrainte de transition est élevée.

4.6.2.3. Exposant de taille de grains p

Pour déterminer l'exposant de taille de grains p , ($\dot{\epsilon} \propto \frac{1}{d^p}$), trois contraintes de fluage sont considérées : 20, 30 et 50 MPa à 1500°C pour les matériaux suivant :

- 9 μm (P2) dont σ_t est proche de 50 MPa (Figure 67),
- 15 μm (P2_D) dont σ_t est proche de 30 MPa (Figure 67),
- 25 μm (P2_D 1900°C) dont σ_t est proche de 30 MPa (Figure 67).

A 20 MPa, la contrainte de sollicitation est entre 10 MPa et 30 MPa en dessous de la contrainte de transition pour toutes les microstructures. C'est donc un mécanisme diffusionnel qui est supposé gouverner la déformation dans tous les matériaux testés. A 30 MPa, la contrainte de sollicitation correspond à la contrainte de transition des microstructures « gros » grains (15 et 25 μm) pour lesquelles il n'y a, a priori, pas de mécanisme prépondérant. Malgré ces différences, les exposants de taille de grains sont proches à 20 MPa et 30 MPa (Figure 74), Les valeurs sont plus dispersées à 20 MPa.

A 50 MPa, les mécanismes de déformation des matériaux sont différents d'après les résultats du calcul des paramètres Q et n : pour la microstructure à « petits » grains, les mécanismes de déformation par diffusion et montée des dislocations sont concourants ; pour les microstructures à « gros » grains c'est le mécanisme de montée des dislocations et/ou un mécanisme pouvant mener à des décohésions intergranulaires (valeur de Q pouvant aller jusqu'à 976 kJ/mol) qui sont en jeu. Il n'est donc pas surprenant qu'aucune valeur cohérente de l'exposant de taille de grains p ne puisse être déterminée, la droite de régression ayant une pente positive.

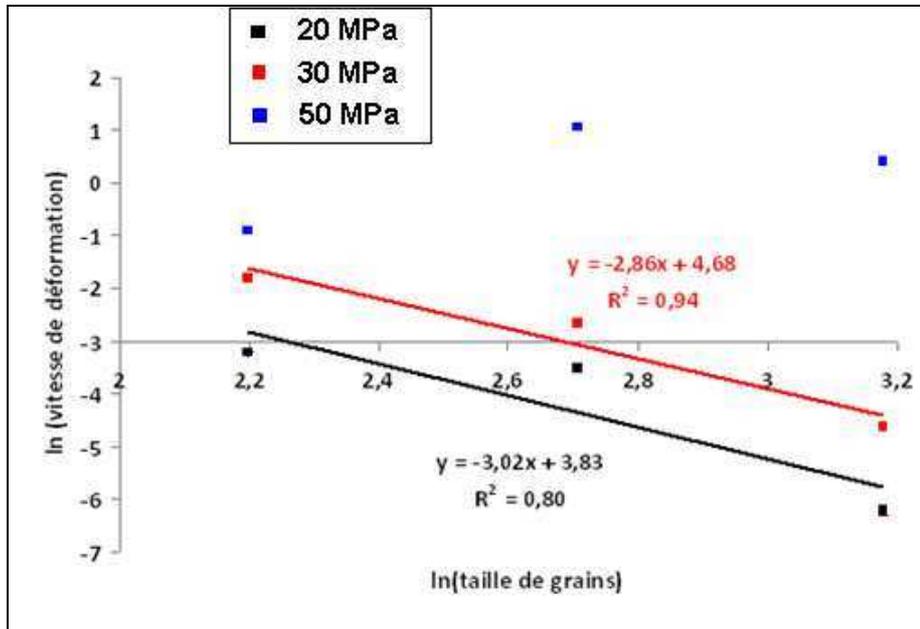


Figure 74 : Détermination de l'exposant de taille de grains pour des contraintes imposées de 10, 30 et 50 MPa à 1500°C pour 3 microstructures à tailles de grains différentes

4.6.3 Synthèse

Les résultats des essais de fluage et de DVC sont cohérents et complémentaires car les deux types d'essais ont mis en évidence l'effet taille de grains sur le comportement mécanique des pastilles d'UO₂.

De plus, comme on pouvait s'y attendre, les résultats des essais mécaniques en compression ont montré que les conditions de sollicitation (températures et contraintes) ont un effet important sur les mécanismes responsables de la déformation. L'existence d'une contrainte de transition est vérifiée [60] – contrainte à laquelle le mécanisme responsable de la déformation change -. Cette contrainte de transition est bien fonction de la taille de grains des matériaux, pour des conditions de sollicitation identiques.

Les calculs des paramètres n , Q et p de la loi phénoménologique ont permis de voir que :

- par le calcul de l'exposant de contraintes n à 1500°C, la contrainte de transition des pastilles « gros » grains est plus faible (~ 30 MPa) que pour celle des « petits » grains (~ 50 MPa) et les valeurs de n trouvées pour les deux types de microstructures sont en accord avec un mécanisme diffusionnel prépondérant aux faibles contraintes et un mécanisme dislocationnel prépondérant aux fortes contraintes,

- le calcul de l'énergie d'activation Q , montre l'existence de deux régimes entre 1400°C et 1600°C. Cette transition est davantage marquée pour les gros grains. De plus, les essais exploités pour le calcul de Q ont été réalisés à 50 MPa, contrainte de sollicitation proche de la contrainte de transition pour les microstructures « petits » grains. Ainsi les valeurs déterminées pour Q entre 1400°C et 1600°C (415 à 557 kJ/mol pour la microstructure à « petits » grains – 9 μm – et 480 à 976 kJ/mol pour la microstructure à « gros » grains – 25 μm –) comparées à celles de la littérature ne permettent pas d'affirmer qu'un mécanisme est prépondérant par rapport à un autre et contrôle la déformation,
- le calcul de l'exposant de taille de grains p à 1500°C ne permet pas de relever une tendance particulière de l'effet de la contrainte d'essai sur la valeur de p trouvée. En effet, suivant la contrainte de sollicitation, les mécanismes en jeu ne sont pas les mêmes dans des microstructures à taille de grains différentes donc la dispersion dans les vitesses de fluage enregistrées augmente.

Le calcul des paramètres de la loi phénoménologique a permis de mettre en évidence que la température de 1500°C pour les « gros » grains et la contrainte de 50 MPa pour les « petits » grains correspondent à des transitions pour les matériaux testés.

Afin d'évaluer à l'échelle mésoscopique l'effet des conditions de sollicitation sur les microstructures, nous les avons caractérisées après déformation et les avons comparées entre elles.

4.7. Caractérisations macrostructurales et microstructurales après déformation

4.7.1 Caractérisation macroscopiques et observation de l'endommagement

Une grande partie des microstructures déformées en compression a été analysée. Il s'agit dans un premier temps de mesurer les densités des pastilles (méthode Archimède) puis de déterminer le profil des pastilles déformées (afin de vérifier la symétrie de chargement lors de l'essai). Dans un second temps, les observations proprement dites des microstructures sont effectués sous microscope optique et MEB.

4.7.1.1. Evolution de la densité lors de la déformation

Le Tableau 21 (en annexe) récapitule les conditions de sollicitation ainsi que les résultats de mesure de densité des pastilles déformées qui ont été observées.

L'évolution de la densité relative des frittés déformés (à 1500°C/50 MPa) en fonction du taux de déformation atteint est reportée sur la Figure 75.

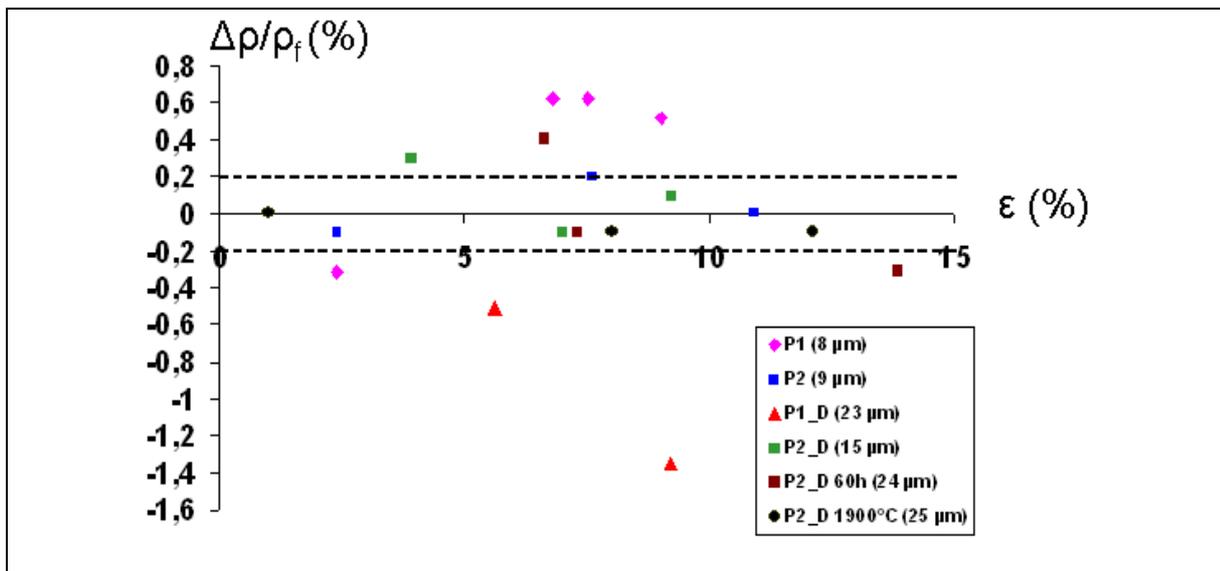


Figure 75 : évolution de la variation de densité avant/après fluage (1500°C/ 50 MPa) pour les 6 matériaux étudiés à différents taux de déformation ϵ atteints

Les variations de densité $\Delta\rho$ ($= \rho_f - \rho_0$) mesurées ne sont pas toutes significatives car elles sont dans le domaine d'incertitude de mesure ($\pm 0,2$ %).

Les points correspondants aux matériaux P1 (9 μm) et P1_D (23 μm) se détachent des autres :

- comme attendu, les pastilles déformées issues du matériau P1_D, matériau initialement le plus poreux parmi les gros grains, se dé-densifient de manière significative après des taux de déformation allant de 6 à 9%. Les porosités de ce matériau sont propices à la concentration de contraintes lors des essais conduisant ainsi à une ruine plus rapide du matériau.
- les pastilles du matériau P1 se densifient pour les taux de déformation auxquels la dé-densification du matériau P1_D est observée (6-9%).

En dehors des points correspondants aux matériaux P1 et P1_D, les points relatifs aux autres matériaux sont situés dans le domaine d'incertitude ce qui ne permet pas de dégager de tendance pour l'évolution de la densité des pastilles en fonction du taux de déformation atteint. Tout de même, pour des taux de déformation élevée, la dé-densification des pastilles semble notoire, c'est le cas d'un échantillon du matériau P2_D 60h testé jusqu'à 13,8 % de déformation.

4.7.1.2. Profils des pastilles après une déformation voisine de 6%

Une première analyse des pastilles déformées consiste à faire des mesures de leurs profils. Ces mesures permettent de déterminer si le chargement mécanique sur l'échantillon lors de l'essai en compression a été symétrique (c'est le cas de la majorité des essais de fluage réalisés - Figure 76 -) avant d'aller plus loin dans la caractérisation des microstructures déformées.

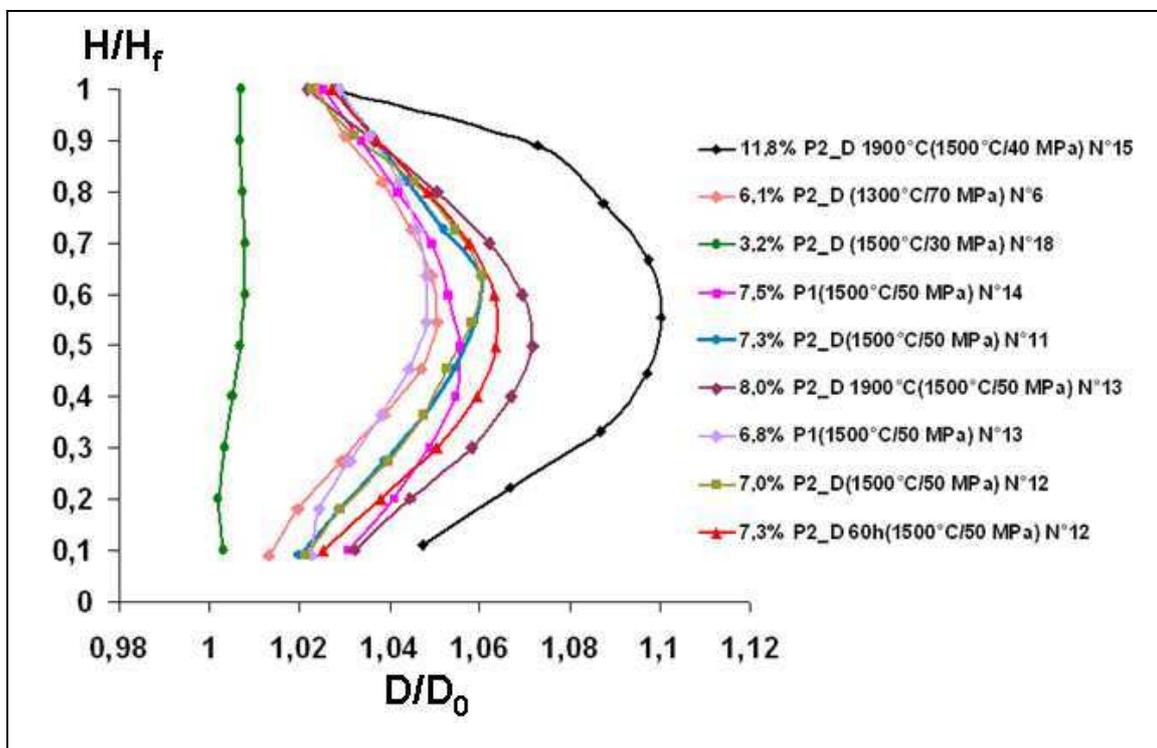


Figure 76 : profil de quelques pastilles après déformation en fluage (H_f est la hauteur finale de la pastille déformée et D_0 est le diamètre initial de la pastille avant essai)

Les mesures des profils des pastilles déformées permettent de relever 3 « familles » de profils :

- celle dont le profil est peu altéré, c'est le cas des pastilles peu déformées (ici 3,2% pour un échantillon du matériau P2_D),
- celle dont le profil est très incurvé, c'est le cas des pastilles fortement déformées (ici 11,8% pour un échantillon du matériau P2_D 1900°C). La déformation en « tonneau » des pastilles devient prononcée,
- celle dont le profil est situé entre les 2 familles précédentes. Cette famille de profils est obtenue pour différents matériaux testés au fluage entre 6 et 8 % de déformation.

Les mesures des profils de pastilles déformées regroupées sur la Figure 76 ne permettent donc pas de relever un effet matériau. En effet, pour des taux de déformations équivalents allant de 6 à 8%, les profils de pastilles issues de matériaux différents ne se distinguent pas forcément (par exemple voir profils des pastilles fluées à 1500°C/50 MPa : 7,5 % pour le matériau P1 et 7,3% pour le matériau P2_D 60h).

De manière générale, les profils des pastilles déformées dépendent des conditions de sollicitation (contrainte et température de fluage) et du taux de déformation atteint. Ainsi, lorsque l'on compare les échantillons d'un même matériau sollicités dans les mêmes

conditions, plus le taux de déformation atteint est élevé et plus la pastille est déformée en « tonneau ». C'est par exemple le cas du matériau P1 testé à 1500°C/50 MPa à 6,8% et 7,5%. Pour un même matériau déformé dans des conditions différentes, plus la contrainte et/ou la température de fluage seront élevées, plus la déformation en « tonneau » sera prononcée et inversement. C'est le cas du matériau P2_D : pour des essais réalisés à 1500°C, la pastille déformée jusqu'à 3,2 % à 30 MPa a un profil moins altéré que celui déformé jusqu'à 7,3% à 50 MPa. Ou encore la pastille déformée jusqu'à 6,1% à 1300°C/70 MPa a un profil moins altéré que celle déformée jusqu'à 7,0% à 1500°C/50 MPa.

Dès lors, il est important de prendre en compte ces changements plus ou moins importants des profils des pastilles lors des essais en compression dans le calcul des contraintes/déformations rationnelles – σ et ε – (par opposition aux contraintes/déformations conventionnelles – σ_0 et ε_0 –). La variation des dimensions des pastilles est donc prise en compte dans le traitement des résultats de nos essais, **en supposant que la déformation a lieu à volume constant.**

La contrainte vraie s'écrit :

$$\sigma = \frac{F}{S}$$

A volume constant, $S.H = S_0.H_0$

S et H sont respectivement la section et la hauteur instantanées de la pastille

S_0 et H_0 sont respectivement la section et la hauteur initiales de la pastille

Donc,

$$\sigma = \frac{F}{S_0} \cdot \frac{H}{H_0} = \sigma_0 \cdot (1 - \varepsilon_0)$$

La déformation vraie s'écrit :

$$\varepsilon = - \int_{H_0}^H \frac{dH}{H} = - \ln\left(\frac{H}{H_0}\right) = - \ln(1 - \varepsilon_0)$$

Généralement, en dessous de 10% de déformation, l'écart entre déformations nominale et vraie est minime.

La déformation en tonneau des pastilles, en fonction des conditions de sollicitation et du taux de déformation atteint, se traduit non seulement à partir des mesures de profils (Figure 76) mais aussi à partir de la comparaison des mesures de variation de hauteur et de diamètre (Figure 77).

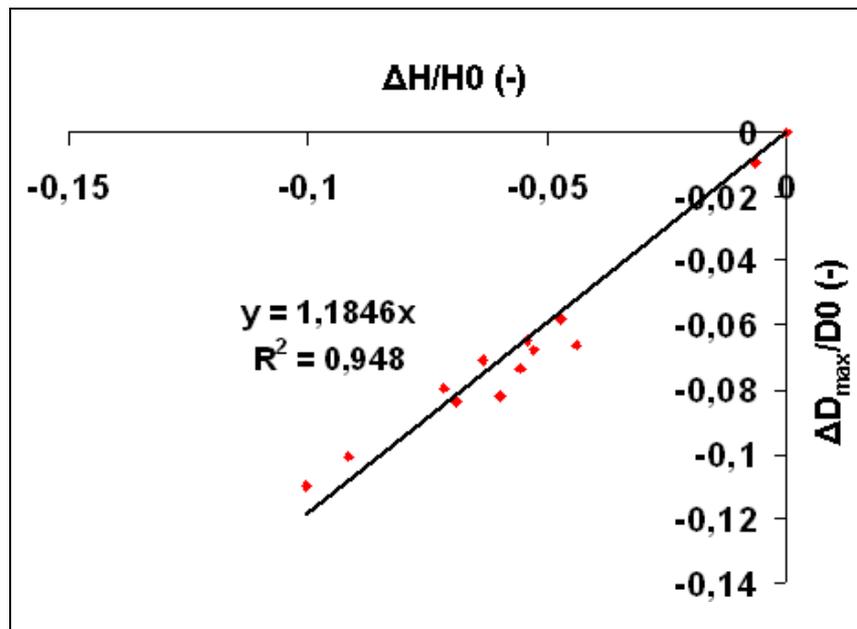


Figure 77 : comparaison des variations de diamètres et de hauteurs pour différents échantillons de matériaux déformés par fluage à 1500°C (où $\Delta X = X_{final} - X_{initial}$)

Ainsi, plus la déformation atteinte (traduite sur la Figure 77 par le paramètre géométrique $\Delta H/H_0$) augmente et plus le diamètre central (là où il varie le plus avec la déformation) de la pastille augmente.

4.7.1.3. Observations macroscopiques et microscopiques

En dehors des échantillons fortement déformés (>12%) du matériau P1_D, aucune des pastilles déformées ne présentent des défauts en surface après des taux de déformation pouvant atteindre plus de 14%.

Après une découpe longitudinale, les macrographies des échantillons déformés à plus de 7% révèlent, comme attendu, des zones localisées qui apparaissent plus claires que la matrice (Figure 78). Cette zone claire apparait au centre de la pastille, dans la zone où le diamètre est maximal. L'existence d'un tel gradient de gris entre le centre et les bords de la pastille laisse à penser qu'il est apparu au centre de la pastille puis s'est peu à peu développé lorsque le taux de déformation a augmenté.

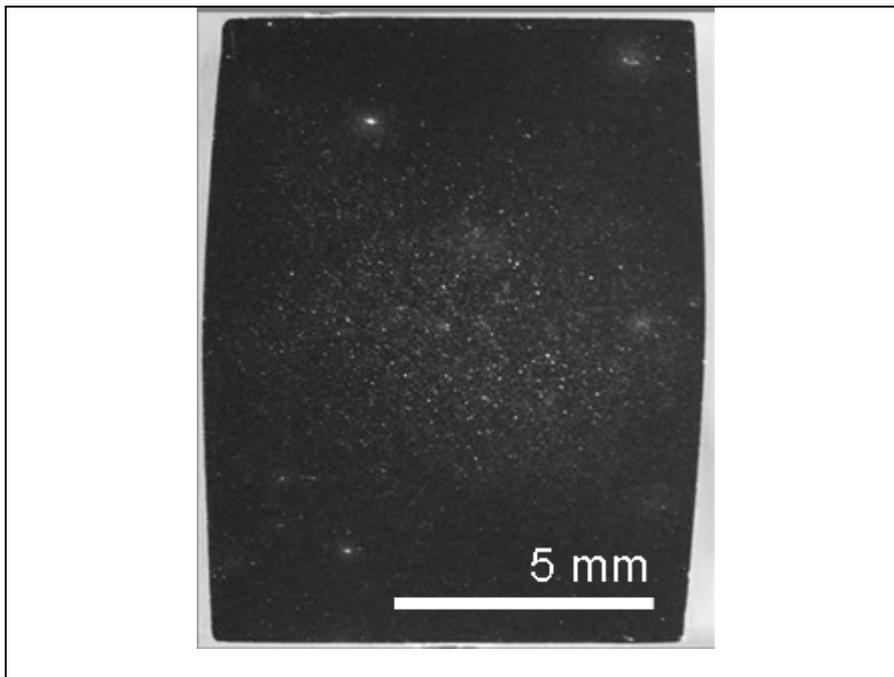


Figure 78 : macrographie illustrant l'endommagement d'une pastille déformée par fluage à 1500°C/50 MPa. Pastille déformée à 8,0 % issue du matériau P2_D 1900°C (25 μm)

L'observation à un grandissement plus élevé permet de mettre en évidence que la zone claire est une zone plus poreuse que le reste de la pastille (Figure 79). La déformation est donc hétérogène dans la pastille conduisant à une microstructure hétérogène avec une zone fortement poreuse au centre et des zones dont la densité semble n'avoir pas été modifiée en périphérie. La zone affectée occupe environ 1/6 de la section de la pastille et est en partie à l'origine de la diminution de la densité au cours de la déformation.

Pour l'échantillon présenté sur la Figure 79 (P2_D 1900°C -25 μm - déformé à 8,0 %), les cavités apparaissent majoritairement intergranulaires avec une orientation préférentiellement perpendiculaire à l'axe d'application de la contrainte. En allant du centre vers les bords de la pastille, la taille moyenne des cavités diminue. Ces cavités intergranulaires sont très différentes en termes de tailles et de forme des porosités intergranulaires observées après frittage car les porosités de frittage ont toutes une taille inférieure à 2 μm (cf. Paragraphe 4.4.3) et une forme lenticulaire (Figure 52).

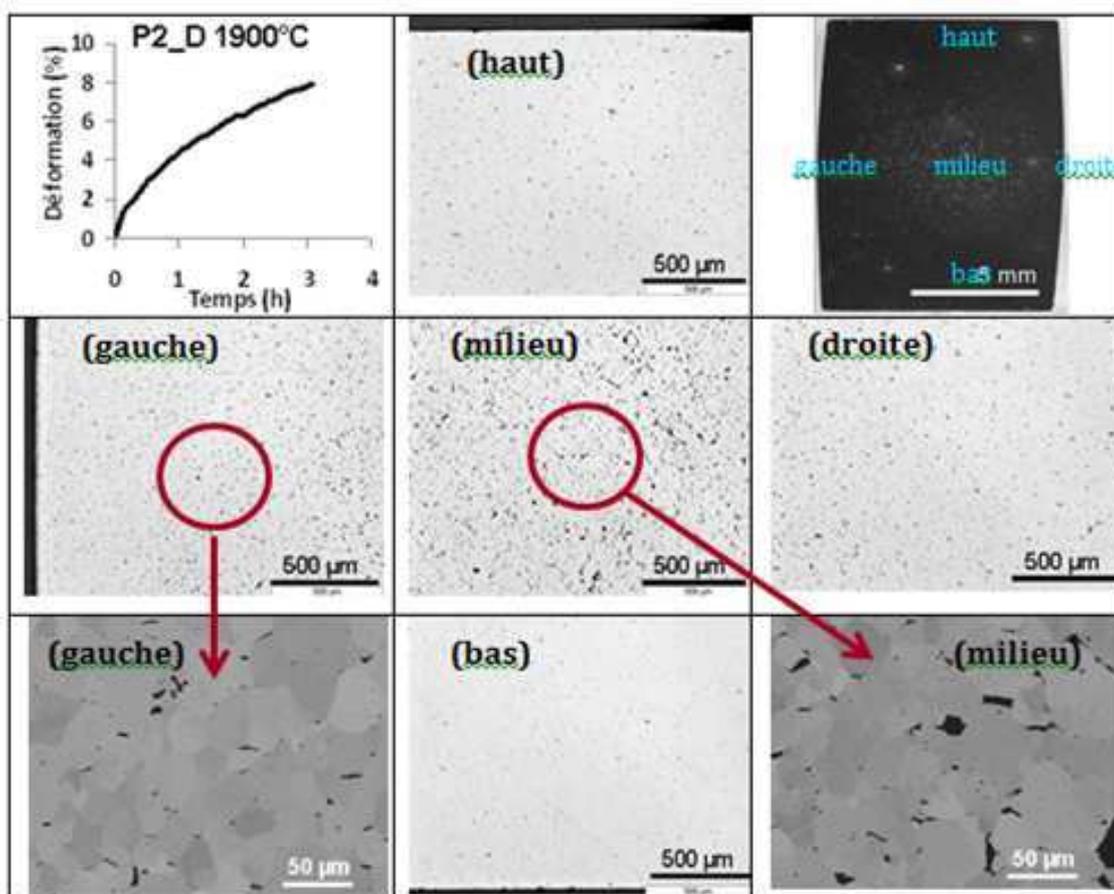


Figure 79 : illustration de la porosité localisée au centre d'une pastille déformée par fluage à 1500°C/50 MPa. Pastille déformée à 8,0 % en 3,1 h issue du matériau P2_D 1900°C (25 μm)

La zone centrale de la pastille est le lieu de concentration de contraintes qui provoquent l'apparition de fissures qui se développent le long des joints de grains. A proximité des extrémités de la pastille, qui sont en contact avec les poinçons de compression, l'endommagement est inexistant car la contrainte est plus hydrostatique qu'au centre de la pastille (Thèse C. Duguay ^[60]). Cela est dû au frottement entre les poinçons et la pastille. Autrement dit, il existe des forces de traction non nulles au centre de la pastille qui sont en partie à l'origine de l'amorçage et du développement des cavités. Il s'agit de cônes de compression.

Toutefois, la forme en « tonneau » de la pastille déformée n'est pas toujours liée à la présence d'une zone centrale endommagée comme le montre la Figure 80. En effet, cette figure illustre l'homogénéité de la microstructure pour un échantillon du matériau P2_D déformé par fluage à 1300°C/70 MPa jusqu'à 6% bien que la pastille ait une forme en tonneau après déformation (Figure 76). Après 6% de déformation qui ont lieu en 22h, des cavités sont observées sur l'ensemble de la pastille.

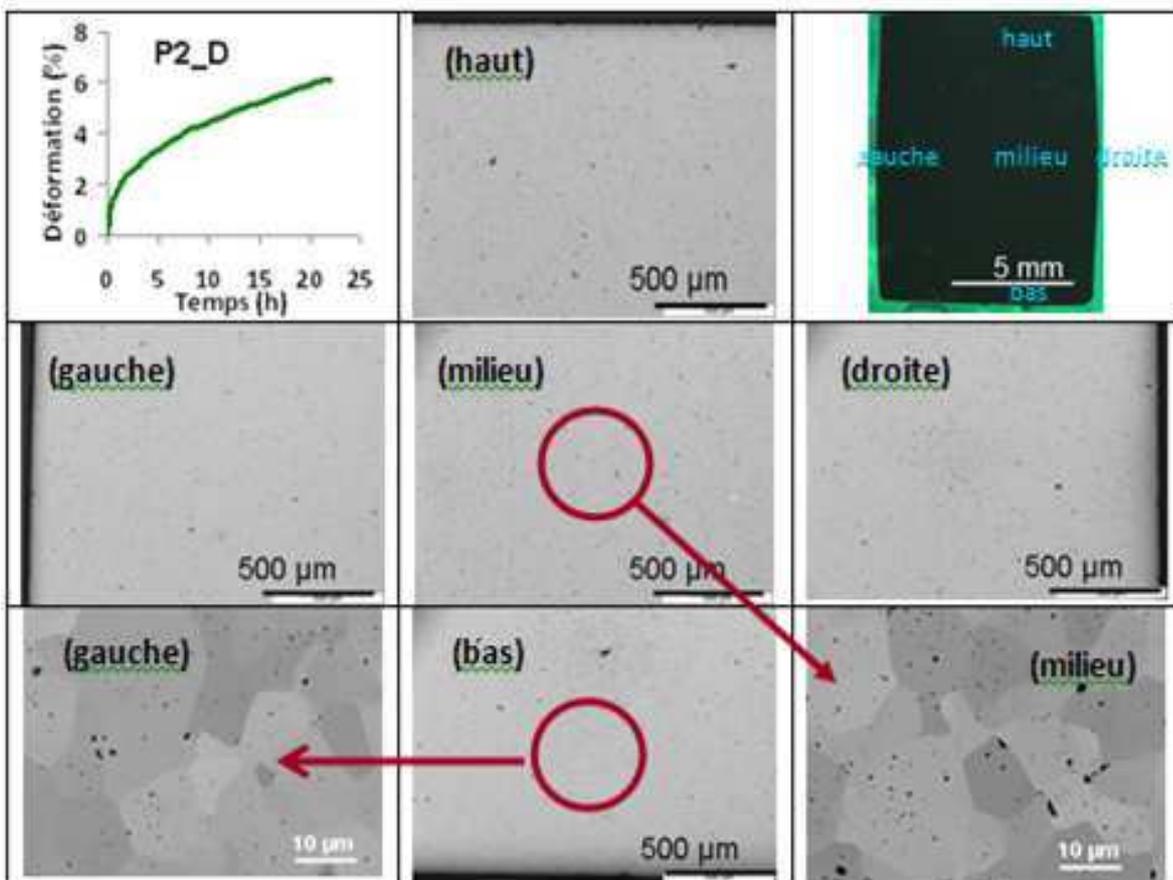


Figure 80 : illustration d'une déformation en tonneau de pastille sans présence d'une zone particulièrement endommagée. Echantillon P2_D (15 μm) déformée à 6% en 21,9 h par fluage à 1300°C/70 MPa

Les cavités observées sur la Figure 80 sont situées aux joints de grains et ont une forme plus arrondie et une taille plus petite que les cavités observées sur la Figure 79.

Ainsi une déformation en tonneau ne permet pas de présager du taux et de la forme de l'endommagement présent à l'intérieur de la pastille.

Même lorsque la pastille n'est pas déformée en tonneau, la microstructure peut être endommagée de manière homogène. C'est le cas d'un échantillon du matériau P2_D déformé jusqu'à 3,2% en 24h par fluage à 1500°C/30 MPa (Figure 81).

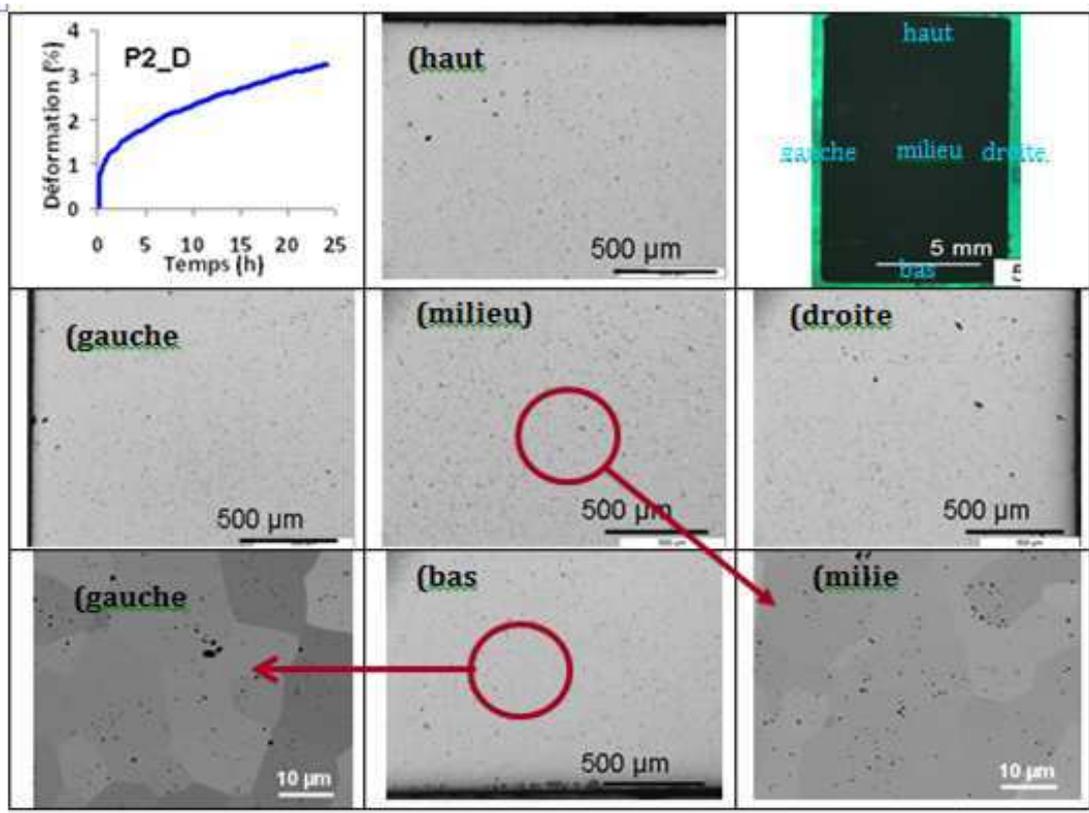


Figure 81 : illustration d'une déformation de pastille sans mise en tonneau mais avec un endommagement homogène réparti sur toute la pastille. Echantillon P2_D (15 µm) déformé à 3,2% en 24 h par fluage à 1500°C/30 MPa

Il n'y a donc pas de relation évidente entre la déformation macroscopique en tonneau de la pastille et l'endommagement microscopique de la microstructure au moins pour des taux de déformation pas trop élevés.

Des courbes de fluage qui paraissent identiques sont en fait le résultat à l'échelle mésoscopique de phénomènes différents. D'où l'importance de faire des observations microscopiques/mésoscopiques minutieuses des microstructures de pastilles déformées.

4.7.1.4. Evolution de la zone endommagée en fonction du taux de déformation

A une température de 1500°C et sous une charge de 50MPa, pour les échantillons P2, P2_D, P2_D 1900°C et P2_D 60h, qui présentent un endommagement hétérogène après 6-8% de déformation, des essais ont été réalisés afin d'observer l'évolution de la zone endommagée en fonction du taux de déformation. Cette zone n'est pas visible au microscope optique à un grandissement X5 après 2-3% de déformation (

Figure 82 (a) et (d)).

Elle apparaît nettement au microscope optique après 6% de déformation de manière plus ou moins étendue selon l'échantillon considéré puis se développe progressivement lorsque la déformation augmente ; pourtant, la taille des cavités soit reste sensiblement la même, soit augmente avec la déformation (voir

Figure 82 et Figure 83). La vitesse de croissance de la zone endommagée, pour une sollicitation mécanique donnée, est également fonction de la microstructure considérée.

Il est important de noter que si la zone endommagée apparaît après 6% de déformation, les défauts dus à la déformation sont visibles au MEB dès 1% de déformation sur toutes les microstructures étudiées (Figure 83 (d)).

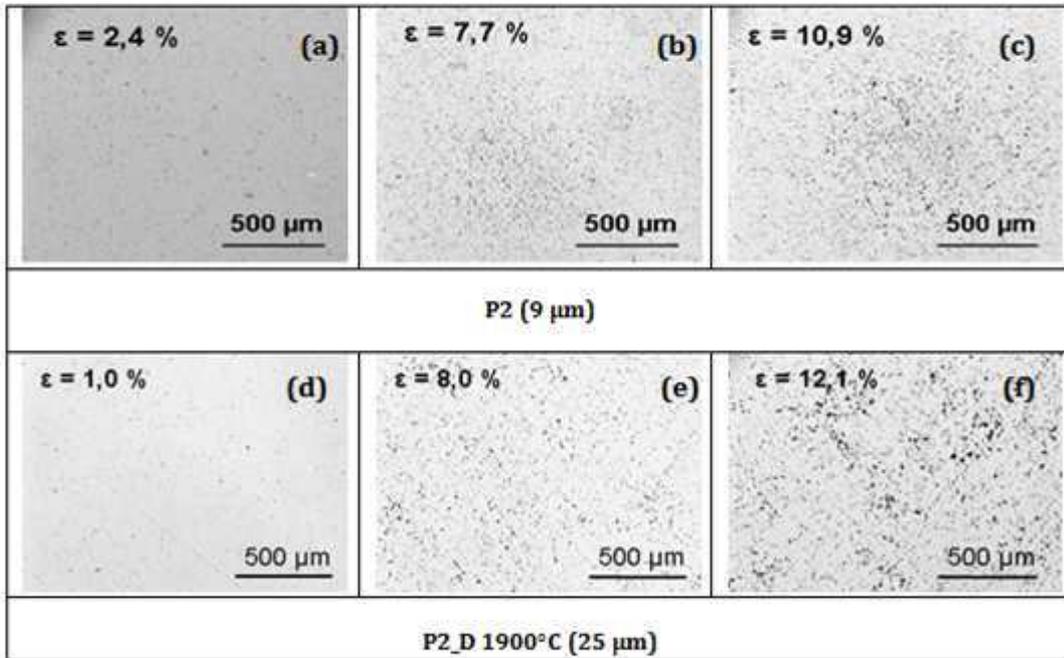


Figure 82 : illustration de l'évolution de la zone endommagée en fonction du taux de déformation sous 50 MPa à 1500°C pour deux échantillons à tailles de grains différentes

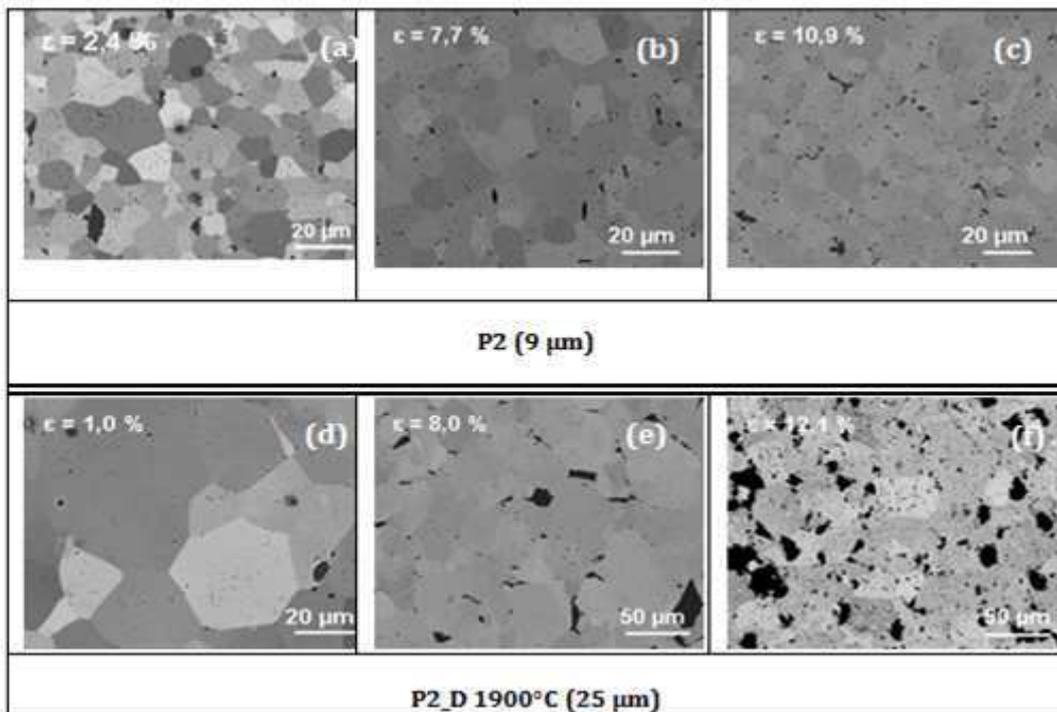


Figure 83 : illustration de l'évolution de la taille des cavités en fonction du taux de déformation sous 50 MPa à 1500°C

Pour les échantillons P1 déformés également à 1500°C sous 50 MPa, l'endommagement est beaucoup plus homogène dans toute la pastille que pour l'échantillon P2, malgré des vitesses de fluage quasiment identiques pour les 2 matériaux de tailles de grains équivalentes.

4.7.2 Caractérisation des défauts dus à l'endommagement

Les cavités dues à l'endommagement présentent des formes différentes selon la microstructure considérée et la sollicitation mécanique appliquée. Nous avons quantifié l'endommagement en termes de porosité.

4.7.2.1. Evolution de la porosité locale au cœur de la zone endommagée en fonction de la déformation globale

La mesure de densité par la méthode Archimède ne permet pas toujours de savoir si la pastille s'est densifiée ou dé-densifiée durant l'essai mécanique (cf. Paragraphe 4.7.1.1.) car les variations de densité (avant/après la déformation) sont très faibles et restent dans la plage d'incertitude de mesure (voir Tableau 21 en annexe). C'est seulement dans le cas où la pastille est fortement déformée (environ supérieure à 13%) que la mesure de densité permet de relever une dé-densification significative. Or les observations des pastilles déformées montrent que l'endommagement apparaît dès 1% de déformation (Figure 83 (d)).

Dès lors, étant donné que l'endommagement est hétérogène, l'utilisation de l'analyse d'images pour mesurer la porosité locale – au centre de la pastille – dans la microstructure déformée est pertinente. Ces mesures ont été effectuées sur 2 échantillons à tailles de grains différentes (9 μm – P2 –, 25 μm – P2_D 1900°C –) déformés sous 1500°C/50 MPa à des taux de déformation croissants (Figure 84). La porosité déterminée par analyse d'images regroupe l'endommagement et la porosité de frittage.

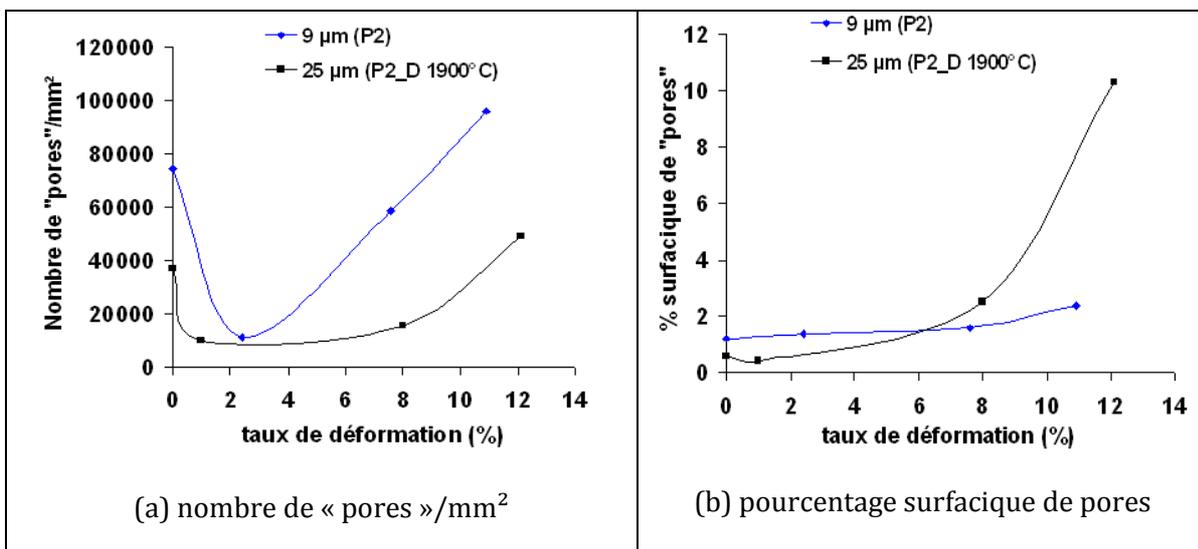


Figure 84 : quantification de la « porosité » (= pores de frittage + endommagement) par analyse d'images en fonction du taux de déformation atteint après fluage à 1500°C/50 MPa pour 2 microstructures à tailles de grains différentes

Les mesures réalisées montrent que la « porosité » mesurée dans la zone endommagée est fonction de la taille de grains et du taux de déformation atteint.

A faibles déformations (inférieures à environ 2%), pour les deux types de microstructures (9 μm et 25 μm), il n'y a pas de différence significative entre les valeurs de pourcentage surfacique de « pores » obtenues avant et après déformation. Donc l'endommagement issu de la déformation ne crée pas plus de surface de pores. En revanche, le nombre de pores par unité de surface diminue avec la déformation et de manière plus marquée pour les microstructures à petits grains ce qui suggère un regroupement/coalescence des pores associé à la déformation qui est d'autant plus important que les grains sont petits.

Lorsque le taux de déformation augmente - entre 2 et 12 % de déformation pour le matériau P2_D 1900°C et entre 8 et 11 % de déformation pour le matériau P2 -, le nombre de « pores » ainsi que la surface qu'ils occupent augmentent. La surface des cavités augmente beaucoup plus avec le taux de déformation pour la microstructure 25 μm que celle 9 μm . Cela suggère que pour les gros grains, une fois qu'un nombre de pores suffisant a coalescé, l'amorçage des cavités devient très rapide.

Il serait intéressant, par analyse d'images, non seulement d'élargir les mesures de « porosités » réalisées à davantage d'échantillons déformés pour mieux affirmer les tendances, mais aussi de différencier la porosité de frittage des cavités dues à l'endommagement en utilisant un paramètre de forme. Les mesures que nous avons réalisées à cet effet n'ont pas été concluantes du fait de la difficulté à déterminer un paramètre de forme pertinent.

4.7.2.2. Forme des défauts d'endommagement et mécanismes de déformations en présence

La forme des défauts évolue en fonction de la contrainte appliquée, du taux de déformation et de l'échantillon considéré. Aux faibles déformations, dès 1%, il semble que ces défauts naissent par la coalescence des pores ce qui pourrait expliquer que l'apparition de cavités (Figure 85) puisse se produire sans une variation de volume notable de la pastille (cf. Paragraphe 4.7.2.1.).

Il faut noter que les pores se trouvant aux points triples se développent de manière privilégiée conduisant à des cavités de forme non-convexe dans le sens où elles présentent plusieurs branches (Figure 85b).

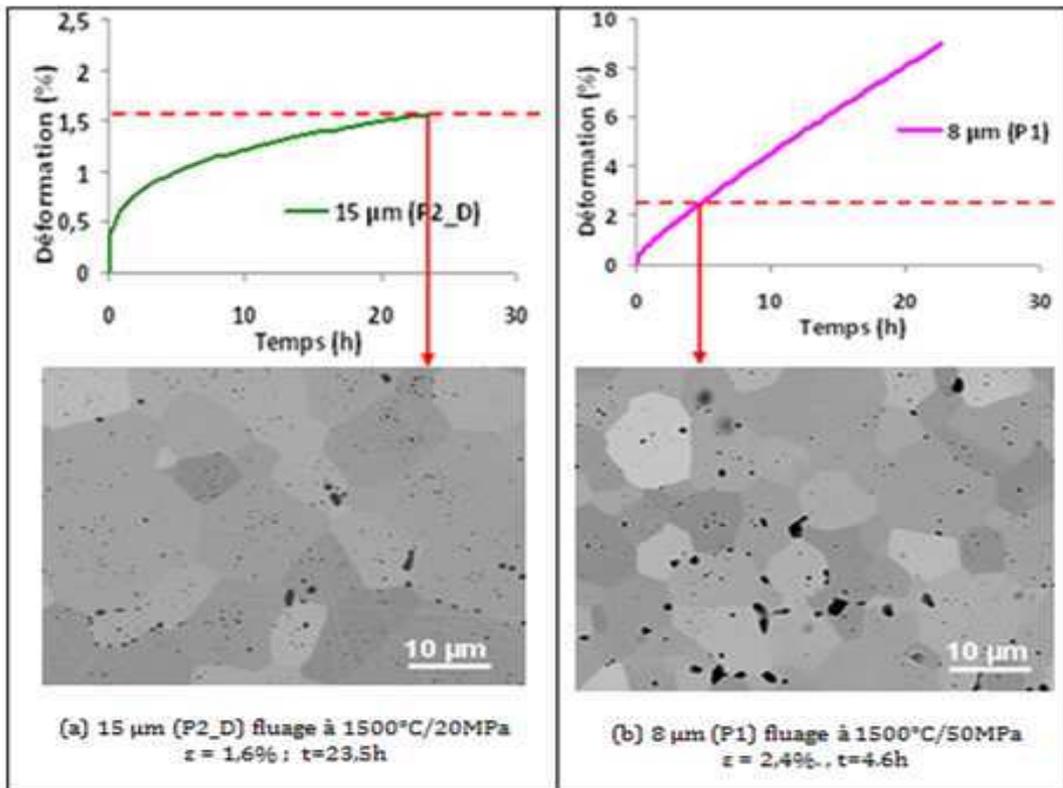


Figure 85 : illustration de la forme des défauts lors de leur amorçage

A faible déformation, la configuration des pores peut suggérer qu'un mécanisme diffusionnel gouverne la déformation pour les échantillons de la Figure 85. On note ainsi :

- pour l'échantillon 15 µm (P2_D) testé à 1500°C/20MPa, la contrainte de sollicitation est en dessous de la contrainte de transition du matériau (~ 30 MPa) et la forme arrondie des cavités suggère qu'un mécanisme de déformation par diffusion est prépondérant (Figure 85a),
- pour l'échantillon 8 µm (P1) testé à 1500°C/50MPa, la contrainte de sollicitation correspond à la contrainte de transition du matériau donc les mécanismes de déformation par diffusion et montée des dislocations sont concourants et en parallèles, ce qui est confirmé par la forme très anguleuse des cavités (Figure 85b).

La forme des défauts va évoluer différemment selon la microstructure et les conditions de sollicitation (Figure 86). Sur les micrographies, apparaissent des cavités présentant des angles vifs. Certaines grosses cavités peuvent être dues à l'arrachement de grains lors du polissage. Le glissement intergranulaire peut également contribuer au développement des cavités, ce qui va dans le sens des valeurs élevées d'énergie d'activation déterminées pour les microstructures gros grains (480 à 976 kJ/mol) – cf. Paragraphe 4.6.2.2. –.

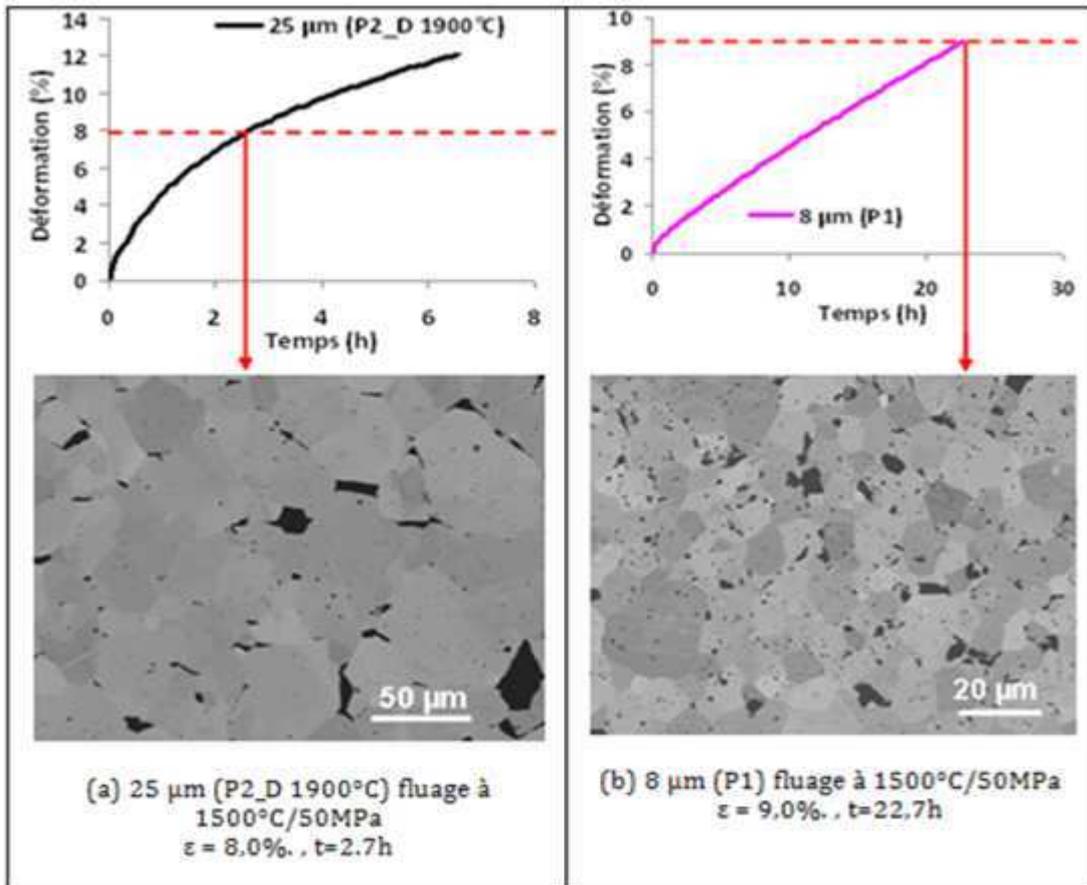


Figure 86 : illustration de la forme des défauts après 8-9% de déformation

Les observations des microstructures de ces échantillons déformés suggèrent que l'endommagement est d'autant plus marqué que le mécanisme de déformation par montée des dislocations est prépondérant et que le taux de déformation atteint est élevé. Les décohésions intergranulaires sont de plus en plus nombreuses conduisant à des zones qui apparaissent très poreuses (

Figure 87 :). La porosité peut même dépasser les 30% dans les zones fortement endommagées alors que les courbes de fluage ne présentent pas de point singulier.

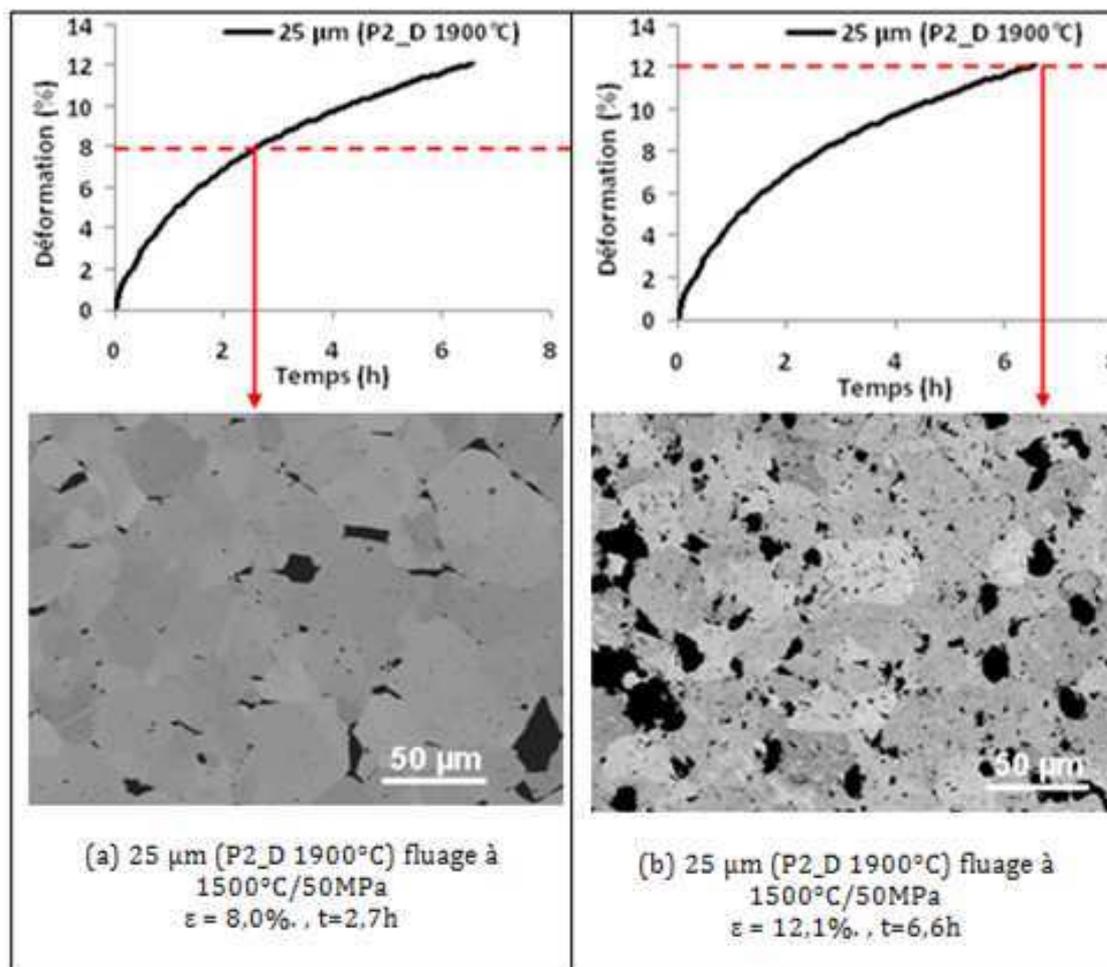


Figure 87 : comparaison de l'endommagement entre 8 et 12% de déformation

Les matériaux étant très denses (supérieures à 98%), la déformation par mouvement des dislocations ne peut expliquer à elle seule le déchaussement d'autant de grains. Le glissement inter-granulaire qui est particulièrement mis en évidence sur la Figure 88 intervient très certainement pour rompre les liaisons entre les grains. Dans les zones fortement endommagées un très grand nombre de joints de grains ont glissé de manière notable et il semble que de nombreux grains ou amas de grains ont un comportement individuel rappelant celui des particules des milieux granulaires (B. Saint-Cyr ^[15]).

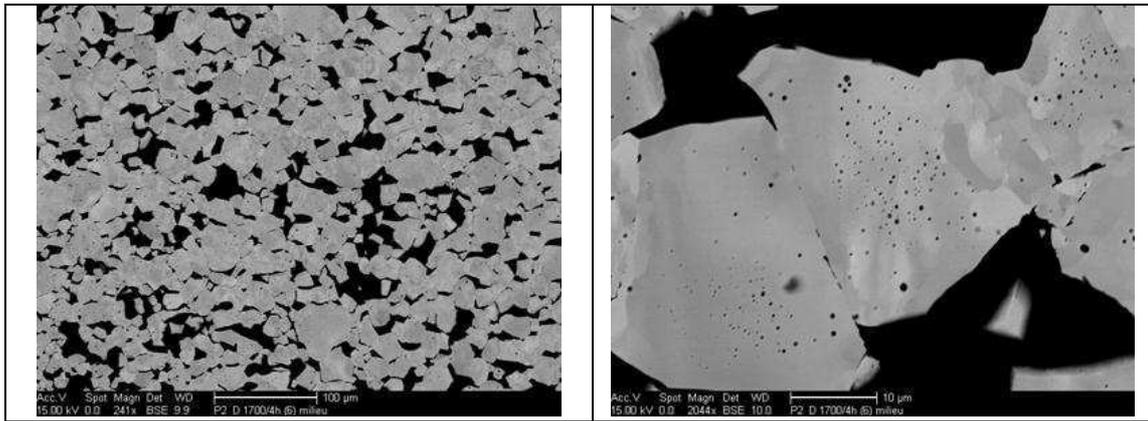


Figure 88 : illustration de la décohésion intergranulaire lors d'un essai DVC effectué à 1300°C à une vitesse de 20 µm/min - échantillon 15 µm (P2_D) déformé à 16%

4.7.2.3. Mise en évidence d'un endommagement intragranulaire

Nous avons pu voir que lorsque les taux de déformation atteints sont élevés ($\epsilon \geq 8\%$), l'endommagement est marqué et est situé en intergranulaire et en intragranulaire pour les microstructures « petits » grains et « gros » grains (Figure 86). Pour des taux de déformation plus bas ($\epsilon = 1-2\%$), il y a de l'endommagement intergranulaire dans les deux types de microstructures mais dans les pastilles, à gros grains, l'endommagement est également situé dans les grains (Figure 89). Pour ces pastilles, l'endommagement intragranulaire a alors une forme rectiligne caractéristique de type fente.

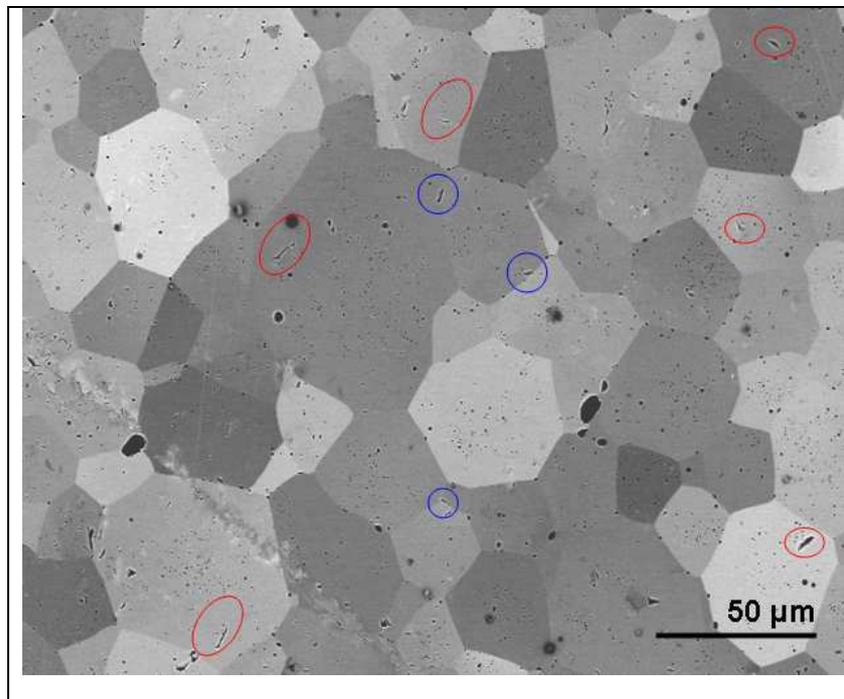


Figure 89 : mise en évidence de l'endommagement intergranulaire (cercle bleu) et intragranulaire (cercle rouge) d'une pastille à gros grains (25 µm - P2_D 1900°C-) déformée à $\epsilon = 1\%$ par fluage à 1500°C/50 MPa

La présence d'endommagement intergranulaire est généralement admise comme étant le résultat de la formation de fissures en coin générées par la coalescence des pores intergranulaires lors de la sollicitation. De telles fissures se propagent avec la déformation le long des joints de grains.

En revanche la présence d'endommagement intragranulaire est sujette à question quant à l'origine de leur apparition. Il convient donc de s'assurer de leur existence :

- en vérifiant que le procédé de préparation des échantillons (polissage à l'aide de solution de silice colloïdale en suspension) n'altère pas l'échantillon préalablement faiblement déformé,
- en vérifiant que l'endommagement observé dans le grain n'est pas dû à l'axe de coupe de l'échantillon. En effet, en fonction de celui-ci, l'endommagement apparaît en intragranulaire alors qu'il peut être situé soit à proximité d'une facette du grain soit à l'intérieur de celui-ci.

Dans un premier temps, c'est l'effet du protocole de préparation des échantillons qui a été testé sur une pastille à gros grains faiblement déformée ($\epsilon = 1\%$, $25\ \mu\text{m}$ - P2_D 1900°C -). Pour cela, après avoir été découpé puis poli-miroir (pâte diamantée), l'échantillon a été traité thermiquement sous CO_2 , à $1350^\circ\text{C}/30\ \text{min}$. Un tel traitement révèle le réseau de joints de grains mais altère quelque peu la taille des pores. Ainsi, après observation au MEB, l'endommagement intragranulaire est encore observé (Figure 90). Ce dernier n'est donc pas un artéfact du protocole de préparation.

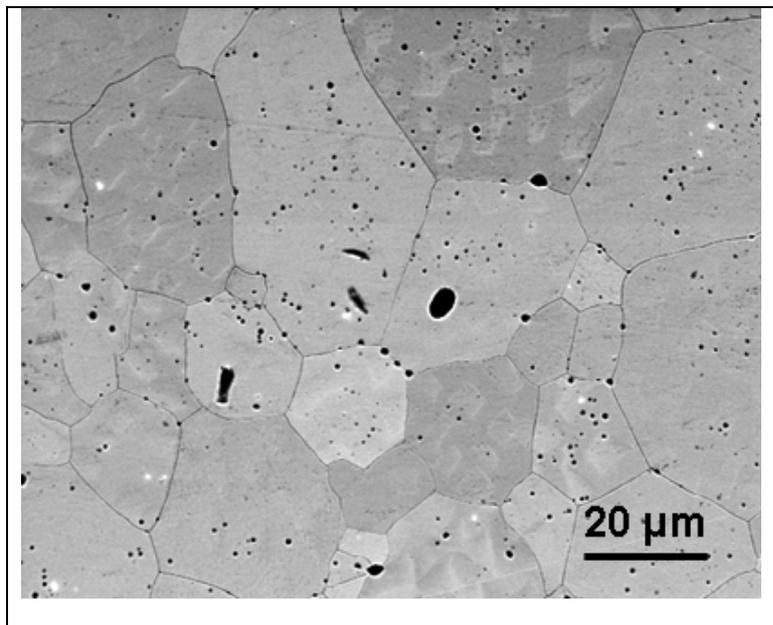


Figure 90 : mise en évidence de l'existence de l'endommagement intragranulaire après changement du protocole de préparation de l'échantillon (polissage + traitement thermique) $\epsilon = 1\%$ (fluage $1500^\circ\text{C}/50\ \text{MPa}$), échantillon $25\ \mu\text{m}$ - P2_D 1900°C-

Dans un second temps, ce sont des coupes sériées qui ont été réalisées de manière à déterminer la profondeur des endommagements intragranulaires. L'étude des coupes sériées consiste à identifier la position de l'objet à observer dans l'échantillon afin de suivre son évolution après chaque opération au cours de laquelle une épaisseur de matière connue a été

enlevée. L'épaisseur de matière enlevée à chaque étape a été calculée à partir de la mesure de la profondeur des indentations préalablement faites sur l'échantillon, aux quatre coins de celui-ci. Les coupes sériées ont été réalisées par polissage à l'aide d'une solution de silice colloïdale (pendant 3 minutes) sur l'échantillon $\varepsilon = 1\%$ (fluage $1500^{\circ}\text{C}/50\text{ MPa}$), $25\ \mu\text{m}$ - P2_D 1900°C . Au total 5 coupes ont été réalisées et 6 endommagements intragranulaires ont été suivis. A chaque coupe, c'est en moyenne une épaisseur de $0,12\ \mu\text{m}$ de matière qui est enlevée. La Figure 91 illustre le suivi effectué pour un endommagement.

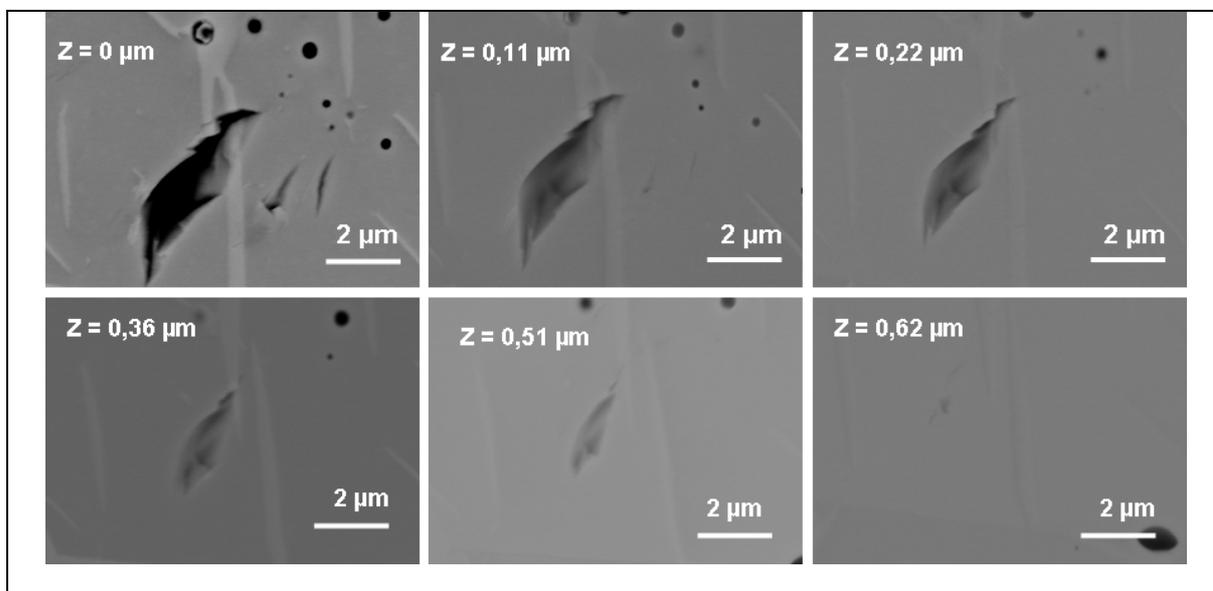


Figure 91 : illustration du suivi par coupes sériées d'un endommagement observé en intragranulaire ($\varepsilon = 1\%$, fluage $1500^{\circ}\text{C}/50\text{ MPa}$, $25\ \mu\text{m}$ - P2_D 1900°C -), z correspond à l'épaisseur cumulée de matière enlevée.

L'ensemble des endommagements suivis disparaissent au maximum au bout de la 5^{ème} coupe. Ainsi l'endommagement intergranulaire sur l'échantillon peu déformé est peu profond (moins de $0,65\ \mu\text{m}$). De telles observations ne permettent tout de même pas de statuer quant à la localisation réellement intragranulaire des défauts. Pour cela, il faudrait, par exemple, réaliser un grand nombre de coupes en traversant un ensemble de grains dans toute leur épaisseur afin d'évaluer la position réelle d'endommagements intragranulaires éventuellement rencontrés. En considérant $120\ \text{nm}$ de matière enlevée à chaque coupe, il faut près de 210 coupes pour traverser une épaisseur de $25\ \mu\text{m}$ de taille de grains, soit autant d'opérations de polissage et d'observations au MEB. Une méthode moins lourde consiste à faire des coupes plus épaisses : tous les $0,5\ \mu\text{m}$ ou $1\ \mu\text{m}$, mais cela reste lourd. L'utilisation d'un FIB (Focused Ion Beam) est un recours éventuel, bien que $25\ \mu\text{m}$ soit une épaisseur très élevée pour cette technique et que cette technique de caractérisation « rejette » dans l'équipement les atomes arrachés, ce qui, avec l'uranium peut poser des problèmes de pollution de l'appareil.

4.8. Synthèse et discussion

Les poudres d'UO₂ sont des poudres complexes. En effet, les poudres brutes P1 et P2 sont fortement agrégées avec des agglomérats plus denses et réguliers en forme et taille pour P1 dont les tailles varient de 10 à 40 µm (jusqu'à 100 µm pour P2). De plus les cristallites de la poudre P1 sont plus petites que celles de P2. Le procédé de désagglomération ne change bien sûr pas la taille des entités élémentaires de chaque poudre brute mais il diminue les écarts de taille et de morphologie de leurs agrégats. Cela se traduit par une augmentation des surfaces spécifiques des poudres désagglomérées (augmentation équivalente en valeurs relatives pour les deux poudres P1 et P2) ainsi que par des distributions granulométriques (méthode laser) plus étroites. De plus, les poudres désagglomérées ont une compressibilité plus élevée mais leur frittabilité est similaire à celle de la poudre brute P2.

Au cours du frittage, l'agrégation/agglomération des poudres différencie significativement leur comportement jusqu'à une valeur de densité relative proche de 0,8. Ainsi, la poudre P1 densifie plus vite que P2 mais requiert une énergie d'activation plus élevée. L'écart maximal enregistré entre les énergies d'activation des deux poudres est de 200 kJ/mol pour une densité relative de l'ordre de 0,65. Les essais interrompus suivis des observations microstructurales que nous avons menés sur les deux poudres brutes jusqu'à cette valeur de densité relative (0,65) ont montré que pour la poudre P1, la vitesse de montée en température la plus lente (0,5°C/min) conduit à une évolution plus marquée des cristallites qu'à 10°C/min tandis que pour la poudre P2 la vitesse de montée en température n'a pas d'effet sur la taille des cristallites malgré une température de frittage de 80°C supérieure à celle de la poudre P1. Pourtant, étant donné qu'en fin de frittage les frittés issus des poudres brutes P1 et P2 ont des tailles de grains proches (respectivement 8 et 9 µm), l'écart entre les vitesses de grossissement des cristallites/agrégats enregistré en début de densification entre les deux poudres disparaît. Quant au procédé de désagglomération, il change peu (pour P2) voire pas (pour P1) la vitesse ou l'énergie de densification des frittés.

Les caractérisations microstructurales des pastilles obtenues après frittage ont montré que la taille de grains est sensible :

- à l'empilement granulaire initial de la poudre au travers du taux d'agrégation/agglomération. En effet, les poudres brutes, poudres les plus agrégées/agglomérées, conduisent à l'obtention de microstructures à tailles de grains plus petites (8 à 9 µm) que les poudres désagglomérées (15 à 25 µm),
- au palier de frittage imposé lors du cycle de traitement thermique. En effet, pour une même poudre (P2_D) une température et/ou un temps de frittage adaptés peuvent conduire à une même microstructure en termes de taille de grains (24 – 25 µm) et de densité relative (0,99).

Pour ce qui est de la densité des frittés, elle est d'autant plus élevée que la taille de grains est grande avec une fraction de porosité intergranulaire qui diminue lorsque la taille de grains augmente.

Les essais mécaniques de compression réalisés sur les six matériaux fabriqués vérifient l'effet de taille de grains sur la transition des mécanismes qui gouvernent la déformation pour des conditions de sollicitations données. Cet effet taille de grains est mis en évidence aussi bien à partir des essais DVC que des essais de fluage qui tous deux sont cohérents et complémentaires

par rapport aux résultats obtenus. Les deux types d'essais ont notamment mis en évidence que seul le comportement mécanique du matériau 23 μm (P1_D) se distingue de celui des autres matériaux à gros grains (fluage tertiaire atteint dès 8% de déformation) certainement parce que les pastilles de ce matériau sont les moins denses avec une fraction volumique de pores intergranulaires élevée (49%) propices aux concentrations de contraintes lors des essais.

De manière générale, plus la taille de grains est élevée, plus la contrainte de transition σ_t à laquelle le mécanisme de déformation par montée des dislocations devient prépondérant est faible. Cela se traduit macroscopiquement :

- sur les courbes de fluage, par un fluage primaire plus marqué lorsque la taille de grains augmente (déformation élevée atteinte en peu de temps) qui traduit que localement, à l'échelle du grain, une densité de dislocations suffisamment élevée doit être atteinte pour franchir les barrières, constituées par les joints de grains, au mouvement des dislocations,
- sur les courbes de DVC, par un pic de compression de plus en plus émoussé voire inexistant lorsque la taille de grains augmente. Ces résultats en DVC sont cohérents avec ceux de la bibliographie car il est entendu que l'existence du pic de compression et l'amplitude de celui-ci est fonction des conditions d'essai, en particulier de la vitesse de déformation, de la température, mais aussi de la taille de grains [73]. D'après J.J. Gilman^[80], pour les cristaux ioniques, c'est l'absence de dislocations mobiles dans l'état initial du matériau qui entraîne une montée de la contrainte bien supérieure à la contrainte seuil σ_y à laquelle le mouvement des dislocations est possible pour faciliter la déformation du matériau. Donc, moins il y a de dislocations mobiles à l'état initial, plus le pic de compression apparaît à une valeur élevée en contrainte.

Les 2 types d'essai (fluage et DVC) sont donc complémentaires pour déterminer les mécanismes en jeu dans les 2 types de microstructures « petits » (8-9 μm) et « gros » grains (15-25 μm). Les résultats des deux essais réalisés à 1500°C ont permis de construire un diagramme de contraintes (Figure 67) à partir duquel les contraintes de transition des mécanismes de déformation ont pu être déterminées pour plusieurs matériaux.

Il est important de noter que la détermination des contraintes de transition repose sur les mesures de vitesses de déformation en fluage secondaire déduite des essais mécaniques. En fonction des conditions de sollicitation, l'état de fluage secondaire où la vitesse de déformation reste constante en fonction de la déformation/du temps, n'est pas rigoureusement observé sur les courbes expérimentales.

A 1500°C, la contrainte de transition entre un mécanisme de diffusion prépondérant et un mécanisme de dislocations prépondérant est proche de 50 MPa pour les microstructures à « petits grains ». Pour celles à « gros grains » cette contrainte de transition est de l'ordre de 30 MPa. Pour déterminer ces contraintes de transition avec davantage de précision à 1500°C, des essais complémentaires seraient utiles, en particulier à 40 MPa pour les matériaux P2_D et P2_D 60h.

Le calcul des paramètres de la loi phénoménologique, en particulier de l'exposant de contrainte n et de l'énergie d'activation Q , a montré que la contrainte de sollicitation de 50 MPa et la température de sollicitation de 1500°C constituent des transitions pour chaque type de matériau (respectivement « petits » grains et « gros » grains). Dès lors, sous ces conditions, les mécanismes de déformation par diffusion en volume et montée des dislocations sont

concourants et ont lieu en parallèle. Favoriser l'un ou l'autre des mécanismes nécessite donc de choisir les conditions de sollicitation en prenant en compte ces valeurs de transition pour chaque matériau.

Les observations des microstructures déformées, quelle que soit leur taille de grains, ont révélé la présence d'endommagement qui apparaît rapidement à faible déformation (dès 1%) au centre de la pastille. Les mesures locales réalisées par analyse d'images laissent supposer que cet endommagement apparaît par coalescence des pores de frittage étant donné que la taille des défauts mesurés est supérieure à celle des pores de frittage avant toute déformation. Aux faibles déformations, la forme arrondie des pores et leur positionnement le long des joints de grains laissent à penser qu'un mécanisme de fluage diffusif contrôle la déformation, même si les conditions de sollicitation sont propices à l'intervention en parallèle des mécanismes de diffusion et de dislocation (par exemple essai de fluage à 1500°C/50 MPa). Dès les faibles taux de déformations, l'endommagement local donne certainement lieu à une contrainte de sollicitation localement différente de celle globale appliquée lors de l'essai mécanique à l'ensemble de la pastille. Cet endommagement hétérogène contribue à la déformation globale.

Lorsque le taux de déformation augmente, suivant les échantillons observés, la zone d'endommagement s'étend et/ou les défauts grossissent. L'endommagement est d'autant plus marqué (pouvant même donner lieu à des décohésions intergranulaires), que le mécanisme de déformation par montée des dislocations est prépondérant et que le taux de déformation atteint est élevé.

Si les courbes des essais mécaniques permettent de révéler l'effet taille de grains sur le comportement mécanique macroscopique entre les matériaux « petits » grains et « gros » grains, elles ne permettent pas de détecter l'évolution de l'endommagement. C'est particulièrement le cas des microstructures « petits » grains qui atteignent rapidement un fluage secondaire avec une vitesse de déformation qui évolue peu ou pas avec la déformation alors que l'endommagement évolue à l'intérieur de la pastille avec la déformation. Par conséquent, les calculs des paramètres de la loi phénoménologique basés uniquement sur les courbes de déformation peuvent être identiques pour des microstructures différentes alors qu'ils traduisent des mécanismes de déformation différents.

Pour des matériaux à taille de grains proches ayant des densités équivalentes (P2_D 60h et P2_D 1900°C), les essais mécaniques macroscopiques montrent qu'ils ont des comportements différents (sur les courbes de fluage, l'amplitude du fluage primaire est plus élevée pour le matériau P2_D 60h). Il serait alors intéressant de comparer l'endommagement des microstructures de pastilles déformées de ces deux matériaux pour des taux de déformation équivalents (nous n'avons pas fait d'observation sur plusieurs échantillons déformés du matériau P2_D 60h). Si les endommagements des deux matériaux étaient différents, cela montrerait sans ambiguïté que la taille de grains et la densité ne sont pas les seuls paramètres influençant le comportement mécanique.

Quelques analyses des microstructures déformées ont également été réalisées par EBSD (voir annexe). Les premiers résultats obtenus suggèrent que l'endommagement apparaît entre des grains fortement désorientés. On note également l'apparition de sous joint de grains lorsque le taux de déformation augmente. Il serait alors intéressant d'étendre les analyses EBSD à davantage d'échantillons, d'une part pour élargir les données relatives à une microstructure donnée puis d'autre part comparer l'effet de la texture du matériau sur l'endommagement.

Avant de conclure ce chapitre, il est particulièrement important de mettre en parallèle les deux axes d'étude : frittage et comportement mécanique des poudres d'UO₂. Il existe une loi phénoménologique dont la forme est analogue pour chacune des parties, à partir de laquelle les mécanismes en jeu sont déterminés. Pour le frittage, les mécanismes de densification sont déterminées par $\ln(T\dot{T} \frac{d\rho}{dT}) = -\frac{Q}{RT} - \alpha \ln d + \ln G(\rho)$ et pour les essais mécaniques, la déformation est déterminée par $\ln \dot{\epsilon} = \ln A + n \ln \sigma - p \ln d - \frac{Q}{RT}$.

C'est par la détermination des paramètres de ces lois phénoménologiques que nous avons notamment pu déterminer : d'une part l'évolution de l'énergie d'activation apparente des poudres d'UO₂ lors du frittage et d'autre part l'évolution de l'énergie d'activation lors de la déformation mécanique en fonction de la taille de grains des microstructures (Figure 92).

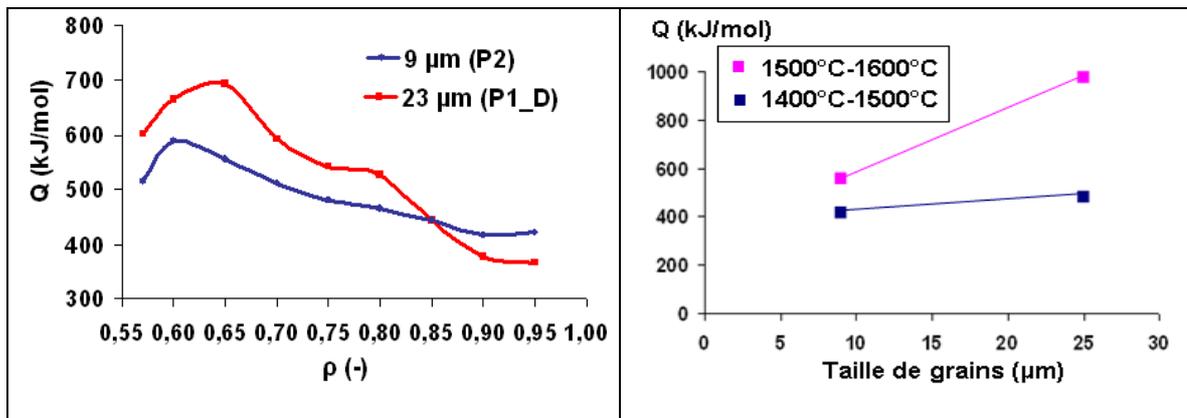


Figure 92 : illustration de l'effet taille de grains sur l'énergie d'activation de frittage et de déformation mécanique

Chapitre 5

Fabrication et frittage de poudres d'UO₂ « modèles »

5.1. Fabrication de poudres d'UO₂ « modèles »	135
5.1.1 <u>Objectif</u>	135
5.1.2 <u>Caractéristiques de la poudre initiale : Pi</u>	138
5.1.3 <u>Poudres modèles</u>	140
5.1.4 <u>Synthèse</u>	144
5.2. Procédé de fabrication des mélanges de poudres modèles	145
5.3. Effet des propriétés des poudres sur la densification et la microstructure	150
5.3.1 <u>Effet de la granulométrie : fraction de fines/grosses particules de poudre</u>	157
5.3.2 <u>Effet de la taille des particules de poudres grossière</u>	162
5.3.3 <u>Effet de la surface spécifique des poudres</u>	171
5.4. Bilan de l'étude sur matériaux d'UO₂ « modèles »	182

Chapitre 5: fabrication et frittage de poudres d'UO₂ « modèles »

5.1. Fabrication de poudres d'UO₂ « modèles »

5.1.1 Objectif

L'étude réalisée au chapitre 4 sur des poudres d'UO₂ industrielles a montré l'importance des caractéristiques initiales des poudres, en particulier le taux d'agrégation/agglomération des particules, sur leur comportement au frittage et donc sur les paramètres finaux de la microstructure engendrée (densité, tailles de grains, configuration de la porosité). Ces paramètres microstructuraux, en particulier la taille de grains, ont un effet prépondérant sur le comportement mécanique à hautes températures des frittés aussi bien en termes de comportement macroscopique que d'endommagement des microstructures déformées.

Dès lors, maîtriser les caractéristiques initiales des poudres à partir desquelles seront fabriqués les frittés revêt une importance majeure lorsqu'il s'agit de maîtriser/piloter les propriétés des microstructures.

Dans ce chapitre, nous cherchons à déterminer l'effet de plusieurs paramètres de la poudre sur le comportement au frittage et sur la microstructure finale obtenue :

- l'effet de la fraction, en volume, de fines/grosses particules de poudre. En effet l'étude réalisée au chapitre 4 sur le frittage des poudres d'UO₂ industrielles a montré que des poudres de distributions granulométriques bimodales (P1_D et P2_D) qui ne présentent pas la même fraction de fines/grosses particules de poudres conduisent à l'obtention de microstructures à taille de grains différentes. Mais il est important de noter que ces poudres étudiées au chapitre 4 ne sont pas issues du même procédé de synthèse industriel,
- l'effet de la taille des particules de poudre ajoutée à une autre poudre constituée en majorité de particules plus fines/petites,
- l'effet de la surface spécifique des poudres : il s'agit de déterminer cet effet dans un premier temps, pour des poudres qui sont fabriquées à partir du même procédé de fabrication pour des valeurs de surface spécifique allant de 5,1 m²/g à 6,9 m²/g ; puis dans un second temps pour des poudres de fabrications différentes dont la plage de surface spécifique s'étend de 2,9 m²/g à 5,1 m²/g.

Pour appréhender au mieux l'effet de ces caractéristiques de poudres, l'objectif est de fabriquer des poudres « modèles », c'est-à-dire des poudres qui présentent des caractéristiques maîtrisées dont on souhaite étudier l'effet. Il s'agit donc de poudres:

- indépendantes des procédés de synthèse industriels
- aux caractéristiques reproductibles et contrôlées
- chimiquement stables (en termes de taux/nature des impuretés).

Pour fabriquer de telles poudres « modèles », nous choisissons de partir d'une même poudre initiale P_i stable et reproductible en laboratoire.

5.1.2 Caractéristiques de la poudre initiale : P_i

La poudre initiale P_i, utilisée pour fabriquer les poudres « modèles », est obtenue par un traitement thermique d'oxydation (sous air, palier de 400°C/4h, vitesses de montée et de descente en température égales à 5°C/min) de pastilles frittées d'UO₂ issues de poudres industrielles. Plus précisément, ces pastilles utilisées pour fabriquer la poudre P_i sont obtenues par frittage (sous atmosphère réductrice Ar-5% H₂-, palier à 1700°C/4h, vitesses de montée et de descente en température égales à 5°C/min) de la poudre industrielle P2 présentée au chapitre 4 § I. Le procédé de fabrication de la poudre P_i a pour avantages non seulement d'être indépendant du procédé de synthèse industriel, mais aussi de conduire à une poudre pratiquement exempte d'impuretés volatiles, ces dernières ayant été désorbées lors du traitement de frittage des pastilles

Les paramètres microstructuraux des pastilles frittées à partir desquelles est fabriquée la poudre P_i, en termes de densité, tailles de grains et distributions de porosités intergranulaires et intragranulaires ont été discutés au chapitre 4, § III.

La phase de la poudre P_i est U₃O₈, du fait du traitement thermique sous air qui lui a été appliqué. La formation de la phase U₃O₈ dont la densité est de 23% inférieure à celle de l'UO₂ s'accompagne d'une augmentation en volume de l'ordre de 36%^[81] par rapport à la phase UO₂. Cette augmentation de volume conduit à la fragmentation de la pastille d'UO₂.

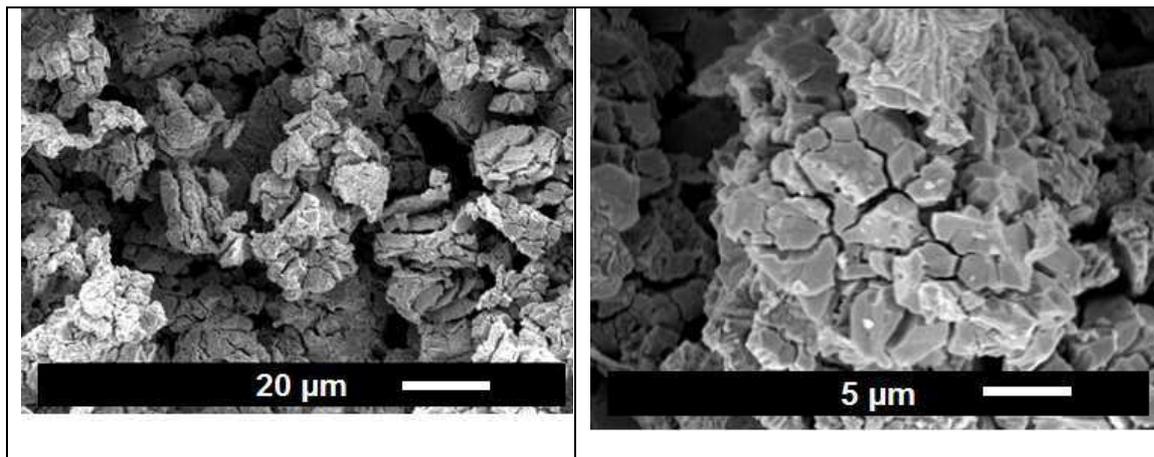


Figure 93 : photos MEB de la poudre P_i (U₃O₈)

Les photos MEB de la poudre P_i (Figure 93) illustrent la fragmentation des pastilles d'UO₂, induit par le traitement d'oxydation. Les particules de la poudre, dont la taille estimée à partir des photos MEB est de l'ordre de $\Phi_{\text{cristallites}}(\text{MEB}) = 2 \text{ à } 3 \text{ }\mu\text{m}$, sont fortement agrégées. Cette agrégation des particules est confirmée par la distribution granulométrique de celle-ci (Figure 94).

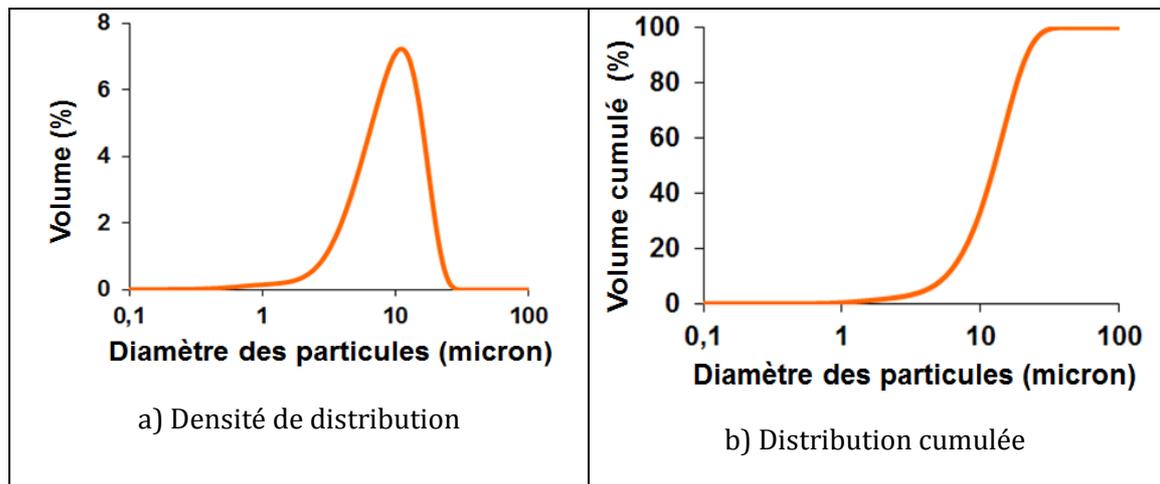


Figure 94 : analyse granulométrique de la poudre P_i (U₃O₈) par granulométrie laser

Les particules mesurées par le granulomètre laser correspondent aux agrégats/agglomérats de particules. En effet, la taille médiane des particules déduite de la distribution granulométrique représentée en distribution cumulée est de l'ordre de 14 µm, valeur supérieure à la taille de cristallites estimée sur les images MEB $\Phi_{\text{cristallites}}(\text{MEB}) = 2 \text{ à } 3 \text{ µm}$.

La surface spécifique de la poudre P_i a également été mesurée. La valeur obtenue ainsi que les tailles des particules de la poudre déduites des différentes techniques de caractérisations : MEB, granulomètre laser et surface spécifique –méthode BET–, sont regroupées dans le Tableau 12.

Tableau 12 : tailles caractéristiques de la poudre P_i (U₃O₈) déduites, des mesures par granulométrie laser, des mesures de surface spécifique et des micrographies MEB

D ₅₀ (granulo.) (µm)	S _{BET} (m ² /g)	Φ (BET) (µm)	Φ _{cristallites} (MEB) (µm)
14	1,0	0,7	2-3

La valeur de Φ(BET), déduite de la mesure de surface spécifique, du Tableau 12 est calculée par la formule qui donne le diamètre de particules sphériques et denses qui auraient la même surface spécifique :

$$\phi(\text{BET}) = \frac{6}{\rho(\text{U}_3\text{O}_8) * S_{\text{BET}}} \quad (24)$$

Où $\rho(\text{U}_3\text{O}_8) = 8,38 \text{ g/cm}^3$

Cette équation sera utilisée pour déterminer la valeur de Φ(BET) pour toutes les poudres modèles fabriquées qui seront présentées par la suite.

La valeur de Φ(BET) est inférieure à celle de Φ_{cristallites}(MEB). Cela met en évidence le fait que les particules de la poudre P_i sont très fragmentées au-delà de ce que l'on peut percevoir à partir des photos MEB.

Pour fabriquer des poudres « modèles » aux caractéristiques maîtrisées à partir de cette poudre P_i, nous avons mis au point des traitements thermomécaniques adaptés.

5.1.3 Poudres modèles

Pour déterminer l'effet des caractéristiques de poudres souhaitées, deux types de poudres modèles ont été fabriquées à partir de P_i : une poudre modèle dite fine F1 et des poudres modèles dites grossières G1 et G2. Ce qui différencie la poudre modèle fine des poudres modèles grossières, c'est comme son nom l'indique, la taille des particules qui la constituent : elles sont plus petites.

C'est par la fabrication de mélanges entre la poudre modèle fine et celles grossières que sont investigués tour à tour l'effet de fraction en pourcentage volumique de fines/grosses particules, l'effet de la taille des particules de poudre grossière et l'effet de la surface spécifique sur le comportement au frittage et les caractéristiques des microstructures.

5.1.3.1. Poudre modèle fine F1 : protocole de fabrication et caractéristiques de la poudre

Les caractéristiques que nous souhaitons maîtriser par la fabrication de la poudre F1 sont :

- la granulométrie : la plage de taille de particules visée est monomodale, de l'ordre de 0,1-2 μm ,
- la morphologie : les particules de F1 doivent avoir des formes aussi simples et convexes que possible.

Pour obtenir la plage de tailles de particules souhaitée, il faut augmenter la surface spécifique de la poudre initiale P_i . Pour cela un traitement de broyage a été appliqué. Ce broyage a été effectué à partir d'un broyeur planétaire (Pulverizette 6 de la marque FRITSCH) et les conditions de broyage ont été optimisées pour obtenir la granulométrie souhaitée : broyage en milieu liquide (eau)/ 200 g de poudre/ 20 min de broyage/ 400 rpm/ 1 Kg de billes en carbure cémenté WC-Co de 1,5 mm de diamètre.

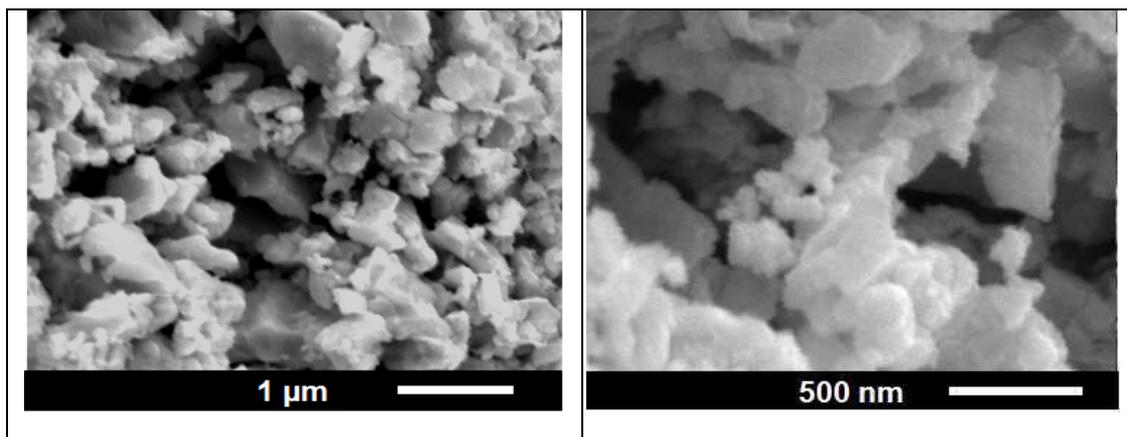


Figure 95 : photos MEB de la poudre modèle F1(U_3O_8)

Les photos MEB de la poudre F1 (Figure 95) illustrent l'existence d'une plage de tailles de particules allant d'environ 100 nm à 1 μm . Les particules de F1 sont irrégulières du fait du traitement de broyage.

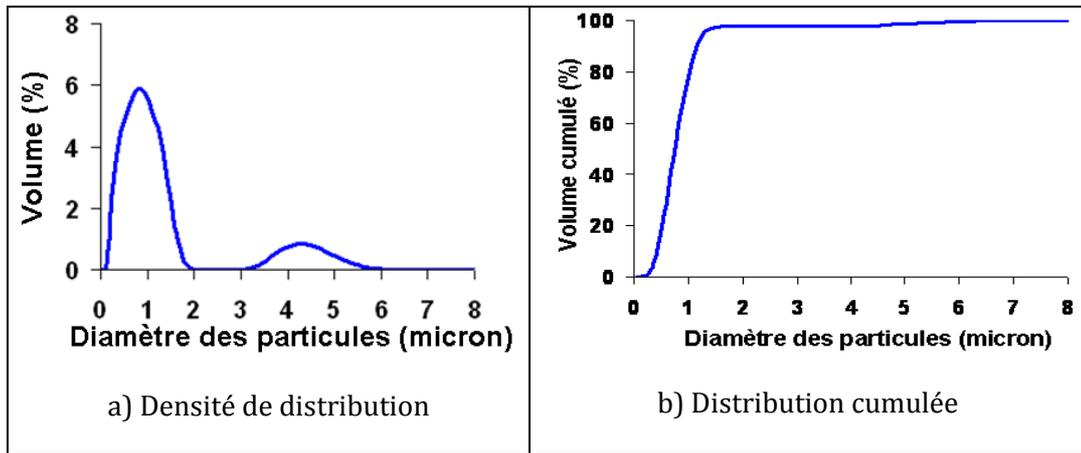


Figure 96 : analyse granulométrique de la poudre modèle F1(U_3O_8) par granulométrie laser

La densité de distribution granulométrique de la poudre F1 contient 2 modes de tailles de particules (Figure 96a): un mode compris entre 0,1 et 2 μm et un second mode compris entre 3 et 6 μm . Le premier mode correspond à des agrégats de particules ou assemblages de quelques agrégats, puisqu'il ne correspond pas exactement aux tailles de particules observées sur les micrographies de la poudre F1. Le second mode, qui occupe moins de 5 % en volume (Figure 96b), correspond à des agglomérats car les tailles mesurées sont bien plus élevées que celles des cristallites de la poudre. Ce mode de tailles de particules (de 3 à 6 μm) n'est donc pas significatif. Il est à noter que la formation d'agglomérats est en partie favorisée lors des mesures granulométriques (cf. Chapitre 3, paragraphe 3.1.) car plus les particules sont fines, c'est le cas de la poudre F1, plus le phénomène d'agglomération est important.

La valeur de la surface spécifique mesurée pour la poudre F1 est reportée dans le Tableau 13.

Tableau 13 : tailles caractéristiques de la poudre modèle F1 (U_3O_8) déduites, des mesures par granulométrie laser, des mesures de surface spécifique et des micrographies MEB

D_{50} (granulo.) (μm)	S_{BET} (m^2/g)	Φ (BET) (nm)	$\Phi_{cristallites}$(MEB) (nm)
0,8	5,1	140	100 à 1000

La valeur de la taille des cristallites déduite de la mesure BET (Φ (BET) =140 nm), est compatible avec la présence d'une majorité de fines particules dans la poudre F1, plus que ce que l'on peut percevoir à partir des photos MEB et des distributions granulométriques.

5.1.3.2. Poudres modèles grossières : protocoles de fabrication et caractéristiques des poudres

Deux poudres modèles grossières ont été fabriquées à partir de la poudre P_i: G1 et G2. La fabrication de mélanges entre chacune des poudres modèles grossières et la poudre modèle fine F1 permettra d'étudier l'effet d'une caractéristique particulière des poudres d'UO₂ sur le comportement au frittage et sur la microstructure. Avant de détailler le procédé de fabrication des poudres grossières, leurs caractéristiques, en termes de morphologie (photos MEB), granulométrie et surface spécifique sont regroupées respectivement dans la Figure 97, la Figure 98 et le Tableau 14.

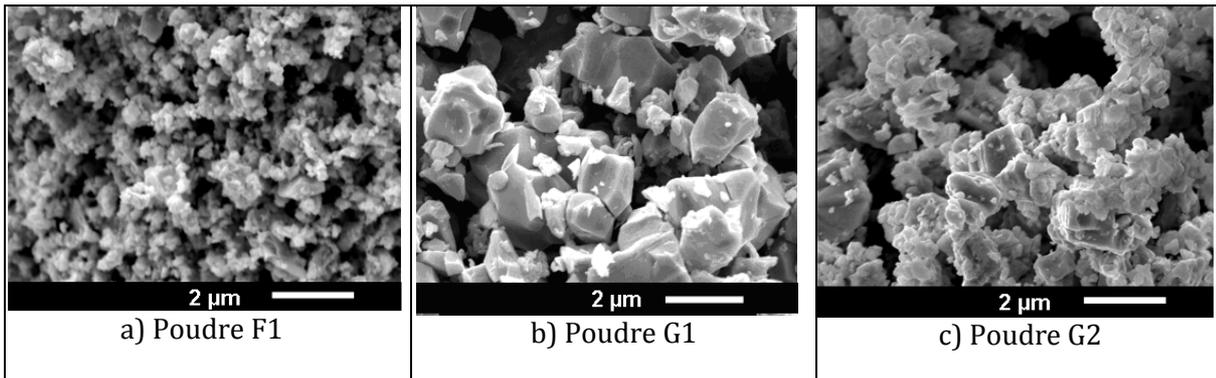


Figure 97 : photos MEB des poudres modèles fine F1 ((U₃O₈) et grossières G1 (U₃O₈) et G2 (U₃O₈)

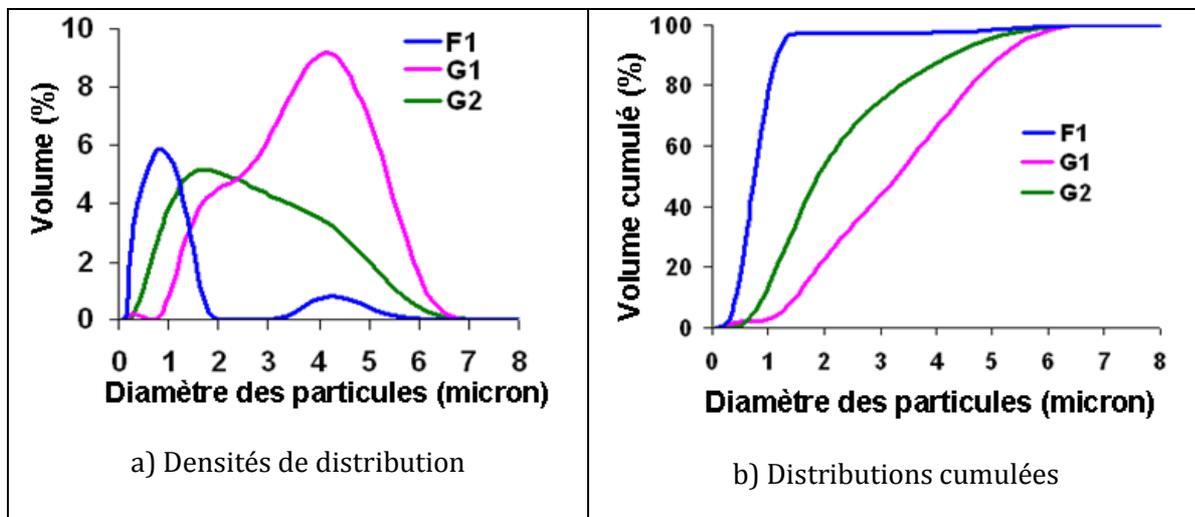


Figure 98 : comparaison des distributions granulométriques des poudres modèles fine F1 (U₃O₈) et grossières G1 (U₃O₈) et G2 (U₃O₈)

Tableau 14 : tailles caractéristiques des poudres modèles F1(U₃O₈), G1(U₃O₈) et G2(U₃O₈) déduites, des mesures par granulométrie laser, des mesures de surface spécifique et des micrographies MEB

Poudres modèles	D ₅₀ (granulo.) (µm)	S _{BET} (m ² /g)	Φ (BET) (µm)	Φ _{crystallites} (MEB) (µm)
F1	0,8	5,1	0,14	0,1 à 1
G1	3,5	1,0	0,7	0,1 à 4
G2	1,7	1,5	0,5	0,1 à 2

5.1.3.2.1. Poudre modèle grossière G1

G1 est une poudre pour laquelle la granulométrie visée est de l'ordre de 2 µm et la morphologie des particules souhaitée est arrondie. Par la fabrication de mélanges entre la poudre F1 (0,1 - 2 µm) et la poudre G1 (2 - 8 µm) dans des proportions définies – mélanges F1G1 –, c'est l'effet de la fraction de fines/grosses particules de poudre qui sera étudié.

Pour obtenir la plage de tailles de particules souhaitée pour la poudre G1, un traitement thermique sous air a été appliqué à la poudre P_i (palier à 1000°C/3h, vitesse de montée et de descente en température égale à 5°C/min) de manière à faire grossir les particules fragmentées de P_i. Un tel traitement conduit à la formation d'une phase U₃O₈. Cette augmentation de la taille des particules s'accompagne d'un arrondissement de leur forme pendant le traitement (Figure 99).

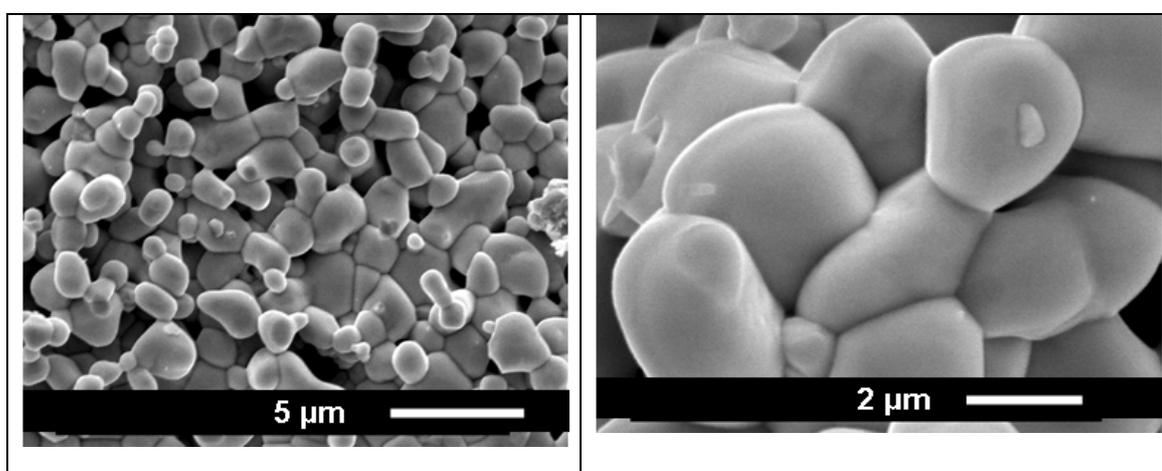


Figure 99 : photos MEB de la poudre G1(U₃O₈) avant broyage obtenue par traitement sous air à 1000°C / 3 heures de la poudre P_i

Du fait du traitement thermique sous air de P_i, des liaisons solides se forment entre les particules. Pour obtenir des particules individualisées, il est nécessaire de rompre ces liaisons par un traitement mécanique approprié. Pour cela un broyage a été effectué avec le broyeur planétaire mis en œuvre pour fabriquer la poudre F1 (Pulverizette 6). Les conditions de broyage ont été optimisées pour rompre un maximum de liaisons en fragmentant le moins de particules possible. Les conditions de broyage optimales appliquées sont les suivantes : milieu liquide (eau)/ 200 g de poudre/ 3 min de broyage/ 400 rpm/ 1 Kg de billes en carbure cémenté WC-Co de 3 mm de diamètre.

Comme attendu, les photos MEB de la poudre G1 (Figure 97b) illustrent le fait que les particules sont globalement plus grosses que celles de la poudre F1 (0,1 à 1 μm pour F1 et 0,1 à 4 μm pour G1). La morphologie arrondie des particules de la poudre G1 a été altérée par le procédé de broyage qui a conduit à l'obtention de particules facettées/irrégulières. Par ailleurs, les particules fines (inférieures à 2 μm) qui existent dans la poudre G1 doivent être en partie le fait du traitement de broyage.

La granulométrie de la poudre G1 (Figure 98a), qui présente un épaulement, peut être vue comme la superposition de 3 populations, avec un pic très petit (représentant moins de 1% du volume de la poudre) centré sur environ 0,3 μm , un pic centré sur environ 2 μm et un pic, qui représente près de trois quart du volume, centré sur environ 4,2 μm . La Figure 98 montre également un recouvrement entre les distributions des deux poudres F1 et G1 dans la plage de taille comprise entre 0,1 et 2 μm . Cette population constitue l'essentiel de la poudre F1 et environ 18 % dans G1 : dans la fabrication de mélanges F1G1 dans des proportions définies pour déterminer l'effet du rapport fines/grosses particules de poudre devra tenir compte du fait que la poudre G1 apporte elle-même des fines particules.

Les valeurs de surfaces spécifiques mesurées pour la poudre modèle fine F1 et de la poudre modèle grossière G1 (Tableau 14) confirment qu'il y a une différence de tailles de particules significative entre ces poudres.

5.1.3.2.2. Poudre modèle grossière G2

La plage de tailles de particules visée pour la poudre G2 est 0,1-4 μm . Les particules qui constituent cette poudre sont donc plus petites que celles de la poudre G1 (0,1-8 μm) mais plus grosses que celles de F1 (0,1 - 2 μm). La fabrication de mélanges de poudres F1G1 et F1G2 et la comparaison de leur densification et des microstructures résultantes de ces deux types de mélanges permettront de déterminer l'effet de la taille des « grosses » particules dans un mélange fines/grosses particules de poudre d' UO_2 .

Pour fabriquer la poudre G2, un traitement de broyage de la poudre P_i dans un broyeur à boulets a été effectué. Les conditions optimales de broyage qui ont été utilisées sont les suivantes : milieu sec / 200 g de poudre P_i / 6 heures de broyage/ 1 Kg de galets en uranium.

Les photos MEB de la poudre G2 (Figure 97) permettent de vérifier que la plage de tailles de particules de la poudre G2 (0,1 à 1,5 μm) est moins large que celle de la poudre G1 (0,1 à 4 μm). Par ailleurs les particules de la poudre G2 semblent plus irrégulières que celles de la poudre G1.

La comparaison des granulométries des poudres modèles grossières G1 et G2 (Figure 98a) montre que l'étendue de la granulométrie est la même pour les 2 poudres (de 0,1 à 7 μm) mais G2 contient plus de particules dont la taille est comprise entre 0,1 et 2,5 μm (près de 70 % en volume pour G2 et 35 % en volume pour G1 – Figure 98b –).

La surface spécifique de la poudre G2 (Tableau 14) est plus élevée que celle de la poudre G1 (+ 0,5 m^2/g) ce qui confirme le fait que G2 contient plus de fines que G1.

5.1.4 Synthèse

L'organigramme de la Figure 100 synthétise le procédé de fabrication des poudres modèles fine (F1) et grossières (G1, G2).

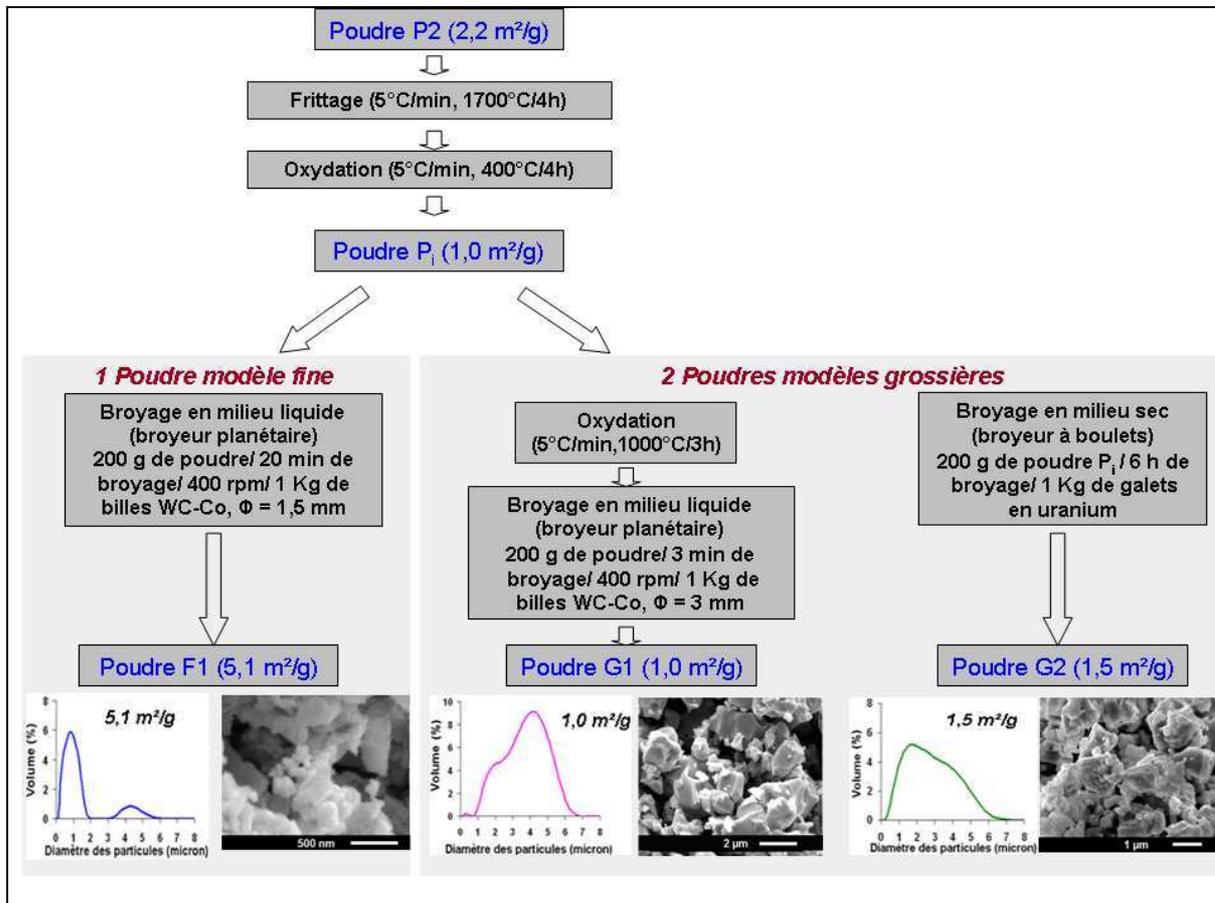


Figure 100 : organigramme de synthèse des poudres modèles

La fabrication de mélanges de poudres, dans des proportions définies, entre la poudre modèle fine F1 et chaque poudre modèle grossière G1 et G2 permettra d'étudier l'effet des caractéristiques spécifiques des poudres sur le comportement au frittage et la microstructure finale.

- Des mélanges F1G1 réalisées dans des proportions différentes permettront d'investiguer l'effet de la fraction de fines/grosses particules de poudre.
- La poudre G2 contient plus de particules fines que G1 (70% en volume de particules 0,1-2,5 µm contre 35% pour G1). Des mélanges F1G1 et F1G2, pour un même pourcentage massique de poudre grossière, permettront donc d'étudier l'effet de la taille des particules de poudre grossière dans les mélanges UO₂. A noter que les particules de G2 ont une forme plus irrégulière que celles de G1.

Il est important de noter que les mélanges qui seront fabriqués contiendront une proportion de fines particules provenant de la poudre modèle F1 (et cela en majorité) mais aussi des poudres modèles grossières. En effet, les poudres modèles grossières G1 et G2 contiennent elles même une certaine proportion de fines particules en volume – de 0,1 à 2 µm – : environ 18 % pour G1 et 58 % pour G2.

Pour réaliser les mélanges de poudres modèles, il est essentiel de définir un protocole qui permette de garantir une homogénéité et une reproductibilité des mélanges obtenus.

5.2. Procédé de fabrication des mélanges de poudres modèles

Par la suite, nous désignerons les mélanges de poudres réalisées par : F1GX-Y où X = 1 ou 2 (en fonction de la poudre grossière) et Y = 0% à 100% (en fonction du pourcentage massique de poudre grossière GX).

L'efficacité du procédé de mélange est jugée à partir de 3 éléments :

- la surface spécifique du mélange de poudres fabriqué qui peut être comparée avec la surface spécifique attendue du mélange « parfait », c'est-à-dire, pour un mélange F1GX-Y :

$$S_{\text{BET}}(\text{attendue}) = S_{\text{BET}}(\text{F1}) \cdot (1 - Y/100) + S_{\text{BET}}(\text{GX}) \cdot (Y/100) \quad (25)$$

- la densité du fritté issu du mélange de poudres. Tous les frittés issus de mélanges de poudres sont obtenus après un traitement sous atmosphère réductrice Ar-5% H₂- avec un palier à 1700°C/4h
- l'observation de l'homogénéité de la microstructure du fritté par céramographie

En résumé, le procédé de mélange choisi doit donc permettre d'obtenir une poudre ayant une surface spécifique proche de celle attendue, qui après frittage conduit à l'obtention d'un fritté dense (supérieure à 96%) et ayant une microstructure homogène.

La mise au point d'un tel procédé est délicate. En effet, un simple mélange de poudres modèles, réalisé en milieu sec à l'aide d'un mortier conduit à un mélange de poudre de surface spécifique proche de la valeur attendue, avec après frittage une pastille de densité élevée mais dont la microstructure n'est pas homogène. C'est ce que nous avons observé pour un mélange F1G1-30 réalisé dans un mortier. Pour ce mélange la surface spécifique mesurée (3,8 m²/g) est proche de celle attendue (3,9 m²/g) ; la densité mesurée de la pastille après frittage est élevée (98%) mais la microstructure observée après céramographie est très hétérogène (Figure 101).

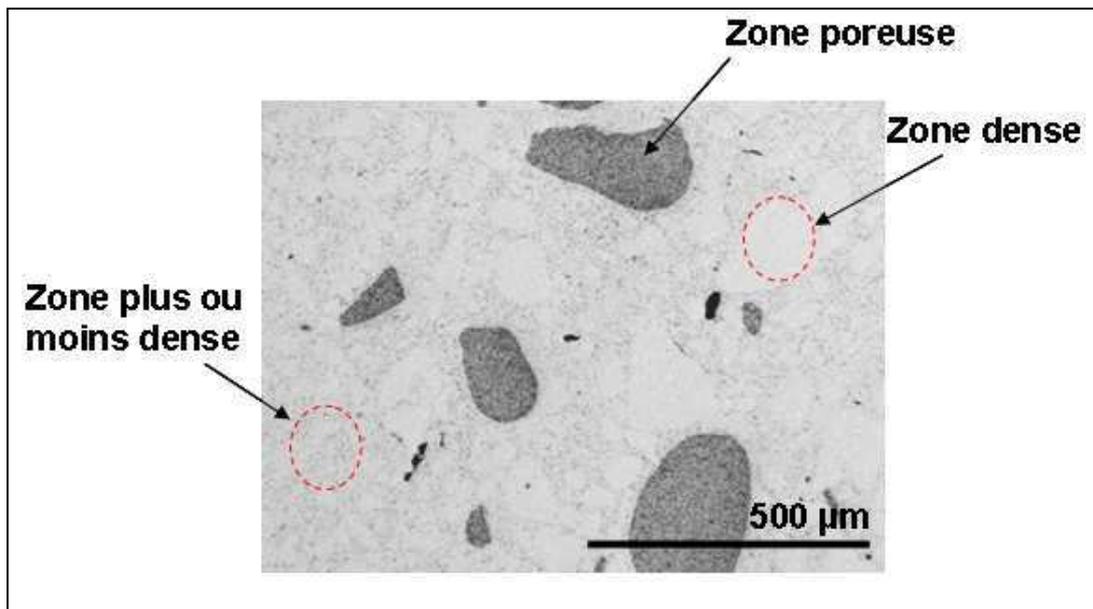


Figure 101 : hétérogénéité d'un fritté obtenu à partir d'un « simple » mélange de poudres F1G1-30 réalisé dans un mortier en milieu sec

La Figure 101 met en évidence 3 types de zones dans la microstructure : des zones denses de quelques dizaines de μm , des zones poreuses (nodules 50 à 300 μm) dans une matrice de densité intermédiaire. La taille des zones poreuses (nodules) de la microstructure suggère que ces dernières sont des agglomérats, qui se forment lors du séchage des broyats des poudres F1 et G1. Ces agglomérats sont très durs et résistent à un léger broyage dans un mortier.

Afin d'éviter la formation d'agglomérats lors du séchage de chaque poudre modèle F1 et GX, le procédé de mélange défini consiste à mélanger les poudres directement en milieu liquide. Ainsi, selon les proportions du mélange souhaitées, les poudres modèles F1 et GX sont préparées puis mélangées avant d'être séchées. La quantité de chaque mélange de poudres est fixée à 200g. Pour réaliser un mélange F1G1-X, il faut donc préparer 200(1-X) g de F1 et 200X g de G1. Les conditions de fabrication des poudres modèles ayant été fixées pour 200g (cf. Chapitre 5, paragraphe 5.1.), il faut adapter ces conditions pour préparer les quantités plus faibles nécessaires pour le mélange, en particulier la quantité de billes de broyage et la quantité d'eau. Ainsi, pour le mélange F1G1-30 :

- F1 est fabriquée par broyage en milieu liquide, avec le broyeur planétaire, de **140g de P_i** / 20 min de broyage/ 400 rpm/ **700 g de billes** (au lieu de 1 Kg de billes pour 200g de poudre) en carbure de tungstène de 1,5 mm de diamètre.
- G1 est fabriquée par traitement thermique sous air à 1000°C/3h de **60g de P_i** puis broyage de la poudre obtenue en milieu liquide (eau), avec le broyeur planétaire dans les conditions suivantes : 3 min de broyage/ 400 rpm/ **300 g de billes** (au lieu de 1 Kg de billes pour 200g de poudre) en carbure de tungstène de 3 mm de diamètre.

Les deux ensembles (liquide + poudres + billes de broyage) sont ensuite réunis, puis mélangées en milieu liquide à 150 rpm pendant 3 minutes, Le mélange de poudres est ensuite séché dans

un cristallisoir à large fond pour éviter la ségrégation et tamisé afin de retirer les billes de broyage.

Les mélanges de poudres obtenus, constitués d' U_3O_8 , sont ensuite réduits (sous Ar-5% H_2 - à 600°C/2h) pour obtenir des poudres d' UO_2 .

Le procédé de fabrication des mélanges de poudres modèles est synthétisé dans le schéma de la Figure 102. Le frittage des poudres issues du procédé de mélange ainsi défini conduit à l'obtention de pastilles homogènes (Figure 103). Nous avons donc utilisé ce procédé pour fabriquer tous les mélanges de poudres modèles.

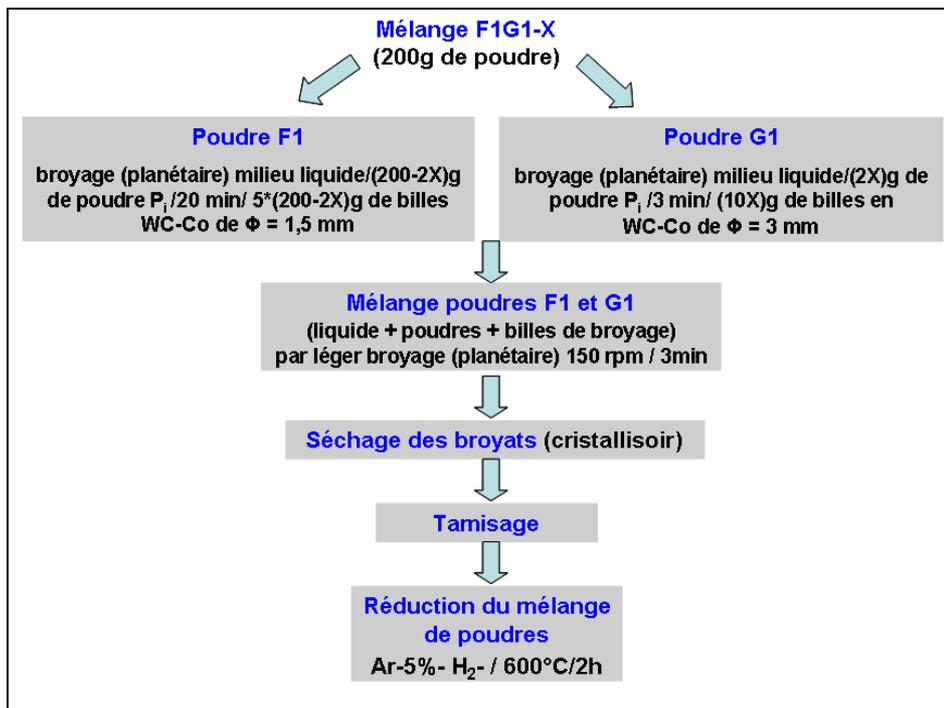


Figure 102 : procédure de fabrication des mélanges de poudres modèles F1G1-X (où X est le pourcentage de poudre G1)

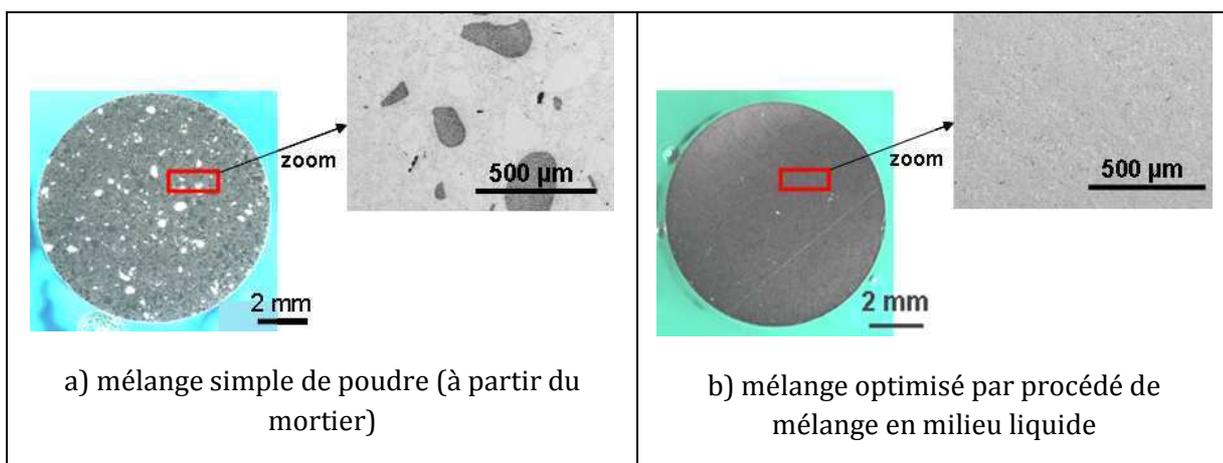


Figure 103 : comparaison de pastilles frittées F1G1-30 obtenues à partir (a) du mélange en voie sèche et (b) du procédé optimisé

Notons cependant que la reproductibilité du procédé de mélange n'a pas été testée pour un seul et même type de mélange. De plus, le procédé de mélange défini en milieu liquide est relativement lourd car incluant plusieurs transferts de solutions liquides. Même si les conditions de broyage de chaque poudre ont été adaptées au type de mélange fabriqué (quantités de billes de broyage et d'eau ajustées), cela ne permet pas toujours d'obtenir la surface spécifique attendue pour chaque poudre modèle. Par exemple :

- la surface spécifique obtenue pour une poudre F1 (140 g de poudre P_i broyée) est égale à $4,6 \text{ m}^2/\text{g}$ tandis que celle obtenue pour une poudre F1 (200 g de poudre P_i broyée) est égale à $5,1 \text{ m}^2/\text{g}$.
- la surface spécifique obtenue pour une poudre G1 (60g de poudre P_i broyée) est égale à celle d'une poudre G1 (200g de poudre P_i broyée) : $1 \text{ m}^2/\text{g}$.

La Figure 104 montre l'évolution de la surface spécifique attendue en fonction de celle mesurée pour des mélanges de poudres F1G1 et F1G2. L'écart maximal mesuré entre ces deux surfaces spécifiques est significatif ($\pm 15 \%$), nettement supérieur à l'incertitude de mesure ($\pm 3\%$). Ces écarts de surfaces spécifiques peuvent être le fait des conditions de broyage de chaque poudre modèle (fine et grossière), avant de les mélanger. Par la suite, c'est la valeur de la surface spécifique des poudres modèles fabriquées pour 200g de poudre qui est prise comme référence ($5,1 \text{ m}^2/\text{g}$ pour la poudre F1 et $1,0 \text{ m}^2/\text{g}$ pour G1) car les mesures des surfaces spécifiques des poudres modèles intermédiaires, fabriquées pour réaliser les mélanges, n'ont pas été systématiquement effectuées.

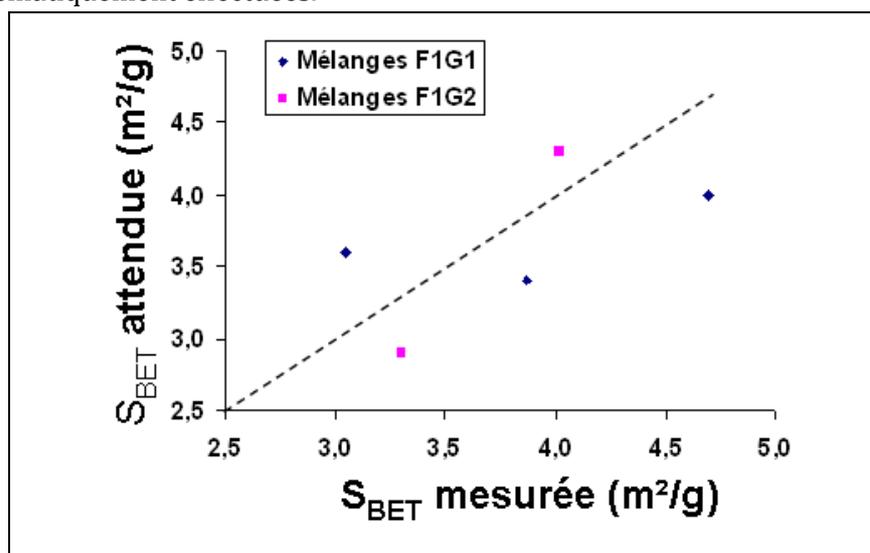


Figure 104 : comparaison des surfaces spécifiques mesurées et attendues pour les mélanges d' UO_2 fabriqués

L'observation des sections polies après frittage des mélanges de poudres obtenus par le procédé de mélange optimisé en milieu liquide a permis de relever la présence de petits objets clairs de $0,5 \mu\text{m}$ à $1\mu\text{m}$ sur les images MEB (Figure 105). Ces objets sont indépendants du procédé de préparation des échantillons. On peut interpréter comme des inclusions qui se distinguent aisément : ils sont de forme circulaire et sont majoritairement placés au niveau des joints de grains.

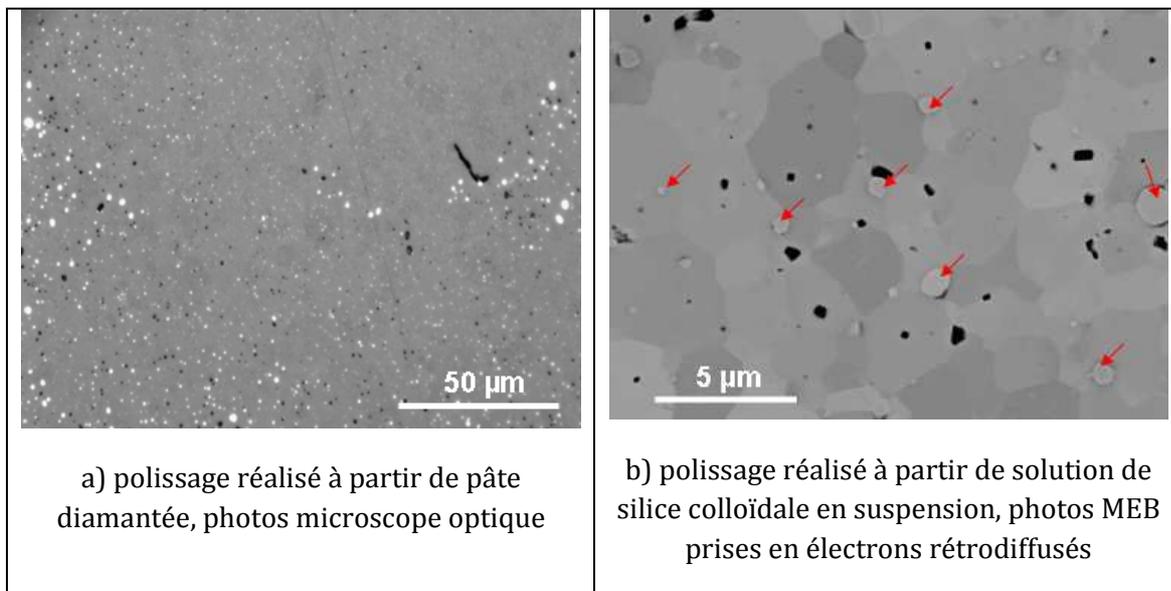


Figure 105 : mise en évidence des défauts de pollution (particules blanchâtres) observées sur les microstructures obtenues après frittage des mélanges des poudres

Des pointés d'analyses EDX (profondeur analysée de l'ordre du micron) ont été réalisés sur ces inclusions, dans différentes microstructures, afin d'en déterminer la composition. Les résultats ont montré la présence de l'élément tungstène en quantité élevée sur les pointés réalisés (de 42 à 86 % atomique). Cet élément est présent dans les billes de broyage utilisées pour fabriquer la poudre modèle fine F1 (billes en carbure de tungstène) et la poudre modèle F1 est présente dans tous les mélanges de poudre fabriqués. L'analyse ne permet pas de savoir si c'est du tungstène métallique ou du carbure de tungstène. En effet le pic du carbone, élément léger à 0,2774 keV, est bien détecté par analyse EDX, mais comme ce sont des photons X de très basse énergie qui sont captés par le détecteur, l'analyse quantitative du carbone est plutôt mauvaise.

Les mesures de densités (méthode Archimède) que nous avons réalisées sur les frittés issus de mélanges montrent que les densités sont élevées (supérieures à 98%) et les valeurs mesurées sont quelque fois anormales (jusqu'à 101%) pour des mélanges dont la poudre modèle fine F1 est présente en quantité élevée. De telles valeurs de densité peuvent provenir de la contribution des inclusions observées de tungstène à la densité du matériau UO_2 . En effet, qu'il s'agisse du tungstène métallique ou du carbure de tungstène, leur densité est élevée (19g/cm³ pour W et 15,6g/cm³ pour WC).

5.3. Effet des propriétés des poudres sur la densification et la microstructure

Les mélanges de poudres qui sont fabriqués sont caractérisés de 3 manières différentes mais complémentaires : granulométrie, surface spécifique et photos MEB. Il faut tout de même noter que les conditions de mesure en milieu liquide du granulomètre laser utilisé peuvent conduire à la réagglomération de la poudre, en particulier lorsque celle-ci contient une proportion de fines particules élevée (F1).

Après compaction des comprimés réalisée sous une contrainte de 450 MPa, le suivi de la densification de ces derniers est réalisé à partir d'un dilatomètre Setaram®. Le cycle de frittage

alors utilisé sous Ar-5% H₂- est reporté à la Figure 106. Il comprend un premier palier à 600°C qui dure 60 minutes afin d'atteindre une stœchiométrie du matériau proche de 2,0.

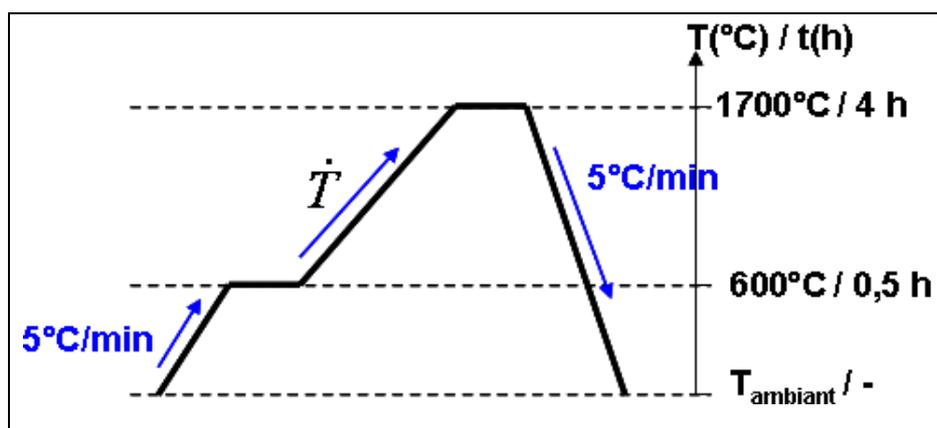


Figure 106 : cycle de traitement thermique utilisé pour le frittage des mélanges de poudres modèles dans le dilatomètre

Pour atteindre le palier de frittage à 1700°C, deux vitesses de montée en température \dot{T} sont choisies : 5°C/min et 0,5°C/min. A noter que les poudres modèles grossières G1 et G2 n'ont pas été frittées à 0,5°C/min. Un seul traitement de frittage a été réalisé dans le dilatomètre sur ce type de poudres (poudre G1 pour une vitesse de montée en température égale à 5°C/min) de manière à montrer qu'elles conduisent à des frittés peu denses du fait de leurs faibles valeurs de surface spécifique.

Les microstructures obtenues suite aux frittages dans le dilatomètre sont caractérisées pour chaque mélange de poudre. Il s'agit précisément de mesurer systématiquement (méthode Archimède) la densité et la distribution en taille de grains des frittés. Pour ce qui est des mesures de densité, Il faudra tenir compte du fait que les valeurs obtenues peuvent être plus ou moins faussées (en fonction de la fraction de poudre F1) du fait de la contamination en tungstène (cf. Chapitre 5, paragraphe 5.2).

Quant aux mesures de porosité intergranulaire et intragranulaire, elles n'ont pas été systématiquement effectuées. Tout de même les résultats des quelques mesures réalisées sur les pastilles de poudres modèles sont cohérents avec ceux obtenus sur les poudres industrielles : plus les grains sont gros, plus la fraction de pores intergranulaire diminue (Figure 107).

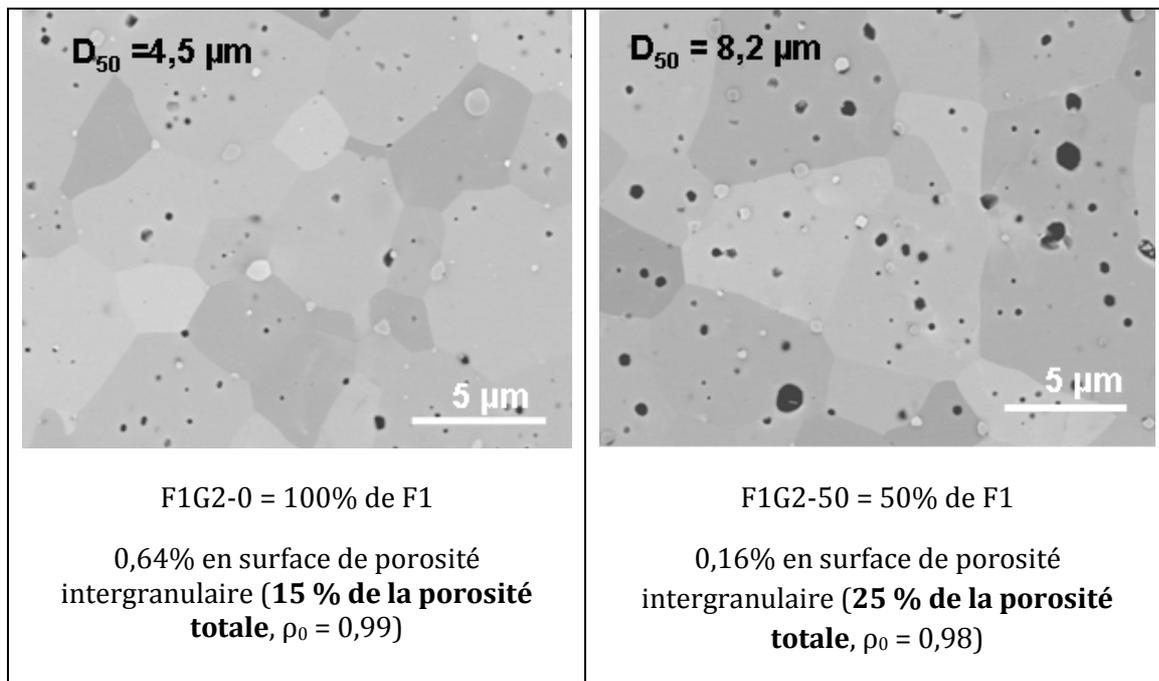


Figure 107 : mise en évidence sur des microstructures issues de mélanges modèles de la fraction de porosité intergranulaire plus élevée pour les grains plus petits

De plus, le cycle de frittage reporté à la Figure 106 est également réalisé dans un four de frittage classique avec les mêmes cycles qu'au dilatomètre à 5°C/min. Cependant, il est important de noter que nous n'avons pas la même maîtrise de la température dans le four et dans le dilatomètre, en particulier aux hautes températures. En effet, le four permet d'atteindre assurément 1700°C ce qui n'est pas le cas du dilatomètre (environ 50°C d'écart). **Par conséquent, les caractérisations microstructurales des échantillons traités au four à 5°C/min seront plus représentatives du cycle de frittage imposé que les traitements faits dans le dilatomètre.**

5.3.1 Effet de la granulométrie : fraction de fines/grosses particules de poudre

Afin de déterminer l'effet de la fraction de fines/grosses particules de poudre d'UO₂ sur le comportement au frittage et sur la taille de grains de la microstructure, 4 mélanges F1G1-Y ont été fabriqués (Y = 0% à 100% en fonction du pourcentage massique de poudre grossière G1) en plus des poudres modèles F1 et G1. Il s'agit des mélanges F1G1-10, F1G1-30, F1G1-50 et F1G1-70.

5.3.1.1. Caractéristiques des mélanges de poudres F1G1

Si les photos MEB des mélanges de poudres F1G1-Y (Figure 108) permettent d'observer des particules provenant assurément de G1, elles ne permettent pas de relever de manière évidente qu'elles sont plus nombreuses lorsqu'Y (la fraction de poudre G1) augmente. Cela s'explique en partie par le fait que les échantillons de poudres observés au MEB ne permettent pas d'avoir une vue statistique sur l'ensemble du mélange.

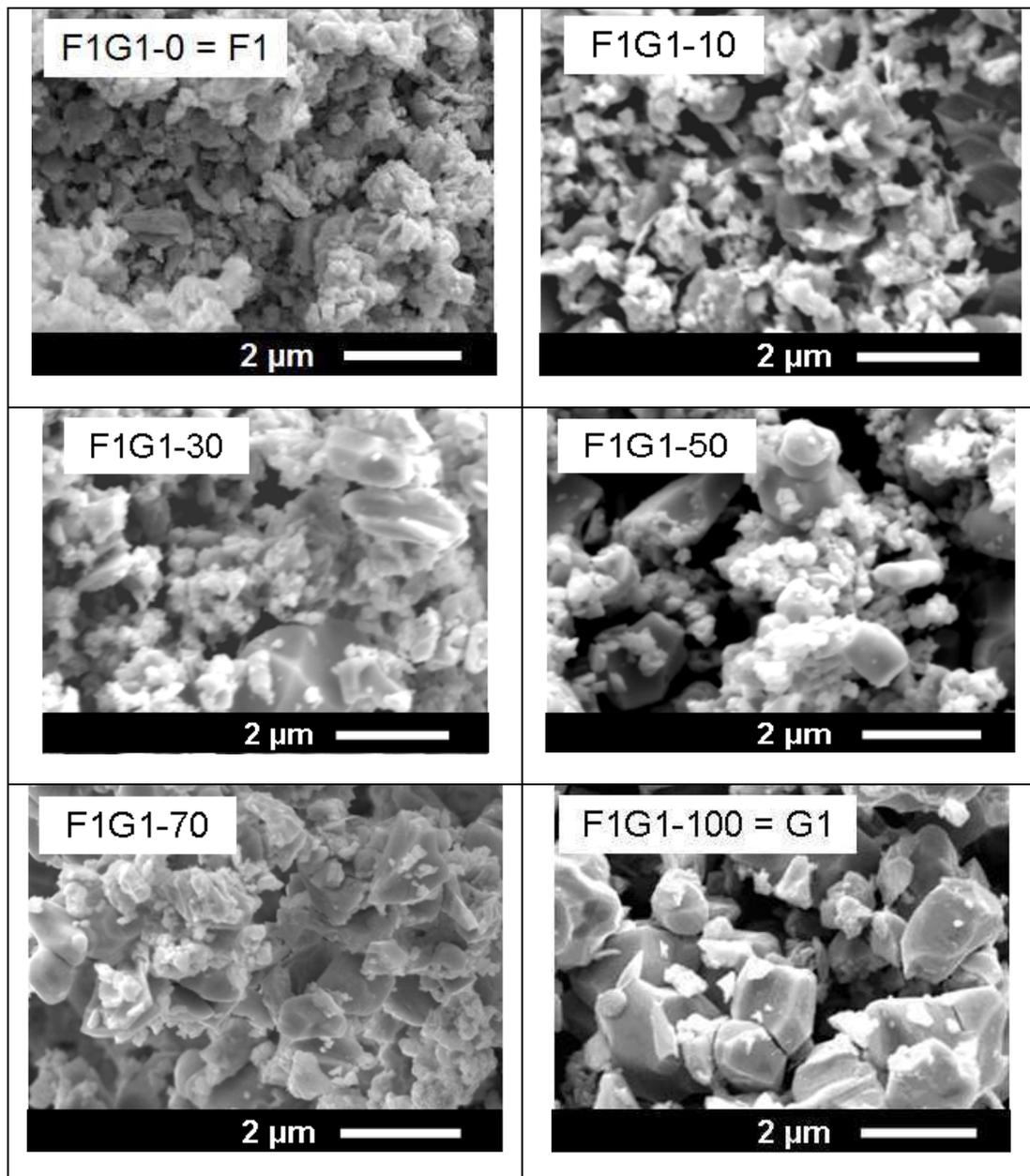


Figure 108 : photos MEB des mélanges de poudres modèles F1G1-Y où Y = 0% à 100% en fonction du pourcentage massique de poudre grossière G1

Les granulométries des mélanges de poudres ne montrent pas une simple moyenne pondérée des distributions de F1 et G1 (Figure 109). Les densités des distributions des mélanges F1G1-10, F1G1-30 et F1G1-50 (Figure 109a), ne traduisent pas le pourcentage de G1. En cumulé (Figure 109b), les distributions des mélanges sont intermédiaires entre celles de F1 et de G1. Mais les D_{50} et D_{90} de F1G1-50 sont légèrement supérieurs à ceux de F1G1-30, rendant ainsi le positionnement général des courbes peu cohérent avec l'effet attendu de l'ajout des particules plus grosses de la poudre G1.

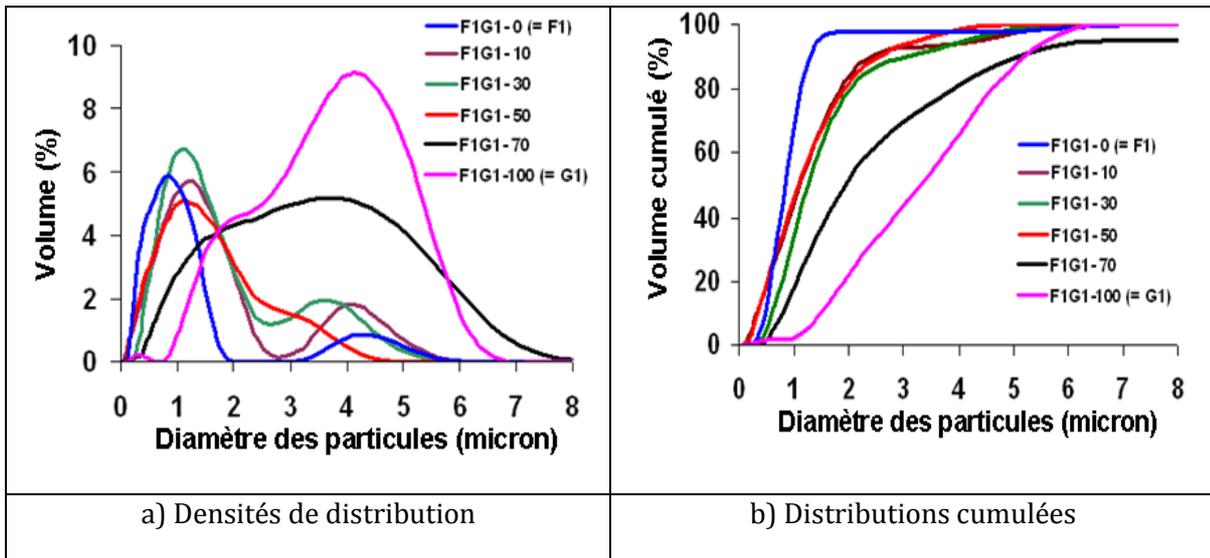


Figure 109 : granulométries des mélanges de poudres modèles F1G1-Y où Y = 0% à 100% en fonction du pourcentage massique de poudre grossière G1

En revanche, les mesures de surfaces spécifiques réalisées montrent que, de manière générale, plus la quantité de G1 augmente, plus la surface spécifique du mélange diminue (Figure 110). La surface spécifique du mélange F1G1-70 n'a pas été mesurée (indisponibilité technique de la machine). En particulier, nous notons que les surfaces spécifiques des mélanges F1G1-30 et F1G1-50 sont proches (respectivement $3,4 \text{ m}^2/\text{g}$ et $3,6 \text{ m}^2/\text{g}$ - pour de telles valeurs l'incertitude de mesure est de $\pm 0,1 \text{ m}^2/\text{g}$ -) avec celle de F1G1-50 qui est légèrement plus élevée ce qui ne va pas dans le sens attendu et qui est sans doute dû au procédé de fabrication des mélanges qui ne garantit pas totalement la reproductibilité des caractéristiques des poudres modèles d'un mélange à un autre (cf. paragraphe 5.2).

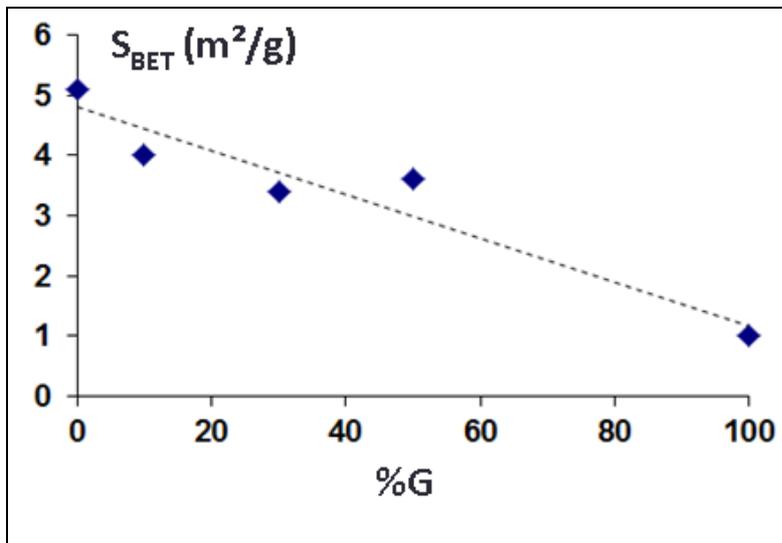


Figure 110 : évolution de la surface spécifique (l'incertitude de mesure est de l'ordre de 3%) mesurée en fonction de la fraction de poudre grossière dans le mélange (en pourcentage massique)

Les mélanges de poudres ainsi caractérisés sont ensuite comprimés sous une contrainte de compaction égale à 450 MPa. L'évolution de la densité des comprimés en fonction du

pourcentage massique de poudre grossière G1 est reportée sur la Figure 111 pour tous les comprimés fabriqués avant chacun des traitements de frittage effectués au four classique et au dilatomètre. La contrainte de compaction appliquée à toutes les poudres est égale à 450 MPa.

Les séries de comprimés utilisés pour les trois traitements de frittage (un dans le four à 5°C/min et deux dans le Dilatomètre à 5°C/min et 0,5°C/min) n'ont pas été mises en forme simultanément or la densité en cru n'est pas uniquement fonction de la contrainte de compression appliquée ; elle dépend du cycle de compaction et de l'usure de la matrice. Cela peut expliquer les écarts peu significatifs de densités relatives des comprimés (de 0,01 à 0,02) que nous trouvons entre les comprimés correspondants. De manière générale, malgré une contrainte de compaction identique, les densités relatives des comprimés utilisés pour faire les traitements au four sont légèrement supérieures.

Les densités des comprimés utilisés pour faire les traitements dans le dilatomètre sont proches.

A noter que la poudre G1 a subit un unique traitement de frittage à 5°C/min au dilatomètre.

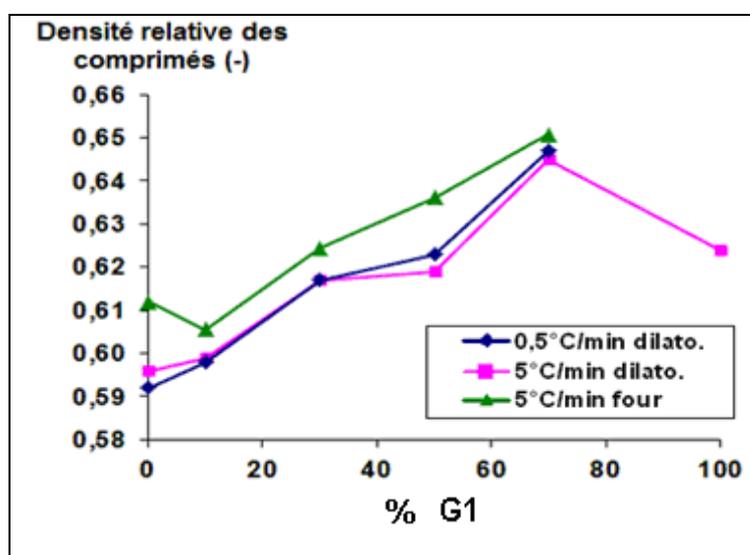


Figure 111 : évolution de la densité relative des comprimés (séries de comprimés fabriqués pour chaque traitement de frittage effectués) pressés à 450 MPa en fonction du pourcentage massique de poudre G1.

De manière générale, les résultats de mesures de densité des comprimés montrent que l'ajout de grosses particules de poudre G1, jusqu'à 70 % en masse, a pour effet d'augmenter la densité des comprimés. Au-delà de 70% de G1, il y a une diminution des valeurs de densités des comprimés. Un optimum de densité est un résultat classique des mélanges binaires de particules. Pour les mélanges binaires de sphères, cet optimum est observé aussi autour de 25% de fines [82], Dans notre cas, la poudre F1 comme la poudre G1 apportent des fines particules (cf. chapitre 5, paragraphe 5.1.3), mais les distributions granulométriques sont larges et les poudres sont de forme complexe, et il est presque surprenant de retrouver une valeur similaire de l'optimum.

Après frittage, quelle que soit la vitesse de montée en température et l'équipement utilisé pour le frittage (Figure 112):

- jusqu'à 50% de poudre G1, les échantillons issus des mélanges atteignent des valeurs de densité élevées ($\geq 0,99$).
- au-delà de 50% de poudre G1, les densités des frittés diminuent de manière significative (0,96 à 0,5°C/min et 0,95- à 5°C/min). Il n'y a pas assez de particules fines pour assurer la densification.

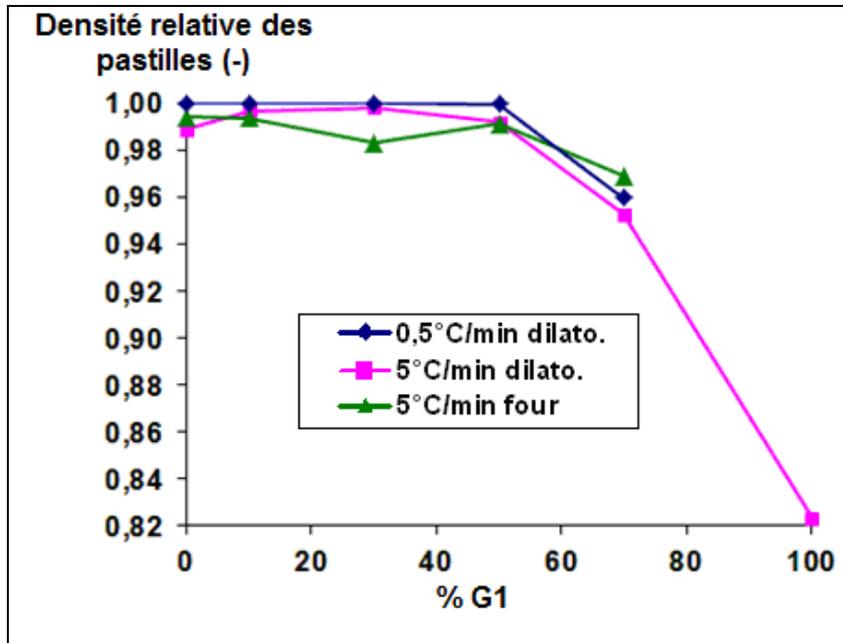


Figure 112 : évolution de la densité relative des pastilles (mesures par Archimède, incertitude de mesure $\pm 0,01$) de mélanges de poudres en fonction du pourcentage massique de G1, de la vitesse de montée en température de frittage et de l'équipement de frittage utilisé

Si nous regardons l'effet de la vitesse de montée en température à partir des traitements réalisés au dilatomètre, sachant que les densités des comprimés de départ sont proches (Figure 111), l'effet de la fraction de grosses particules sur la densité des frittés (Figure 112) est peu sensible à la vitesse de montée en température. Les densités des mélanges à 0,5°C/min sont légèrement plus élevées (+ 0,01) mais c'est proche de l'incertitude de mesure. De même, à 5°C/min, il semble y avoir un optimum entre 30 et 50% de G1, mais les valeurs restent très proches.

Pour une même vitesse de montée en température (5°C/min), l'écart entre les valeurs de densité des échantillons traités au four et au dilatomètre n'est pas significatif pour la majorité des mélanges. Il l'est en revanche pour F1G1-30 et F1G1-70 et cela est sans doute dû aux densités initiales des comprimés qui sont différentes en particulier entre les échantillons issus du mélange F1G1-30.

5.3.1.2. Effet de la fraction fines/grosses particules de poudres d'UO2 sur la densification

Pour tous les mélanges de poudres étudiés, le comportement est analogue de la température ambiante jusqu'au palier de 600°C (raisons détaillées au chapitre 4, § II-1). Afin d'alléger les graphes, les courbes de densification/retrait sont tronquées et présentées à partir de 700°C.

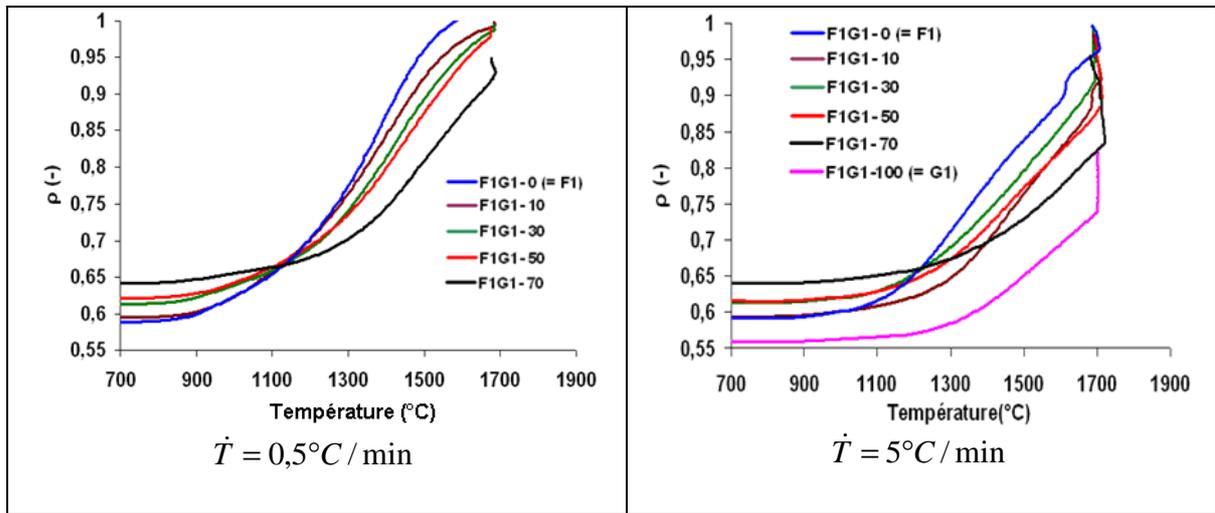


Figure 113 : évolution de la densité relative en fonction de la température pour les mélanges de poudres F1G1-Y (Y = pourcentage massique de poudre grossière G1) à $\dot{T} = 0,5^\circ\text{C}/\text{min}$ et $5^\circ\text{C}/\text{min}$

Les « verticales » sur les courbes à $5^\circ\text{C}/\text{min}$ de la Figure 113 indiquent la densification qui a lieu durant le palier de frittage des poudres pour cette vitesse de montée en température.

Même si les densités initiales des comprimés sont différentes, les résultats (Figure 113) montrent que lorsque la vitesse de montée en température est rapide, le début et la fin de la densification sont retardés en température. Ainsi, à $5^\circ\text{C}/\text{min}$, non seulement les poudres densifient à partir d'environ 1200°C , mais la densification se poursuit pendant le palier de frittage à 1700°C . A $0,5^\circ\text{C}/\text{min}$, les frittés atteignent leur densité finale au début du palier de frittage à 1700°C , ou même avant pour F1.

L'effet de l'ajout de grosses particules (Y) est davantage marqué à $0,5^\circ\text{C}/\text{min}$: plus Y augmente et plus la densification commence et se termine à températures plus élevées. En revanche à $5^\circ\text{C}/\text{min}$, les débuts de courbes ne montrent pas d'effet de Y mais à partir d'environ 1400°C , lorsqu'Y augmente, les valeurs de densités atteintes en début de palier de frittage sont plus faibles. Seul le mélange F1G1-10 ne suit pas cette logique.

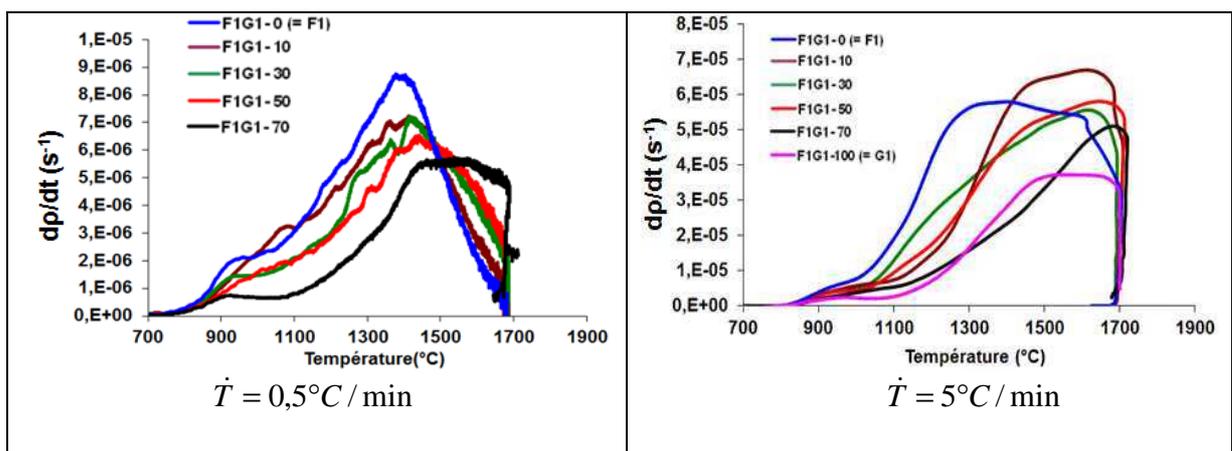


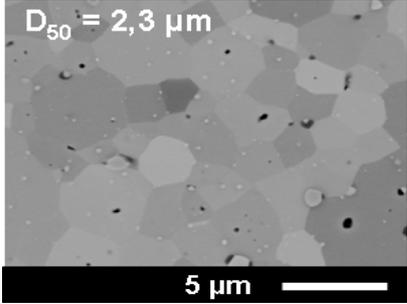
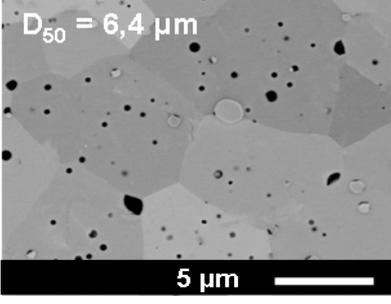
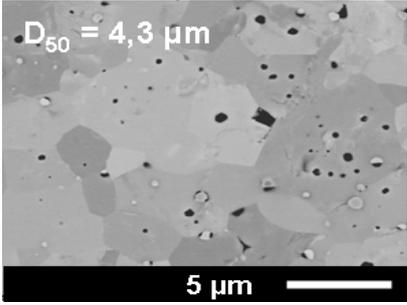
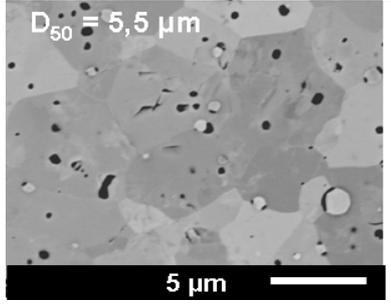
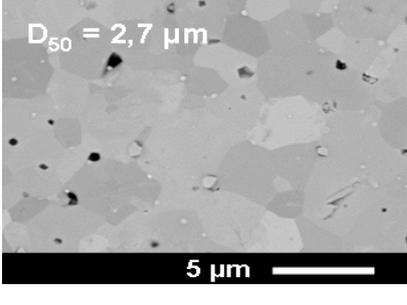
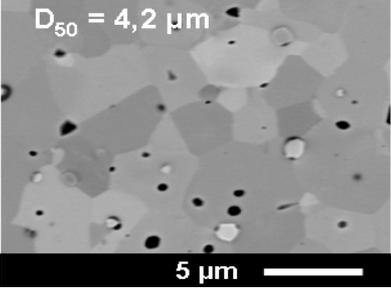
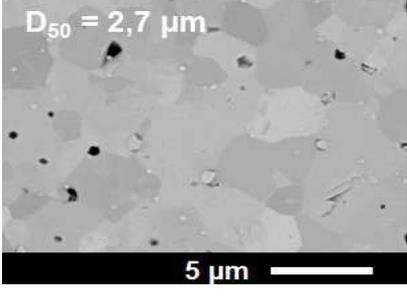
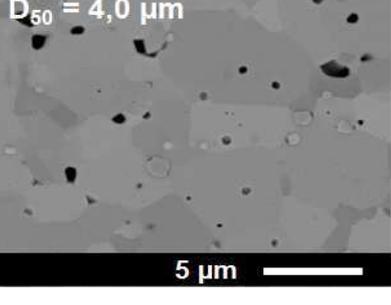
Figure 114 : vitesse de densification en fonction de la température pour les mélanges de poudres F1G1-Y (Y = pourcentage massique de poudre grossière G1) pour deux vitesses de chauffage \dot{T}

Les courbes de vitesses de densification (Figure 114) montrent, pour les deux vitesses de montée en température :

- un classement « logique » des courbes en fonction de Y : plus il y a de grosses particules de poudre, plus la densification est reportée vers les hautes températures. Seul le mélange F1G1-10 échappe à cette logique à $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (comme observé sur les courbes de densité de la Figure 113).
- des premières densifications (épaulement des courbes) entre 900°C et 1100°C . L'amplitude des épaulements est d'autant plus élevée que la fraction de grosses particules de poudres Y est faible. Toutefois, le mélange F1G1-10 frittée à $5^{\circ}\text{C}/\text{minute}$ ne semble pas suivre pas cette logique. Les épaulements en début de courbes suggèrent une densification provoquée par les fines particules des mélanges de poudre.

5.3.1.3. Effet de la fraction fines/grosses particules de poudres d'UO₂ sur la taille de grains des microstructures

La Figure 115 regroupe des photos des microstructures de mélanges obtenues suite aux frittages réalisés dans le dilatomètre pour les 2 vitesses de montée en température (0,5°C/min et 5°C/min).

Mélanges de poudres	$\dot{T} = 0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$	$\dot{T} = 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$
F1G1-0	 <p>$D_{50} = 2,3 \mu\text{m}$</p> <p>5 μm</p>	 <p>$D_{50} = 6,4 \mu\text{m}$</p> <p>5 μm</p>
F1G1-10	 <p>$D_{50} = 4,3 \mu\text{m}$</p> <p>5 μm</p>	 <p>$D_{50} = 5,5 \mu\text{m}$</p> <p>5 μm</p>
F1G1-30	 <p>$D_{50} = 2,7 \mu\text{m}$</p> <p>5 μm</p>	 <p>$D_{50} = 4,2 \mu\text{m}$</p> <p>5 μm</p>
F1G1-50	 <p>$D_{50} = 2,7 \mu\text{m}$</p> <p>5 μm</p>	 <p>$D_{50} = 4,0 \mu\text{m}$</p> <p>5 μm</p>

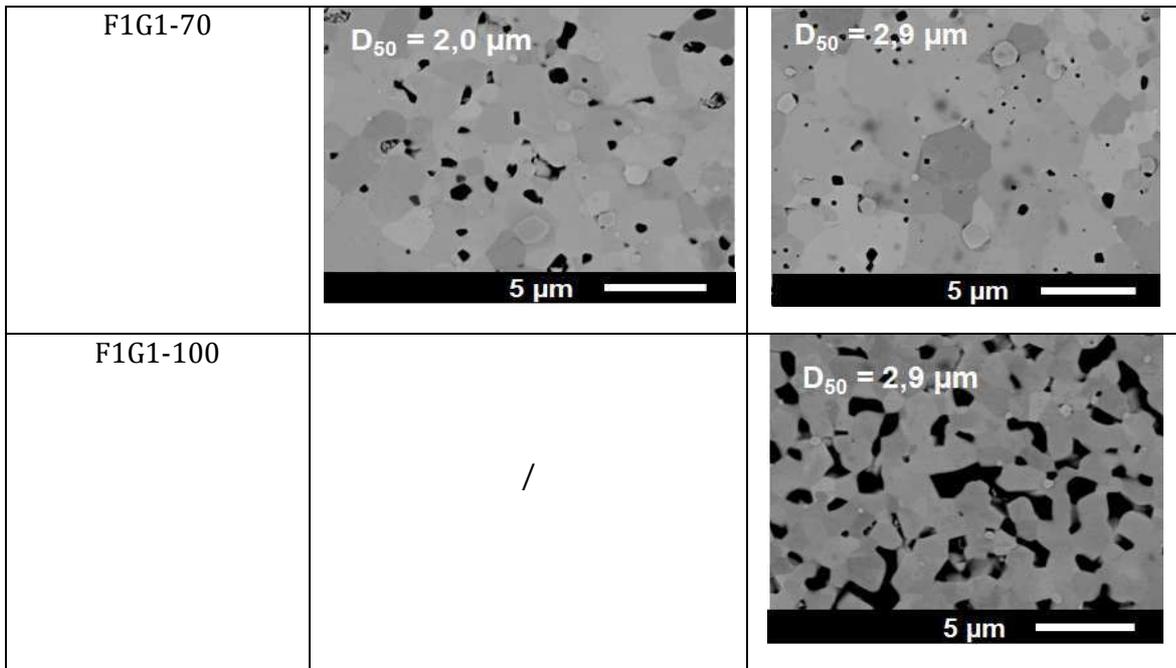


Figure 115 : sections polies de frittés issue des mélanges de poudres F1G1-Y (où Y = 0% à 100% en fonction du pourcentage massique de poudre grossière G1) obtenues après frittage au dilatomètre

Les distributions de tailles de grains des microstructures ont été déterminées après les frittages réalisés dans le dilatomètre à 0,5°C/min et à 5°C/min (Figure 116 et Figure 117). L'effet de la fraction de poudre G1 sur la taille de grains moyenne des microstructures est fonction de la vitesse de montée en température : les distributions de tailles de grains sont plus resserrées (Figure 116) et les tailles de grains moyennes plus faibles (Figure 117) à 0,5°C/min qu'à 5°C/min.

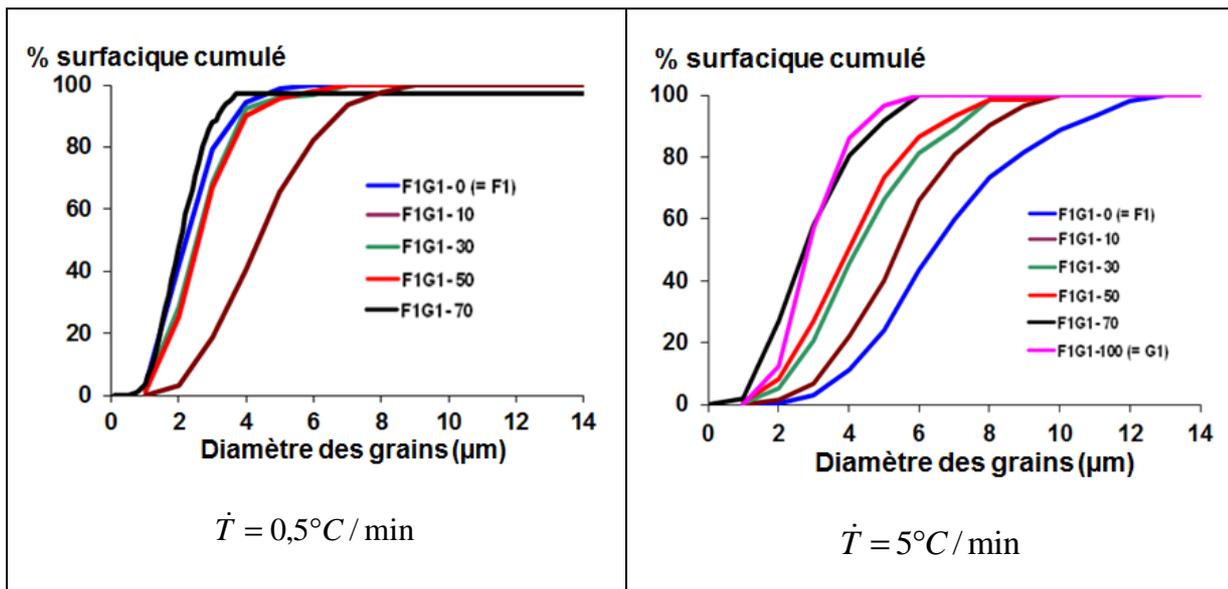


Figure 116 : effet de la vitesse de montée en température sur les distributions en tailles de grains (traitement réalisés dans le dilatomètre)

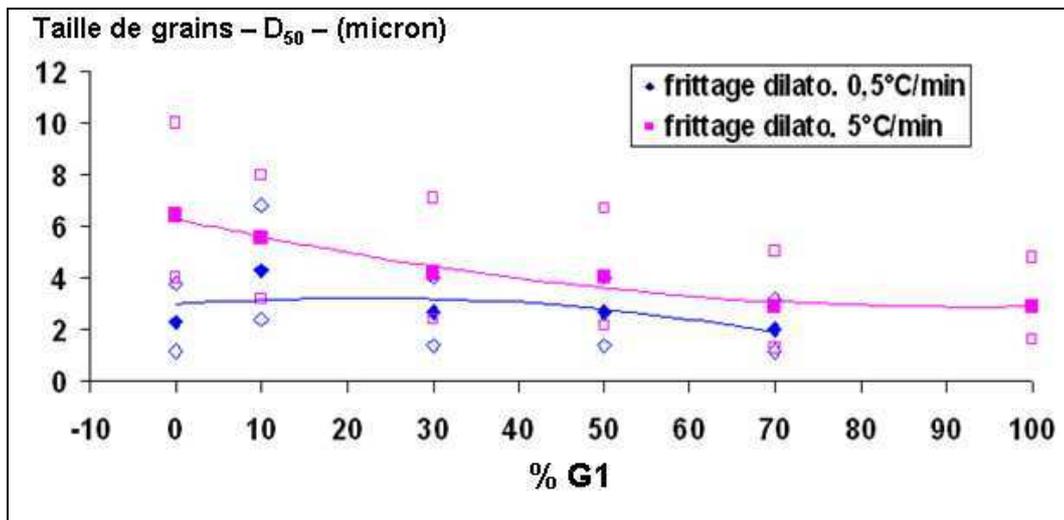


Figure 117 : comparaison des tailles de grains moyennes (D_{50}) des frittés F1G1-Y (Y = pourcentage de poudre grossière G1) pour les deux vitesses de montée en température étudiées. Les marques « creuses » correspondent aux D_{10} et D_{90} des distributions (Figure 116)

Pour les deux vitesses de montée (à l'exception des deux premiers points pour 0,5°C/min) la taille moyenne diminue lorsque la fraction de G1 dans le mélange initial augmente. A 0,5°C/min, la taille de grains des microstructures obtenue après frittage augmente de manière significative lorsque 10% de G1 sont ajoutés (de 2,3 μm à 4,3 μm).

C'est pour la vitesse de montée en température la plus rapide que le grossissement granulaire est le plus fort.

Les tailles de grains des pastilles frittées avec une vitesse de montée en température à 5°C/min dans le four sont dans la plupart des cas plus élevées que celles des pastilles frittées dans le dilatomètre (Figure 118). Après traitement dans le four, c'est le mélange F1G1-30 qui permet d'obtenir la taille de grains la plus élevée (8,3 μm).

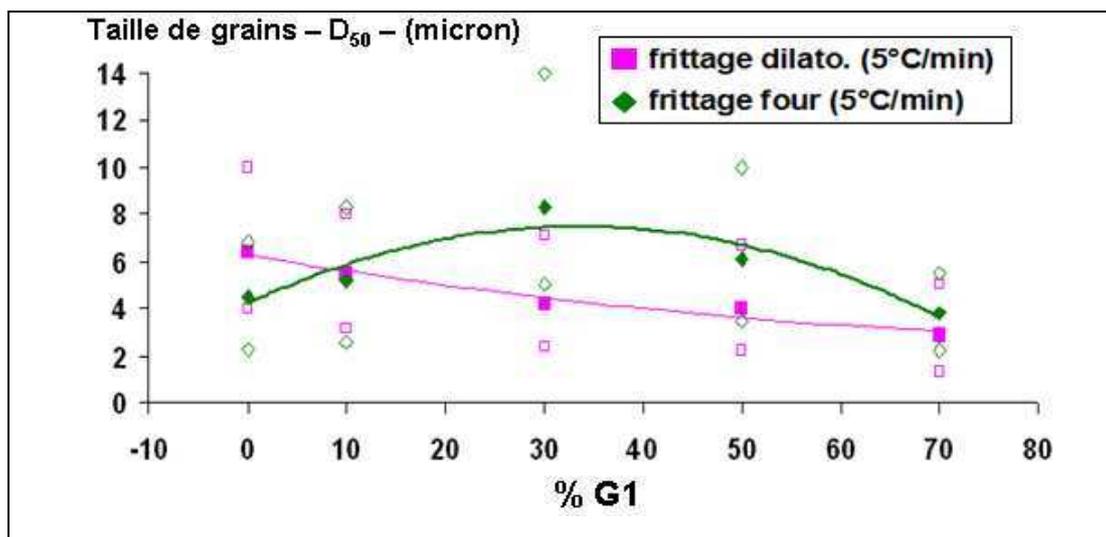


Figure 118 : comparaison des tailles de grains moyennes (D_{50}) des comprimés frittés dans le dilatomètre et dans le four à 5°C/min. Les marques « creuses » correspondent aux D_{10} et D_{90} des distributions

Pour tous les frittés obtenus à partir des mélanges (frittage à 0,5°C/min et 5°C/min dans le dilatomètre et à 5°C/min dans le four), l'augmentation de la taille est corrélée à une très légère diminution de la densité (Figure 119). Seuls les frittés issus des mélanges de poudres F1G1-70 qui ont une densité finale inférieure à 97%, et les frittés F1G1 100 de densité encore plus basse, n'obéissent pas à cette tendance.

En résumé, lorsque la vitesse de montée en température augmente, la densité des frittés obtenus diminue, et leur taille de grains augmente.

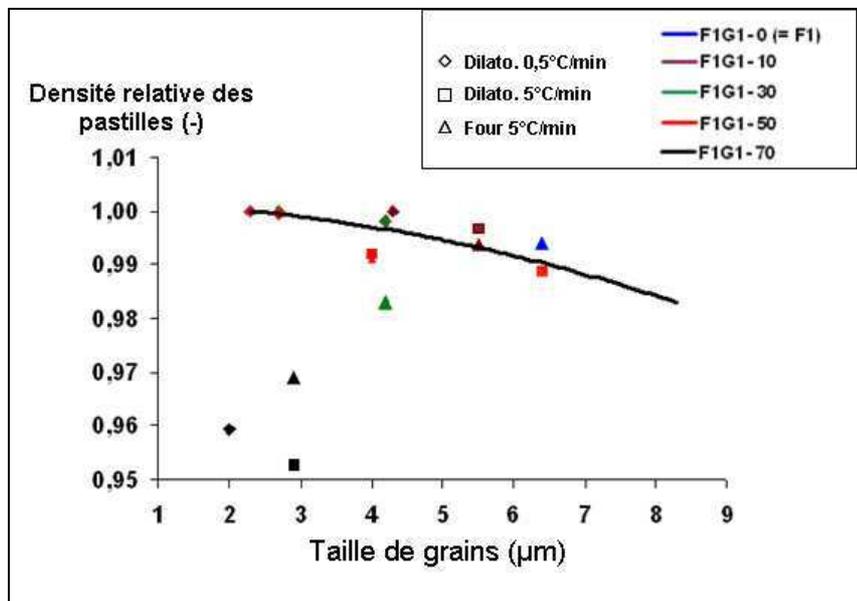


Figure 119 : corrélation entre la densité des pastilles des mélanges de poudres F1G1-Y (Y=pourcentage de poudre grossière G1) et la taille de grains

5.3.1.4. Synthèse

L'effet de la fraction fines/grosses particules de poudre sur la microstructure doit être analysé avec prudence car les poudres modèles en elles-mêmes ont des distributions assez larges, les poudres « grossières » comprenant une fraction significative de fines (18% de particules comprises entre 0,1 et 2 µm dans G1). Par ailleurs le procédé de mélange utilisé ne permet pas d'obtenir des mélanges idéaux de poudres, dont les caractéristiques seraient les moyennes pondérées de celles des poudres mélangées. Nous sommes donc très loin des mélanges binaires de particules. Les mélanges F1G1-Y contiennent une fraction de fines particules qui décroît quand Y augmente, mais qui n'est pas 100-Y.

Lorsque la fraction de G1 dans les mélanges augmente la surface spécifique des poudres diminue, comme on peut l'attendre, mais la surface spécifique obtenue n'est pas la moyenne des surfaces spécifiques. En pratique, elle est même semblable Y=30 et Y=50, aux erreurs de mesure près

Pendant le frittage, l'effet de la fraction fines/grosses particules sur la densification dépend de la vitesse de montée en température. A 0,5°C/min, les poudres finissent de densifier avant ou au début du palier de frittage à 1700°C et les densités des frittés sont plus élevées. Les courbes de vitesses de densification sont marquées par des épaulements début de densification entre 900 et 1100°C puis par une reprise de la densification aux températures plus élevées. Ces épaulements traduisent le frittage des fines particules et sont bien reliés au pourcentage de

poudre grossière G1. L'effet du pourcentage de G1 est plus marqué à 0,5°C /min qu'à 5°C/min : plus il augmente, plus le début et la fin de la densification est retardé.

L'évolution de la taille de grains des frittés dépend aussi de la vitesse de montée en température mais que ce soit à 0,5°C/min ou à 5°C/min, les résultats obtenus suggèrent qu'il y a un optimum de mélanges de particules pour laquelle la taille de grains la plus élevée est obtenue. Cet optimum dans notre cas se situerait entre 0 et 30% de G1 : pour le traitement effectué dans le dilatomètre à 0,5°C/min c'est le mélange contenant 10% de G1 qui conduit au grossissement granulaire le plus élevé (4,3 µm) ; tandis qu'à 5°C/min, pour le traitement effectué dans le four (davantage représentatif du cycle de traitement thermique) c'est le mélange contenant 30% de G1 pour lequel les grains sont les plus gros (8,3 µm). C'est donc pour la vitesse de montée en température la plus rapide que les tailles de grains les plus élevées sont obtenues.

Une hypothèse possible est que ce sont les plus « fines » particules du mélange qui contrôlent le grossissement.

A faible vitesse de montée en température, les particules fines commencent par fritter entre elles et ont le temps de former de nouvelles entités avant que les grosses ne commencent à évoluer. Lorsque le grossissement granulaire devient notable, à la fermeture de la porosité, la répartition en taille des grains est relativement homogène, elle n'a plus un caractère bimodale que nous voulions lui conférer afin de favoriser le grossissement granulaire. La force motrice disponible pour le grossissement de grains est faible ; les grains restent relativement petits.

A plus forte vitesse de chauffage, les particules de petites tailles n'ont pas complètement le temps de former de nouvelles entités avant que les grosses ne commencent à évoluer. La répartition de grains au moment où la porosité se ferme, (i.e. où les grains commencent à grossir) présente un caractère bimodal plus fonction du taux de particules G1 qui va favoriser le grossissement granulaire.

Ces hypothèses restent cependant à vérifier en faisant par exemple des essais de frittage interrompus pour les deux vitesses de montée en température. .

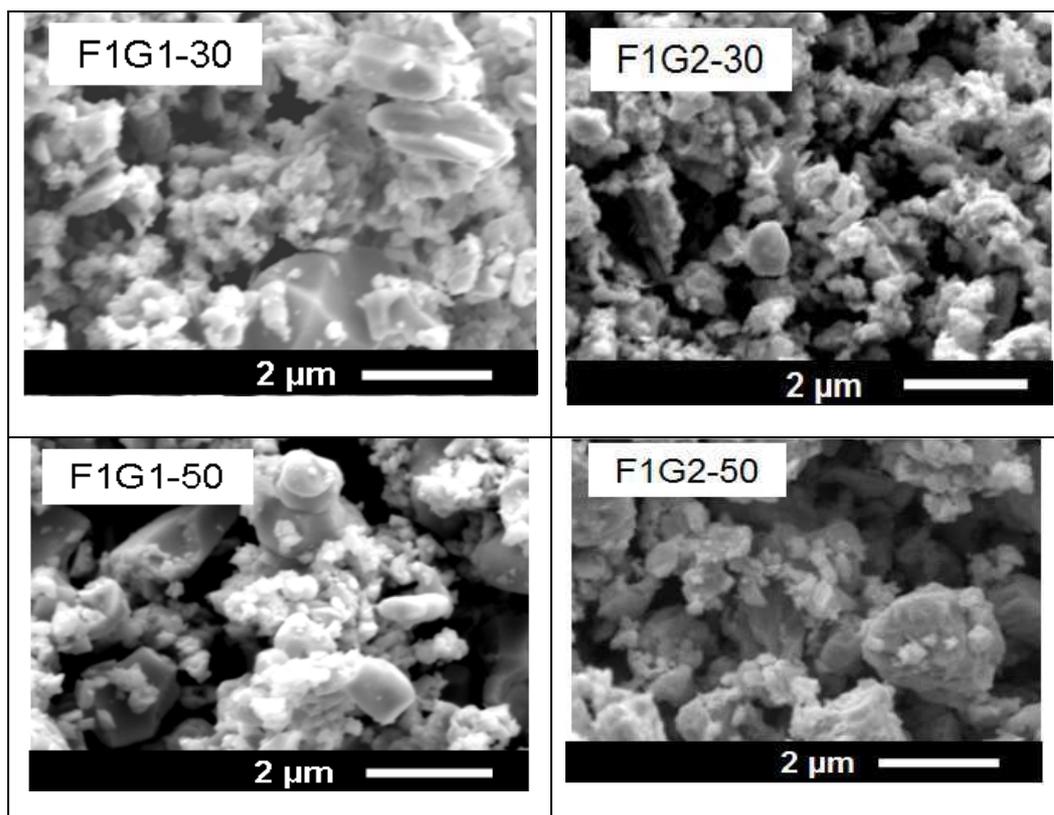
5.3.2 Effet de la taille des particules de poudres grossières

Des mélanges de poudre F1G1-Y et F1G2-Y (Y = pourcentage de poudre G1 ou G2) ont été utilisés pour étudier l'effet de la taille des particules de poudre grossière ajoutée aux mélanges pour Y = 30% et 50%. Rappelons (§ I-3-2-3) que les poudres G1 et G2 ont la même étendue de granulométrie (de 0,1 à 7 µm) mais que la poudre G2 contient plus de fines que G1 : près de 70 % en volume de particules dont la taille est comprise entre 0,1 et 3 µm pour G2 et 35 % en volume pour G1 (Figure 100).

5.3.2.1. Comparaison des caractéristiques des mélanges de poudres F1G1 et F1G2

Les photos MEB des mélanges de poudres F1G1 et F1G2 (Tableau 15) montrent plus de fines particules dans les mélanges F1G2 que dans le mélange F1G1, mais bien entendu ces observations peuvent être biaisées par l'échantillonnage et n'ont pas une valeur statistique.

Tableau 15 : photos des mélanges de poudres F1G1-30, F1G2-30, F1G1-50 et F1G2-50



Les distributions granulométriques obtenues par laser des mélanges à 30% (Figure 120) et à 50% (Figure 121) ne montrent pas de différence dans les fines tranches granulométriques (0-2µm). Ces résultats sont à considérer à la lumière du fait que les mesures réalisées au granulomètre laser sur ces poudres « voient » plus les agrégats et agglomérats que les cristallites. Pour les grandes tailles, qui correspondent à de gros agglomérats, des différences significatives sont aussi observées, avec des distributions centrées sur 3 à 3,5 µm pour les mélanges avec G1 et 4 µm pour ceux avec G2.

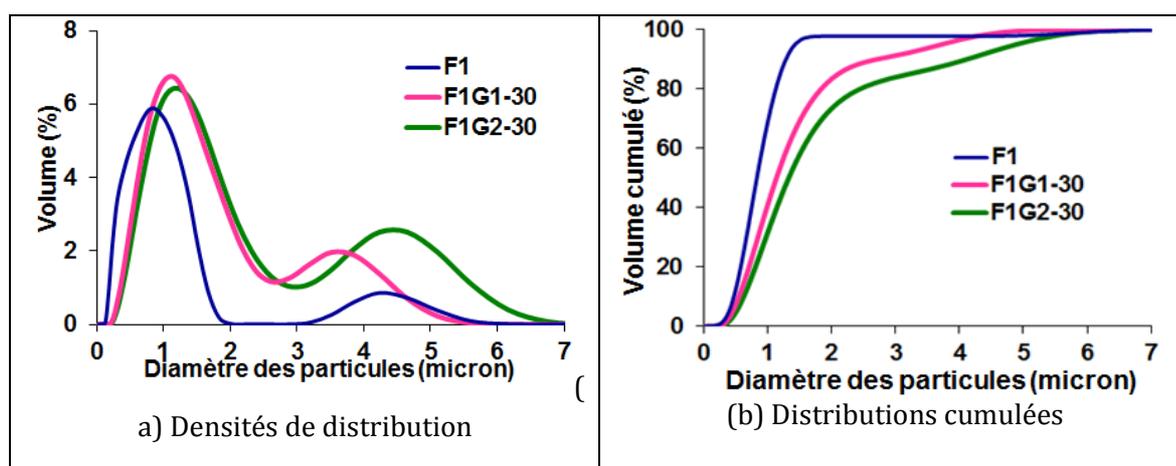


Figure 120 : granulométries laser des mélanges de poudres F1G1-30 et F1G2-30

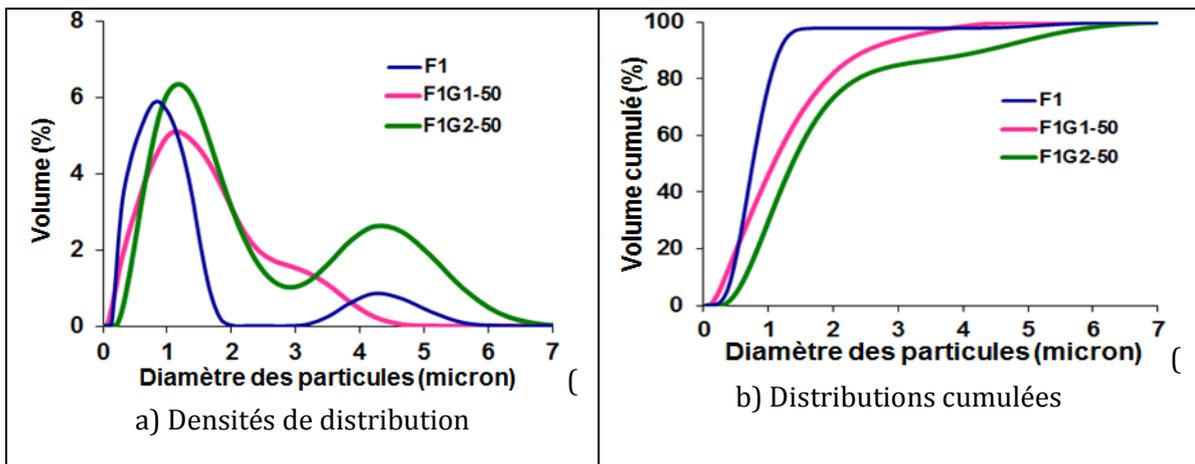


Figure 121 : granulométries laser des mélanges de poudres F1G1-50 et F1G2-50

Les mesures de surface spécifique montrent que le mélange F1G2-30 contient effectivement plus de fines que le mélange F1G1-30 car la surface spécifique de F1G2-30 ($4,3 \text{ m}^2/\text{g}$) est plus élevée que celle de F1G1-30 ($3,4 \text{ m}^2/\text{g}$) (Figure 122). En revanche, à 50%, la surface spécifique de F1G1-50 est plus élevée que celle de F1G2-50 ($+0,7 \text{ m}^2/\text{g}$), ce qui n'était pas attendu : ceci met en évidence les limites du procédé de fabrication du mélange F1G1-50 que nous avons déjà soulignées (cf. paragraphe 5.2).

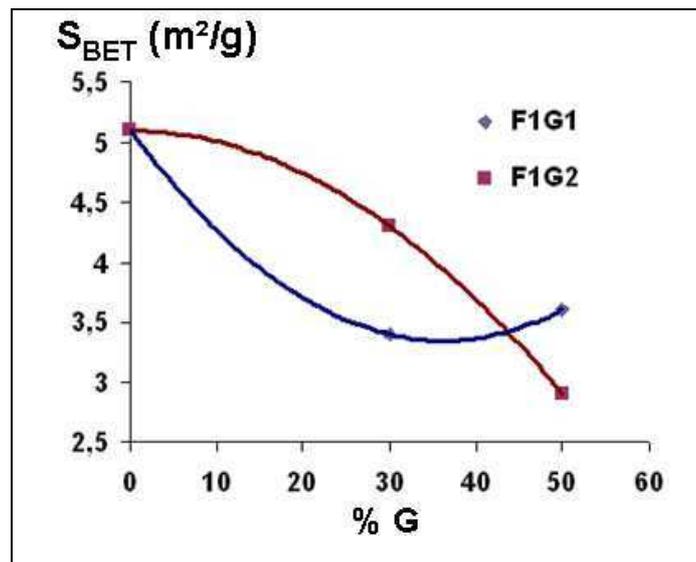


Figure 122 : évolution de la surface spécifique des mélanges F1G1 et F1G2 en fonction de la fraction de grosses particules Y

5.3.2.2. Effet de la taille des particules de poudre grossière sur la densification

Avant frittage à $0,5^\circ\text{C}/\text{min}$ et $5^\circ\text{C}/\text{min}$, les densités initiales des comprimés des mélanges F1G1 et F1G2 sont proches ($0,61 - 0,62$) pour $\%G = 30\%$ et 50% , plus élevées que les densités des comprimés de F1 ($0,59$). Pour *rappel*, la contrainte de compaction de tous les comprimés est de 450 MPa .

Les courbes de densification des mélanges F1G1 et F1G2 se différencient plus pour $\%G = 30\%$ (Figure 123) que pour $\%G = 50\%$. En effet, quelle que soit la vitesse de montée en température,

la poudre qui contient le plus de fines, F1G2-30, densifie plus pour une température donnée que la poudre F1G1-30 (Figure 123).

Les courbes de densification des mélanges F1G1-50 et F1G2-50 sont proches.

De manière générale, pour %G = 30% et 50%, les densités les plus élevées sont obtenues à 0,5°C/min et les poudres ont fini de densifier rapidement au début du palier de frittage pour cette vitesse de montée en température tandis qu'à 5°C/min, les poudres continuent de densifier durant le palier.

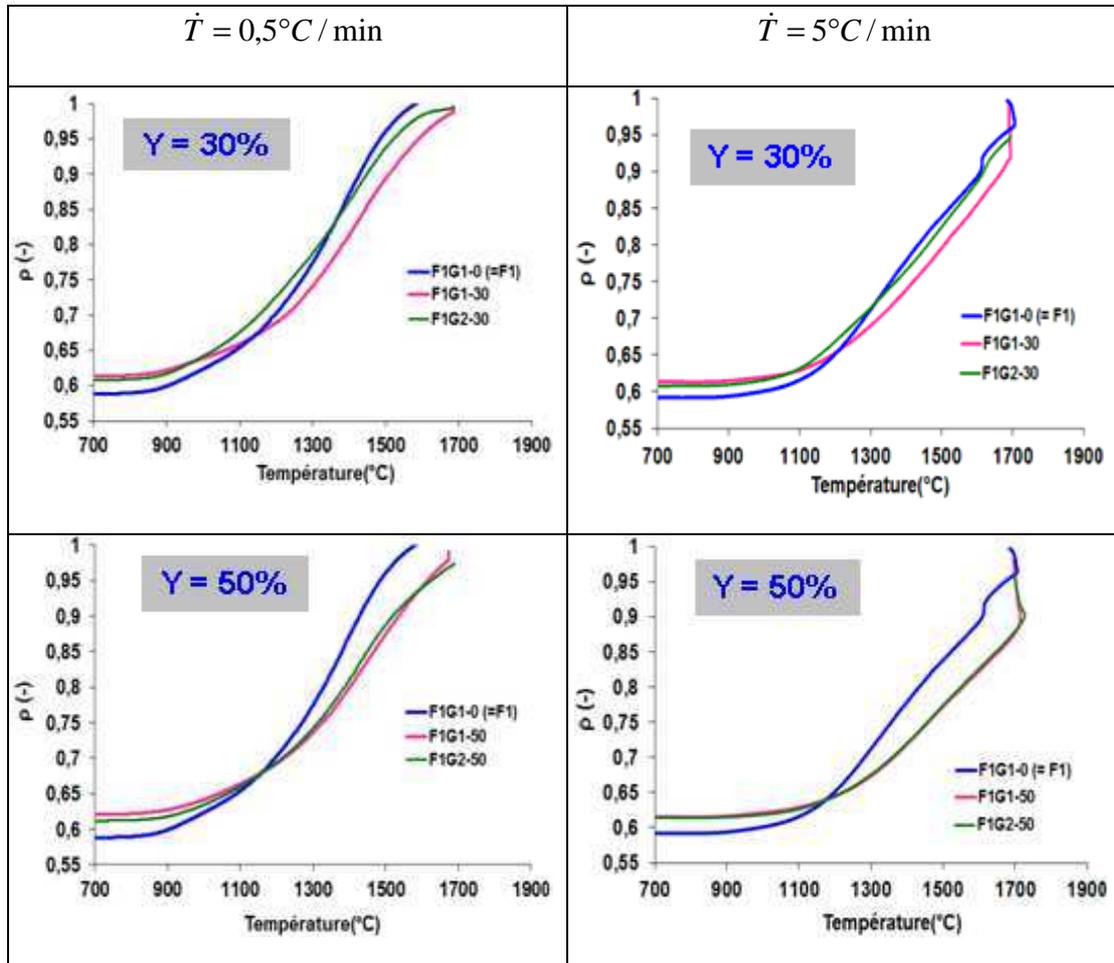


Figure 123 : évolution de la densité relative au cours du frittage pour les mélanges de poudres F1G1 et F1G2 à Y= 30 % et 50% de poudre GX (X=1,2), pour $\dot{T} = 0,5^\circ\text{C}/\text{min}$ et $\dot{T} = 5^\circ\text{C}/\text{min}$

Comme pour les courbes de densification (Figure 123), les courbes de vitesses de densification (Figure 124) se différencient plus pour Y = 30%. Pour cette fraction de poudre grossière, quelle que soit la vitesse de montée en température, la vitesse de densification de la poudre F1G2-30 est plus élevée que celle de la poudre F1G1-30 jusqu'à environ 1450°C à 0,5°C/min et jusqu'à environ 1600°C à 5°C/min. En début de densification à 0,5°C/min comme à 5°C/min, les courbes correspondantes aux deux mélanges présentent un épaulement/ralentissement de densification aux alentours de 900°C. L'écart entre les deux courbes de mélanges à 30% est le plus marqué entre environ 900°C et 1300°C pour les deux vitesses de montée en température. Les vitesses maximales de densification atteintes sont proches pour F1G1-30 et F1G2-30 quelle que soit la vitesse de montée en température. Cette vitesse maximale est atteinte à plus faible

température à 0,5°C/min (environ 1400°C) qu'à 5°C/min (environ 1600°C). En fin de densification les courbes des deux mélanges ne se différencient pas.

Pour une fraction de poudre grossière de 50%, nous retrouvons les mêmes tendances pour le positionnement relatif des courbes que pour le %G1/G2 = 30% mais les écarts entre les courbes sont moins marqués.

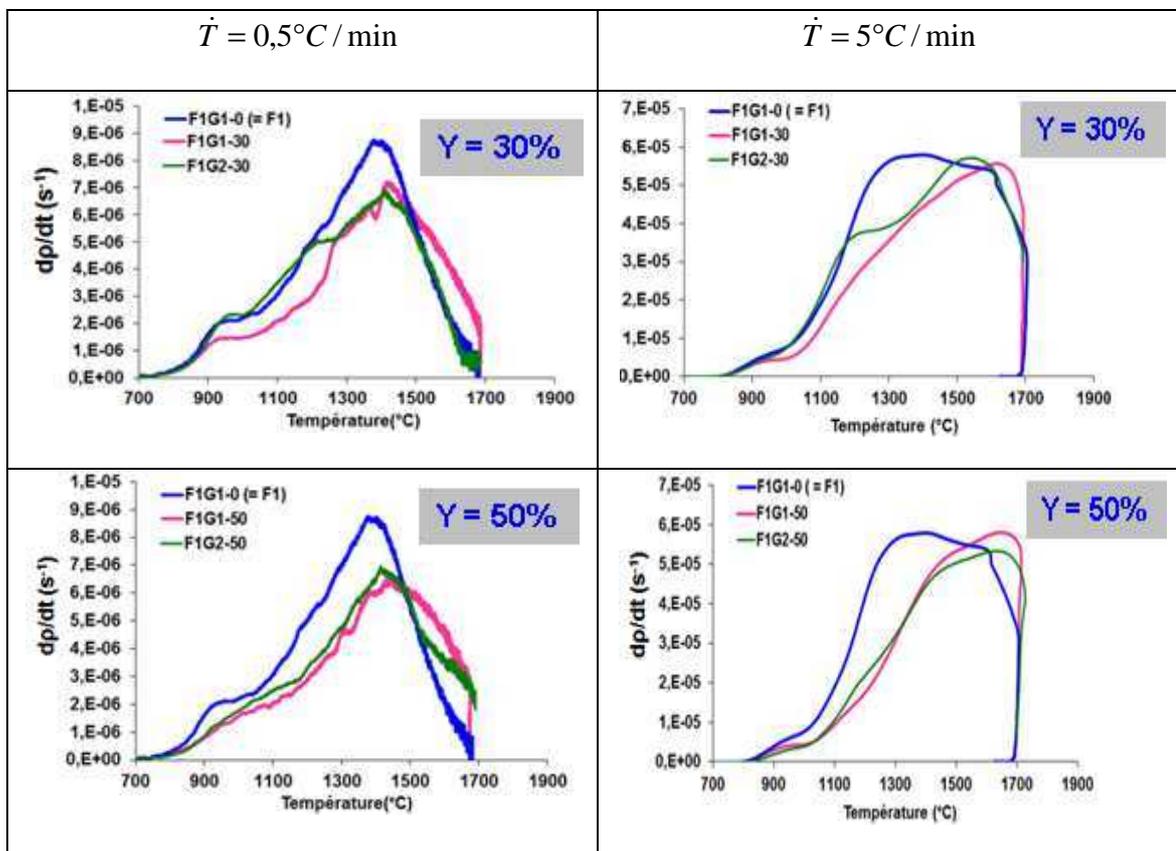


Figure 124 : évolution de la vitesse de densification en fonction de la température pour les mélanges de poudres F1G1 et F1G2 à $Y = 30\%$ et 50% de poudre GX ($X=1,2$), pour $\dot{T} = 0,5^\circ\text{C}/\text{min}$ et $\dot{T} = 5^\circ\text{C}/\text{min}$

Après les traitements réalisés au dilatomètre, les densités les plus élevées (Figure 125) sont obtenues pour les traitements avec la vitesse de montée en température la plus faible (0,5°C/min) pour les mélanges F1G1 comme pour les mélanges F1G2 (Figure 125). Pour une vitesse de montée en température donnée, les densités les plus élevées sont obtenues pour les mélanges F1G1-30. Les écarts ne sont pas significatifs à 0,5°C/min mais ils le sont à 5°C/min.

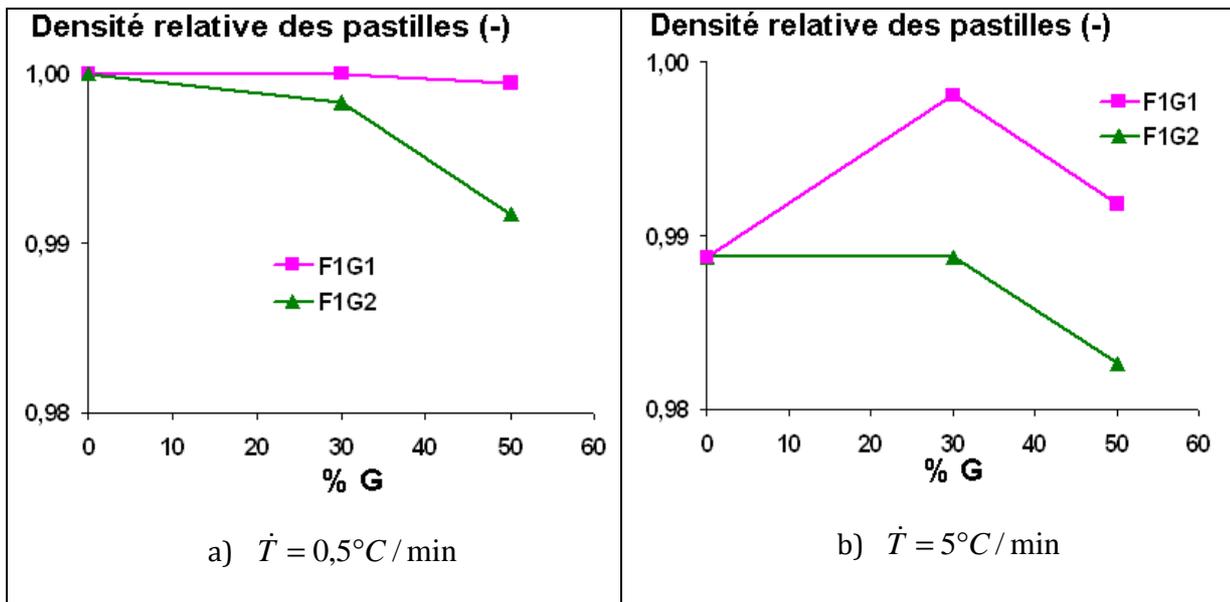


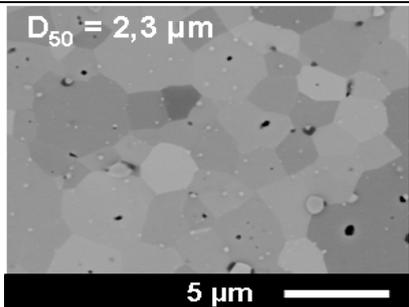
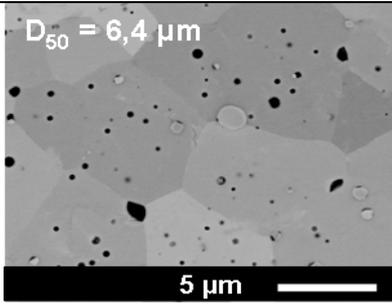
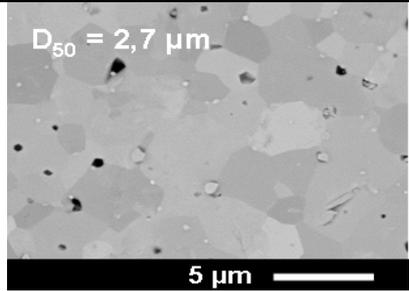
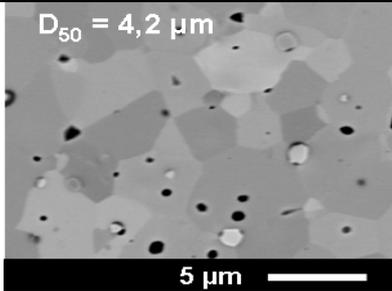
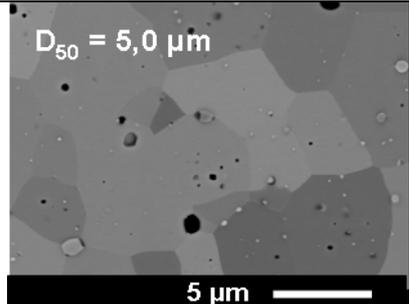
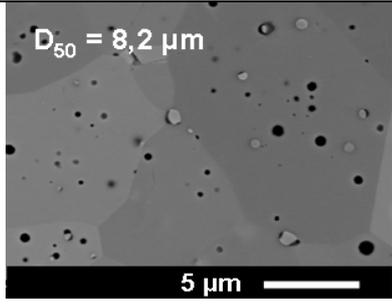
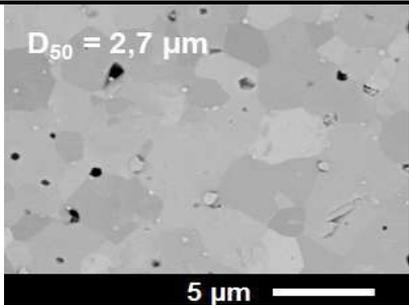
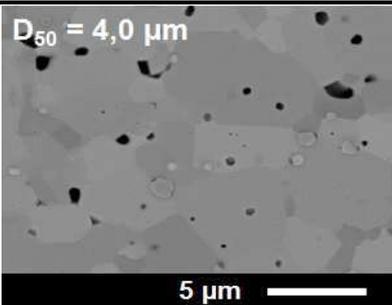
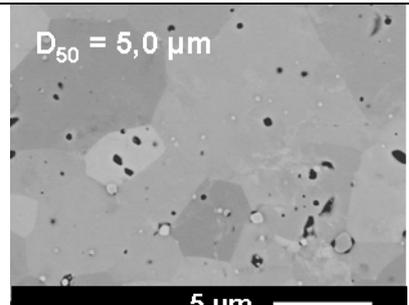
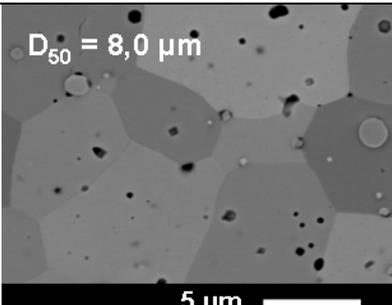
Figure 125 : évolution de la densité relative (incertitude de mesure $\pm 0,01$) des pastilles de mélanges de poudres en fonction du pourcentage massique Y de poudre G1 ou G2 pour les deux vitesses de montée en température étudiées

Ainsi, l'utilisation de la poudre G2, dont les particules sont majoritairement plus fines que celles de G1, conduit à des vitesses de densification plus élevées mais, en fin de frittage, les mélanges F1G2-Y ont des densités plus faibles. Cependant il faut garder à l'esprit que les densités mesurées en fin de frittage par immersion (méthode Archimède) pour les différents mélanges peuvent être perturbées par la pollution en tungstène.

5.3.2.3. Effet de la taille des particules de poudre grossière sur la taille de grains des microstructures

Après frittage, les microstructures fabriquées à partir des mélanges de poudres F1G1-Y et F1G2-Y sont comparées. Les photos MEB correspondantes à Y= 30 % et Y=50% sont comparées dans le Tableau 16.

Tableau 16: micrographies de frittés issus des mélanges de poudres F1, F1G1-30, F1G2-30, F1G1-50 et F1G2-50 après frittage à 1700°C/4H dans le dilatomètre

Mélange	$\dot{T} = 0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$	$\dot{T} = 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$
F1G1-0	 <p>$D_{50} = 2,3 \mu\text{m}$</p> <p>5 μm</p>	 <p>$D_{50} = 6,4 \mu\text{m}$</p> <p>5 μm</p>
F1G1-30	 <p>$D_{50} = 2,7 \mu\text{m}$</p> <p>5 μm</p>	 <p>$D_{50} = 4,2 \mu\text{m}$</p> <p>5 μm</p>
F1G2-30	 <p>$D_{50} = 5,0 \mu\text{m}$</p> <p>5 μm</p>	 <p>$D_{50} = 8,2 \mu\text{m}$</p> <p>5 μm</p>
F1G1-50	 <p>$D_{50} = 2,7 \mu\text{m}$</p> <p>5 μm</p>	 <p>$D_{50} = 4,0 \mu\text{m}$</p> <p>5 μm</p>
F1G2-50	 <p>$D_{50} = 5,0 \mu\text{m}$</p> <p>5 μm</p>	 <p>$D_{50} = 8,0 \mu\text{m}$</p> <p>5 μm</p>

Pour une vitesse de montée en température donnée, les mélanges F1G1 et F1G2, conduisent à des distributions de tailles de grains qui semblent ne pas dépendre de la fraction Y de G dans le mélange (Figure 126). Quelle que soit la vitesse de montée en température, l'ajout de poudre G2 à la poudre F1 conduit à une augmentation de la taille de grains ce qui n'est pas toujours lorsque la poudre G1 est ajoutée (faible grossissement uniquement pour 0,5°C/min).

Comme nous l'observons pour les mélanges F1G1, les tailles de grains les plus élevées sont obtenues pour la vitesse de montée en température la plus rapide : 5°C/min (Figure 126 et Figure 127) pour les mélanges F1G2-30.

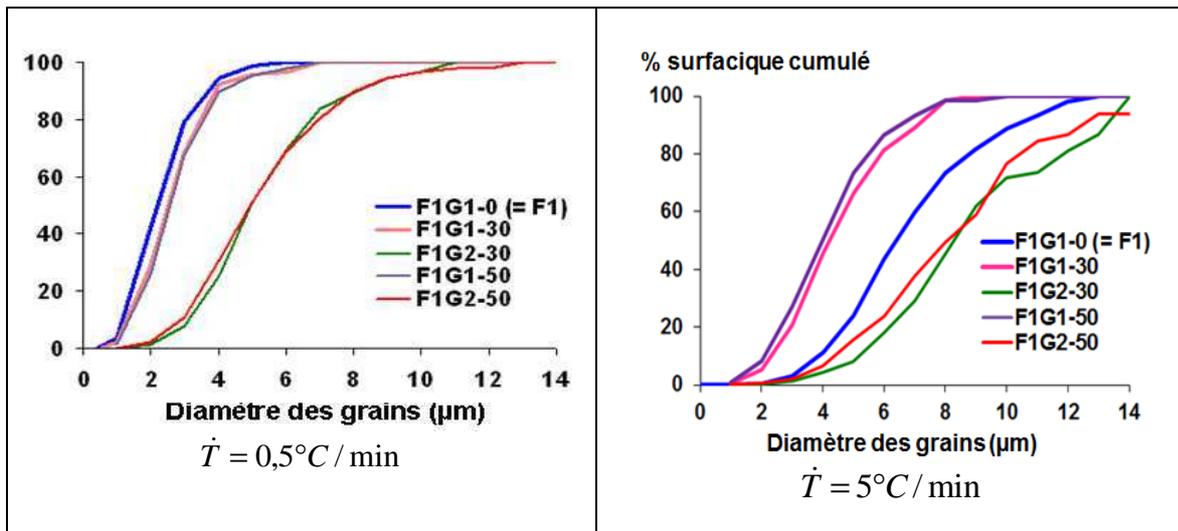


Figure 126 : distributions de tailles de grains des mélanges F1G1-Y et F1G2-Y pour Y= 30% et 50% pour les deux vitesses de montée en température

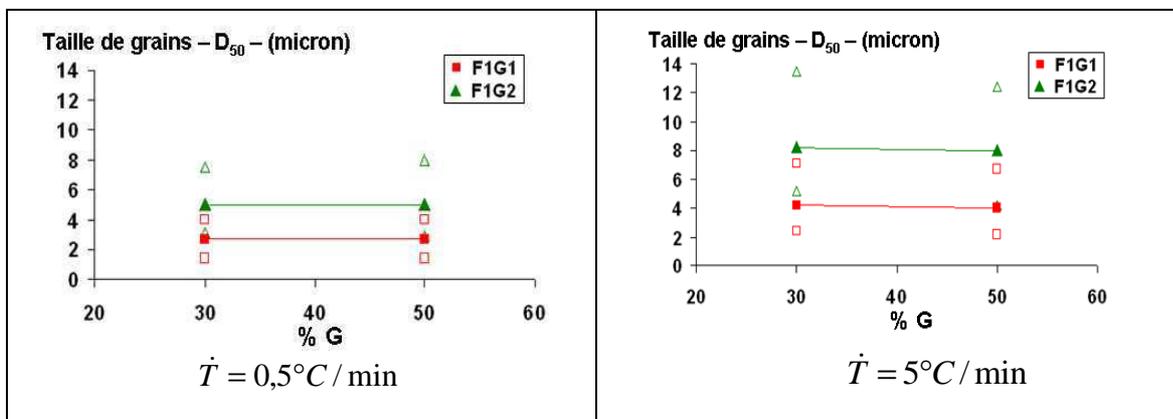


Figure 127 : comparaison des tailles de grains moyennes (D_{50}) des frittés F1G1-Y et F1G2-Y (Y = pourcentage de poudre grossière G1) pour les deux vitesses de montée en température étudiées. Les marques « creuses » correspondent aux D_{10} et D_{90} des distributions (Figure 126)

Ces résultats indiquent comme précédemment que les plus fines particules de la poudre seraient à l'origine du grossissement granulaire. Ces dernières étant plus nombreuses dans la poudre G2, le grossissement granulaire est davantage favorisé pour les mélanges F1G2 que pour les mélanges F1G1.

De plus, l'effet de la vitesse de montée en température est la même que celle observée précédemment (paragraphe III-1-3) : c'est pour la vitesse de montée en température la plus rapide que le grossissement granulaire est le plus marqué.

Pour les frittages effectués à 5°C/min dans le four de frittage, les densités des frittés obtenues sont également proches pour %G1/G2 = 30% (0,98 pour F1G1-30 et pour F1G2-30) ; pour %G1/G2 = 50%, l'écart de densité est plus élevé mais il reste dans le domaine d'incertitude de mesure (0,99 F1G1-50 et 0,98 pour F1G2-50).

Comme pour les pastilles des mélanges F1G1 frittées dans le four, les pastilles des mélanges F1G2 frittées dans le four ont une taille de grains plus élevée que celles des pastilles frittées dans le dilatomètre à 5°C/min (Figure 128). Que ce soit pour les mélanges F1G1 ou F1G2, les frittages effectués dans le four montrent aussi que c'est pour 30% de poudre grossière, que le grossissement granulaire est le plus élevé (10,7 µm pour F1G2-30 et 8,3 µm pour F1G1-30).

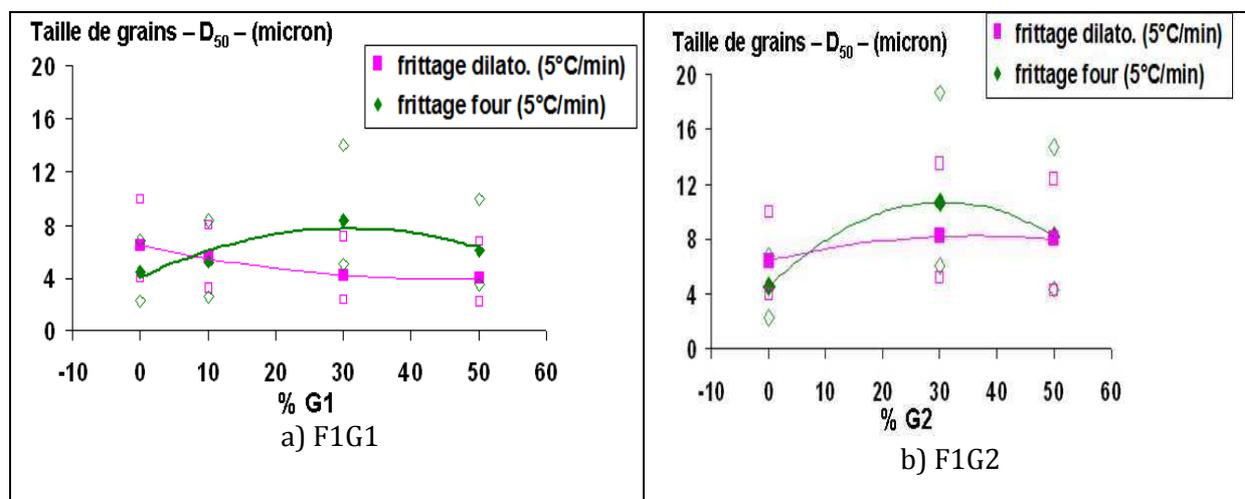


Figure 128 : comparaison des tailles de grains moyennes (D_{50}) des frittés F1G1 et F1G2 traités dans le dilatomètre et dans le four à 5°C/min. Les marques « creuses » correspondent aux D_{10} et D_{90} des distributions

5.3.2.4. Synthèse

L'utilisation d'une poudre grossière « plus fine » G2 dans les mélanges confirme le rôle des particules fines déjà observé dans l'étude des mélanges F1G1 (paragraphe III) en particulier sur le grossissement granulaire. **Ainsi, l'ajout de fines sous forme de la poudre G2 joue le même rôle que l'ajout de fines sous forme de F1. Donc même si la poudre F1 introduit de la pollution (issue du broyage à partir de billes en WC-Co), cela ne change pas les tendances fondamentales.**

La sensibilité à la vitesse de montée en température est également observée. La forme des particules de poudre (les particules de G2 sont de forme plus irrégulière que celle de G1) ne semble pas jouer de rôle.

Ainsi, pour une fraction de poudre grossière et pour une vitesse de montée en température donnée :

- la densification au cours du frittage est plus précoce (densité plus élevées jusqu'au palier de frittage) pour les mélanges F1G2 que pour les mélanges F1G1
- la densité finale après frittage est plus faible
- les tailles de grains sont plus élevées.

Pour les poudres d'UO₂ étudiées, quelle que soit la poudre grossière, il y a un optimum dans le rapport fines/grosses particules de poudres qui, d'après nos résultats, serait compris entre 0 et 30% pour favoriser le grossissement granulaire.

5.3.3 Effet de la surface spécifique des poudres

Pour déterminer un éventuel effet de la surface sur la densification et la microstructure nous avons utilisés :

- des poudres différentes : ce sont les mélanges de poudres modèles fabriqués (F1G1 et F1G2) qui ont des valeurs de surfaces spécifiques allant de 1 m²/g (poudre modèle G1) à 5,1 m²/g (poudre modèle F1)
- des poudres de même origine F1, F2 et F3: il s'agit de poudres fabriquées par broyage, à des temps croissants, de la poudre initiale P_i (cf. Paragraphe 5.1.2) :
 - F1 correspond à la poudre P_i broyée **20 min** dans un broyeur planétaire avec des billes de carbure cémenté (WC-Co) (cf. Paragraphe 5.1.3.1)
 - F2 correspond à la poudre P_i broyée **40 min** dans les mêmes conditions que F1
 - F3 correspond à la poudre P_i broyée **60 min** dans les mêmes conditions que F1

Le suivi de la densification, réalisé par dilatométrie, est effectué suivant le cycle de frittage reporté sur la Figure 106.

5.3.3.1. Mélanges de poudres F1G1 et F1G2 ($1 \leq S_{\text{BET}} \text{ (m}^2/\text{g)} \leq 5,1 \text{ m}^2/\text{g}$)

5.3.3.1.1. Effet de la surface spécifique des poudres sur la densification

Ce sont les mélanges de poudres F1G1-X (où Y = 0 à 100%) et F1G2-Y (où Y = 30% et 50%) qui sont utilisés. La contrainte de compaction des comprimés est de 450 MPa et les densités des comprimés obtenus indiquent que la densité des comprimés diminue globalement quand la surface spécifique des poudres augmente (de 1 m²/g à 5,1 m²/g) (**Figure 129**).

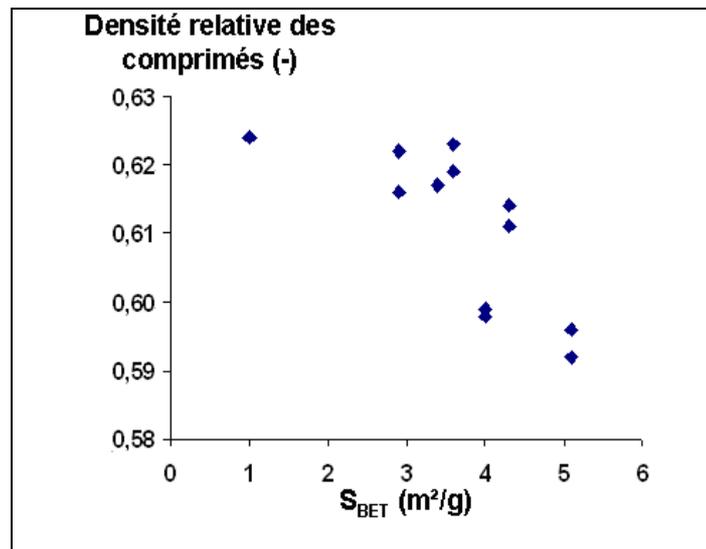


Figure 129 : évolution de la densité relative des comprimés pour les poudres de surface spécifique comprise entre 1 et 5,1 m²/g (contrainte de compaction égale à 450 MPa)

Le positionnement relatif des courbes de la **Figure 130** montre qu'en début de densification (de 700°C à 1100°C à 0,5°C/min et de 700°C à 1200°C à 5°C/min) il n'y pas d'effet de la surface spécifique des poudres à 0,5°C/min comme à 5°C/min.

Pour la vitesse de montée en température la plus faible (0,5°C/min), on peut voir qu'à partir d'environ 1350°C : plus la surface spécifique de la poudre est élevée et plus la densité atteinte est élevée pour une température donnée. Pour la poudre F1G1-70 pour laquelle la surface spécifique n'a pas été mesurée, le positionnement de sa courbe de densification suggère que sa surface spécifique doit être inférieure à 2,9 m²/g. La surface spécifique attendue pour cette poudre est effectivement de 2,2 m²/g.

A 5°C/min, durant tout le cycle de frittage, le positionnement des courbes ne permet pas de déduire d'effet de la surface spécifique sur la densification des poudres.

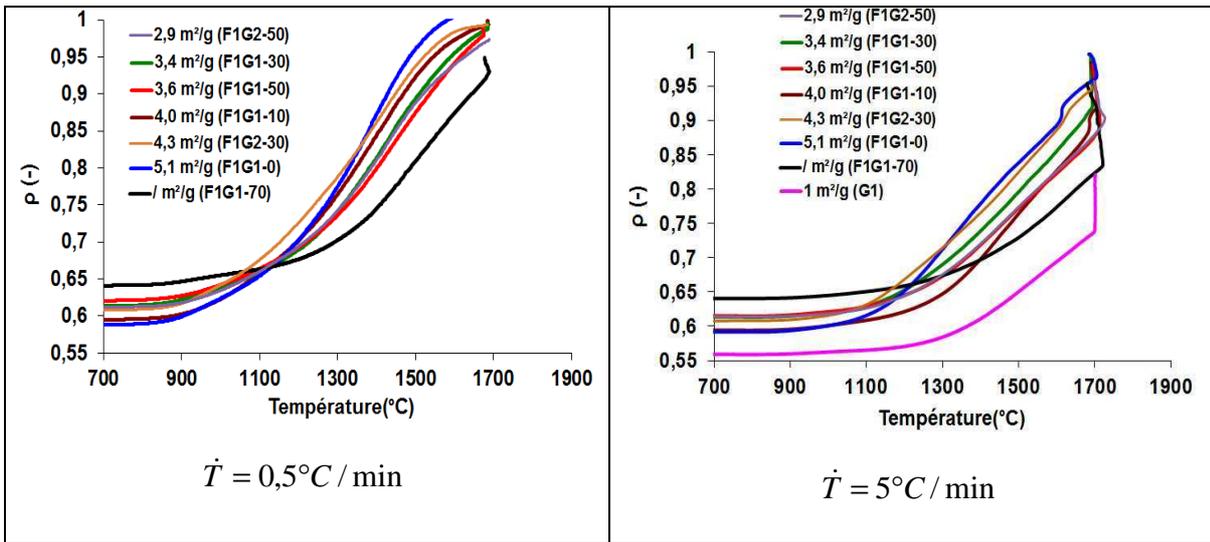


Figure 130 : évolution de la densité relative en fonction de la température pour les poudres dont la surface spécifique S_{BET} est comprise entre 1 et 5,1 m^2/g

L'évolution des courbes de vitesse de densification des poudres (**Figure 131**) ne met pas non plus en évidence de corrélation avec la surface spécifique pour les valeurs étudiées (entre 1 m^2/g et 5,1 m^2/g).

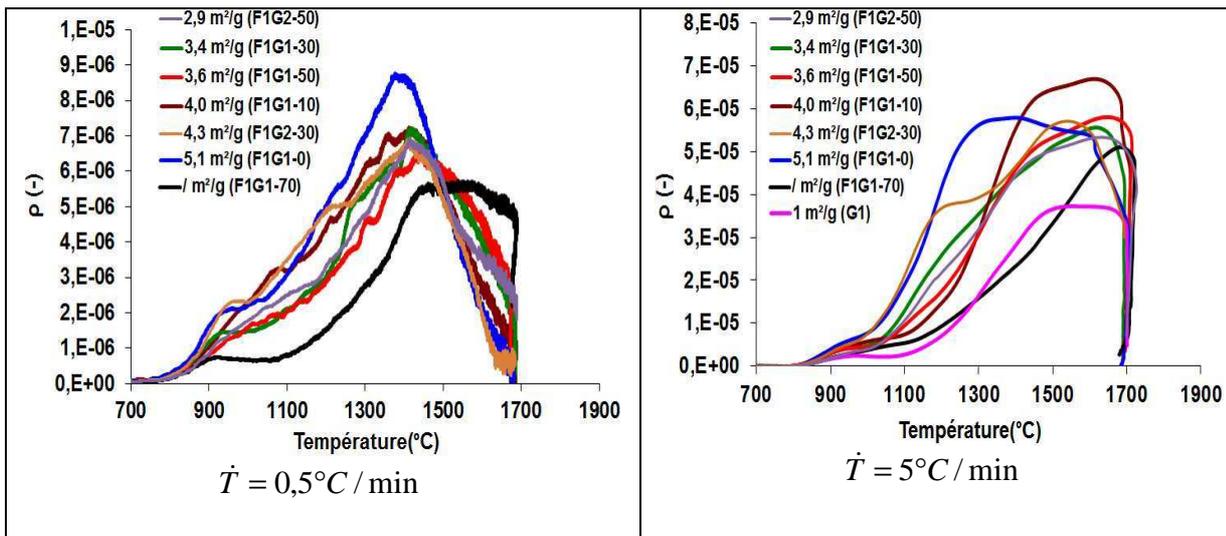


Figure 131 : évolution de la vitesse de densification en fonction de la température pour les poudres dont $1,0 \leq S_{BET} (m^2/g) \leq 5,1 m^2/g$ (contrainte de compaction égale à 450 MPa)

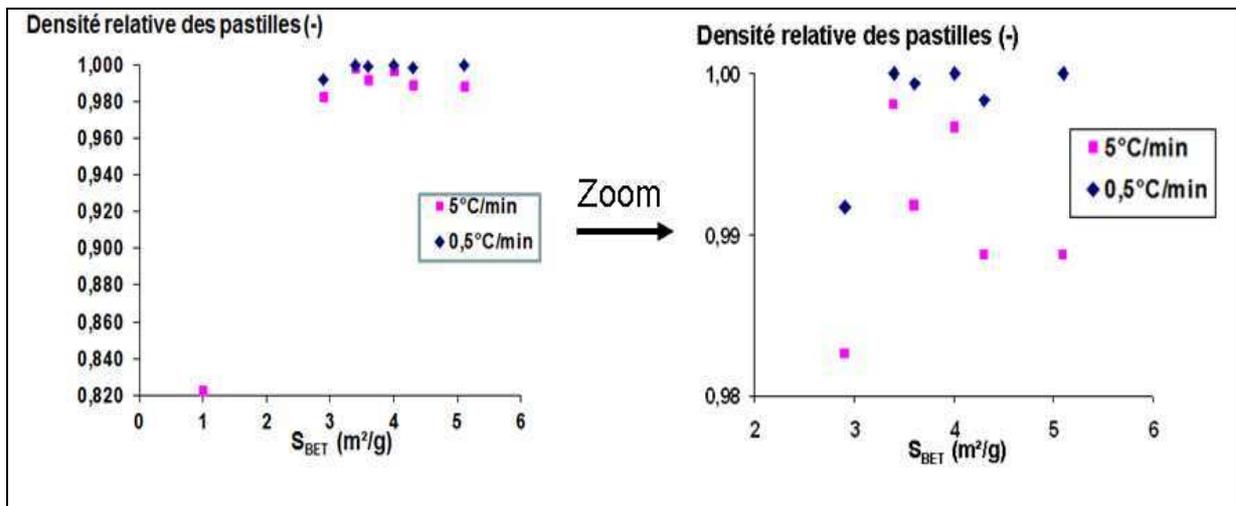


Figure 132 : densité relative des pastilles pour les poudres dont $1,0 \leq S_{BET} (m^2/g) \leq 5,1 m^2/g$ pour les 2 vitesses de montée en température

Pour ce qui est des densités mesurées après frittage pour les deux vitesses de montée en température, les densités les plus élevées sont, comme attendu, obtenues pour la vitesse de montée en température la plus lente (**Figure 132**). En dessous de 3 m^2/g , la densité des pastilles issues des poudres après traitement à 5°C/min est inférieure à 0,99 : c'est le cas ici de la poudre G1 ($S_{BET} = 1 m^2/g$; $d = 0,82$) – et de la poudre F1G2-50 (2,9 m^2/g) – 0,98 –.

De manière générale, lorsque tous les mélanges de poudres sont pris en compte indépendamment de leur origine (F1G1 et F1G2), il n'y a pas de corrélation entre la surface spécifique des poudres et leur densification.

5.3.3.1.2. Effet de la surface spécifique des poudres sur la taille de grains des frittés

En utilisant tous les mélanges de poudres conduisant à l'obtention de frittés de la densité supérieure à 98%, la plage de surface spécifique étudiée va de 2,9 m^2/g (F1G2-50) à 6,9 m^2/g (F3). La dispersion des points de la Figure 133 montre qu'aucune corrélation directe de la taille de grains avec la surface spécifiques des poudres de départ n'est mise en évidence.

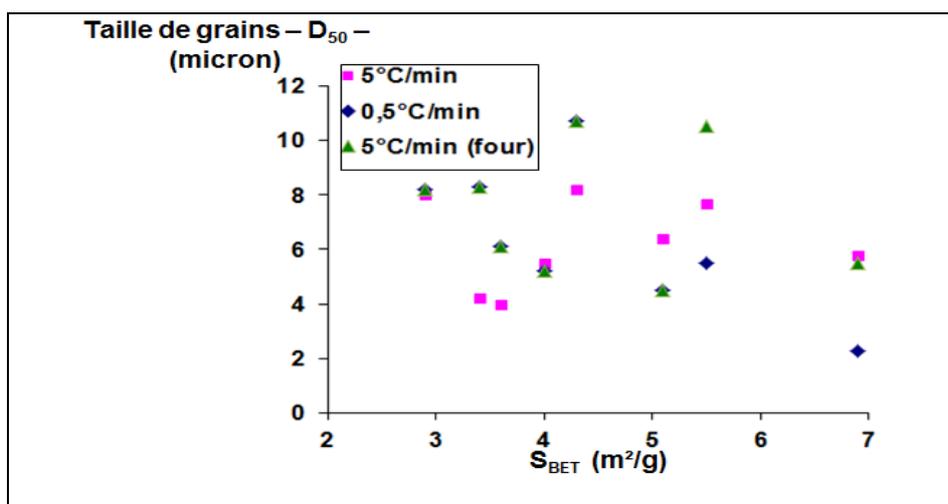


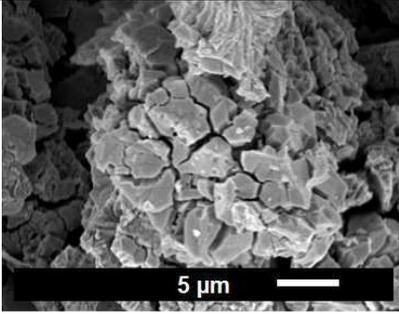
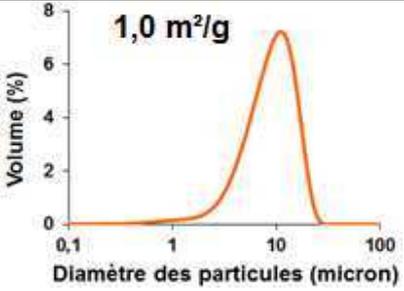
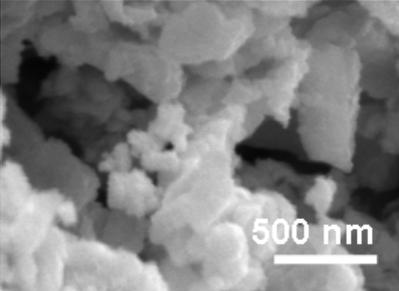
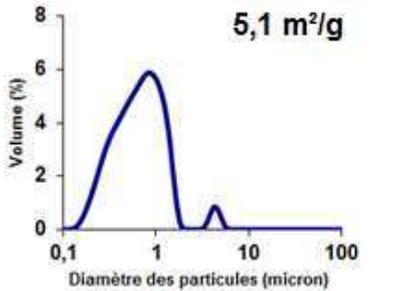
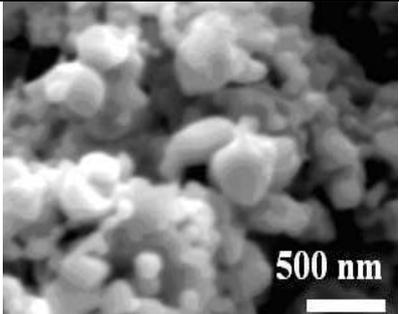
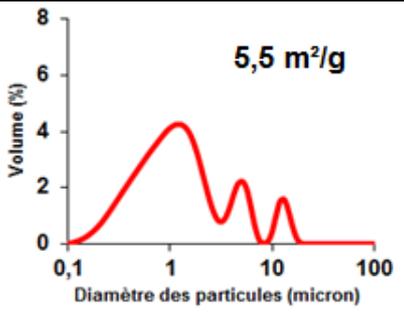
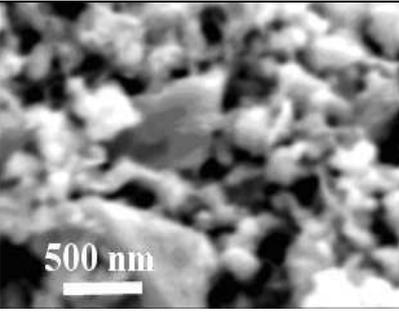
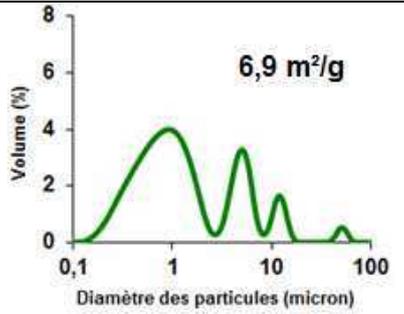
Figure 133 : taille de grains en fonction de la surface spécifique de poudre pour l'ensemble des échantillons de densité finale supérieure à 98% réalisés avec des poudres et mélanges $2,9 \leq S_{BET} (m^2/g) \leq 6,9 m^2/g$

5.3.3.2. Poudres de même origine : F1, F2 et F3 ($5,1 \leq S_{BET}(m^2/g) \leq 6,9 m^2/g$)

5.3.3.2.1. Caractéristiques des poudres F1, F2 et F3

Les caractéristiques de ces trois poudres sont synthétisées dans le Tableau 17. Les photos MEB des poudres F1, F2 et F3 montrent que les particules de ces poudres ont une taille comprise entre 100 nm et 1 μ m mais elles ne permettent pas de voir que l'augmentation du temps de broyage diminue la taille des particules de poudre.

Tableau 17 : caractéristiques des poudres P_i, F1, F2 et F3

Poudre	Procédé de fabrication	MEB	Granulométries lasers/S _{BET}
P _i	0		
F1	P _i + 20min de broyage (billes WC-Co)		
F2	P _i + 40min de broyage (billes WC-Co)		
F3	P _i + 60min de broyage (billes WC-Co)		

Les distributions granulométriques (laser) des poudres F1, F2 et F3 montrent que plus les poudres sont broyées longtemps, plus leurs granulométries présentent des agglomérats : ce sont bien des agglomérats, comme le montre la comparaison de ces valeurs aux particules observées sur les photos MEB. Les conditions de mesure du granulomètre laser en milieu liquide et la finesse des particules des trois poudres conduisent à une agglomération lors de la mesure (cf. Paragraphe 5.1).

En revanche les mesures de surface spécifique montrent bien que plus le temps de broyage augmente plus la surface spécifique obtenue augmente (Figure 134) et donc plus les particules sont fines. Les valeurs de tailles de cristallites déduites des mesures de surface spécifique sont cohérentes avec les valeurs de taille de cristallites des photos MEB (Tableau 18).

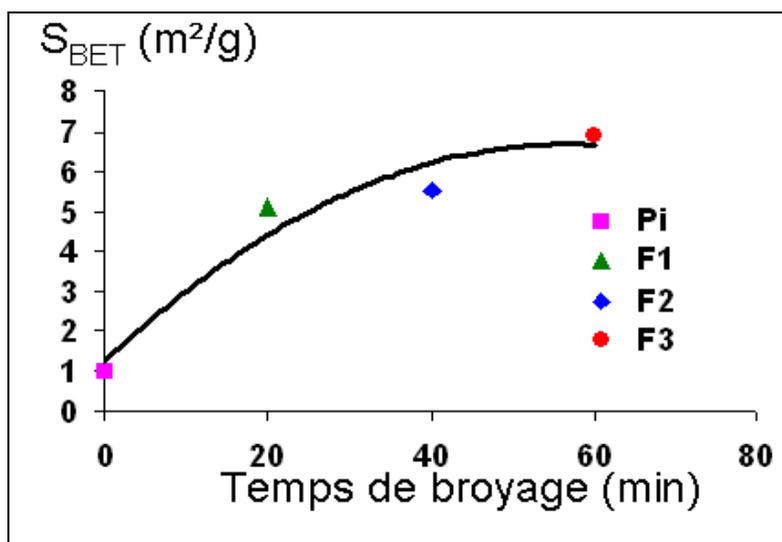


Figure 134 : évolution de la surface spécifique des poudres en fonction du temps de broyage de la poudre P_i

Tableau 18 : tailles caractéristiques des poudres P_i (U₃O₈), F1(U₃O₈), F2(U₃O₈) et F3(U₃O₈) déduites des mesures par granulométrie laser, des mesures de surface spécifique et des micrographies MEB

Poudres	D ₅₀ (granulo.) (μm)	S_{BET} (m^2/g)	Φ (BET) (μm)	$\Phi_{cristallites}$ (MEB) (μm)
P _i	14	1,0	0,72	2-3
F1	0,8	5,1	0,14	0,1 à 1
F2	1,1	5,5	0,13	0,1 à 1
F3	1	6,9	0,10	0,1 à 1

Comme les autres poudres étudiées, les poudres F1, F2 et F3 sont comprimées à 450 MPa avant d'être frittées pour deux vitesses de montée en température (0,5°C/min et 5°C/min). Les densités relatives des comprimés F1 (5,1 m²/g) sont plus élevées que celles des comprimés F2 (5,5 m²/g) et F3 (6,9 m²/g) - **Figure 135** -. Toutefois, les écarts sont faibles et proches de l'incertitude de mesure.

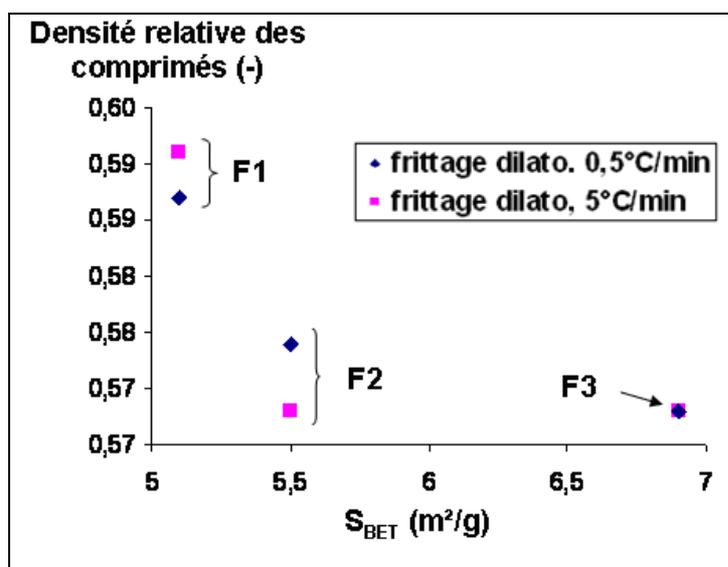


Figure 135 : évolution de la densité relative des comprimés (séries de comprimés fabriqués pour chaque traitement de frittage effectués) en fonction de la surface spécifique (*contrainte de compaction égale à 450 MPa*)

5.3.3.2.2. Effet de la surface spécifique des poudres F1, F2 et F3 sur la densification

Comme pour les mélanges de poudres étudiés, c'est à 0,5°C/min que les densités les plus élevées sont atteintes et ce, peu après, voire dès le début du palier de frittage à 1700°C (Figure 136). A 5°C/min, les comprimés continuent de se densifier durant le palier de frittage.

A 0,5°C/min, le comprimé F1, qui a une densité initiale plus élevée que les comprimés F2 et F3, atteint sa valeur de densité maximale pour une température plus élevée (environ 1600°C au lieu de 1500°C pour les autres comprimés). Les comprimés F2 et F3, qui ont des valeurs de densités initiales comparables, ont des courbes de densification proches même si entre 1000°C et 1350°C les densités atteintes par la poudre F2 sont légèrement plus élevées.

A 5°C/min, les densités initiales des comprimés F1, F2 et F3 sont différentes mais à partir de 1500°C les courbes de densification des trois poudres sont proches.

Le positionnement des courbes de densification de la Figure 136 ne permet pas de définir un effet direct de la surface spécifique des poudres sur les courbes de densification aussi bien à 0,5°C/min qu'à 5°C/min.

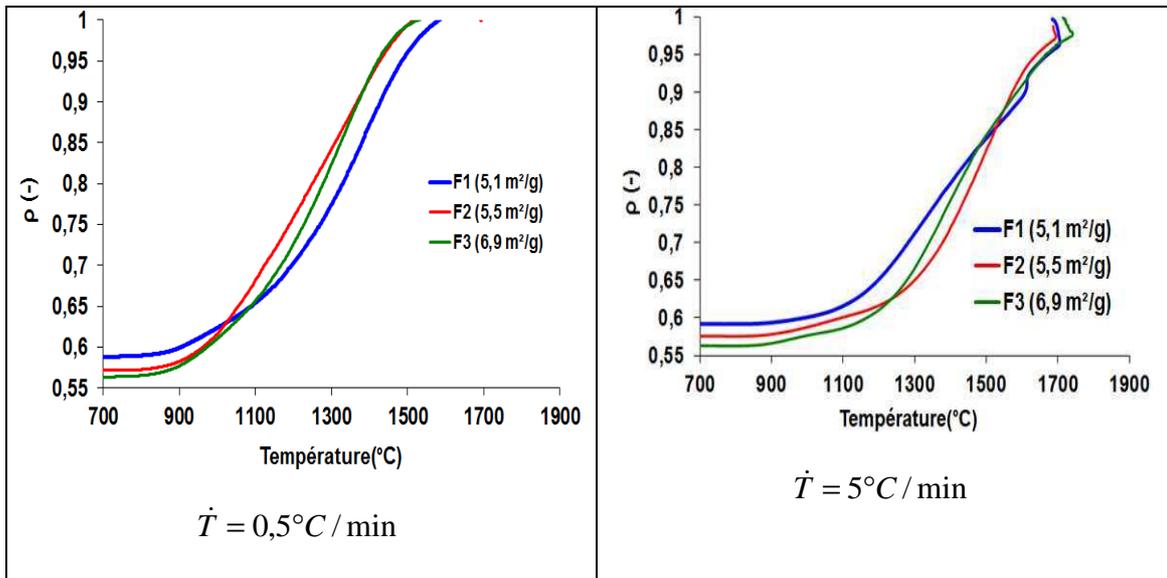


Figure 136 : évolution de la densité relative pendant le frittage en fonction de la température pour les poudres F1, F2 et F3 à \dot{T} égale à $0,5^\circ\text{C}/\text{min}$ et $5^\circ\text{C}/\text{min}$

Les courbes de vitesse de densification (Figure 137) en début de frittage suivent le même agencement à $0,5^\circ\text{C}/\text{min}$ (entre 700°C et 900°C) et à $5^\circ\text{C}/\text{min}$ (entre 800°C et 1050°C) : les courbes sont décalées en température. Pour les deux vitesses de montée en température, les courbes présentent les épaulements déjà observés précédemment entre 900°C et 1100°C (sauf pour F2 à $0,5^\circ\text{C}/\text{min}$).

A une vitesse de montée en température de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, c'est la poudre F2 qui présente la vitesse maximale la plus importante tandis qu'à $0,5^\circ\text{C}/\text{min}$, c'est la poudre F3.

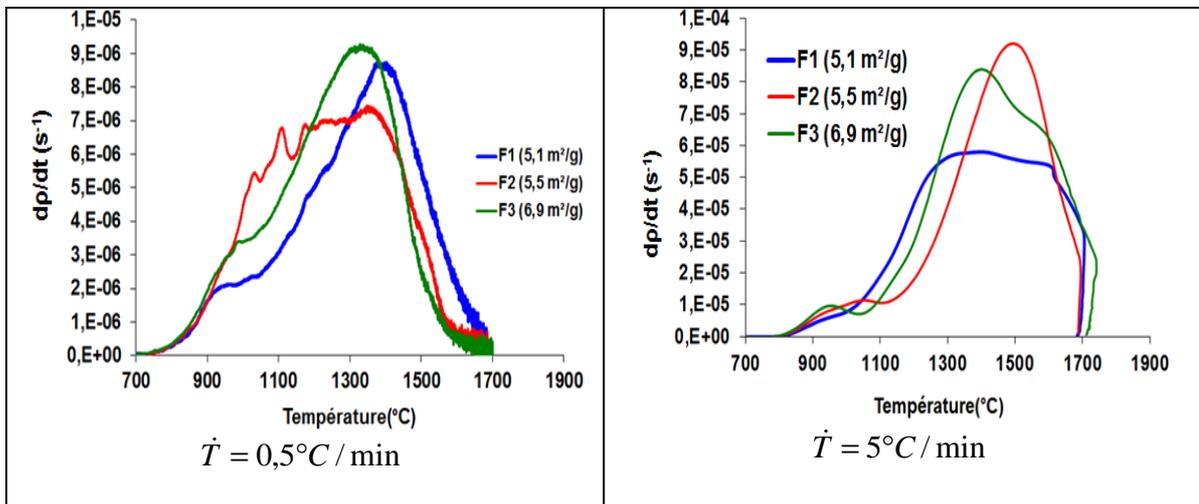


Figure 137 : évolution de la vitesse de densification en fonction de la température pour les poudres F1, F2 et F3 à \dot{T} égale à $0,5^\circ\text{C}/\text{min}$ et $5^\circ\text{C}/\text{min}$

En résumé, la comparaison de la densification en cours de frittage des poudres très fines à 0,5°C/min et à 5°C/min ne permet de dégager de relation directe avec la surface spécifique des poudres qu'au début du cycle de frittage : à 0,5°C/min (entre 700°C et 900°C) et à 5°C/min (entre 800°C et 1050°C). A la fin du frittage, la densité des pastilles est mesurée (Figure 138). Comme précédemment, les densités les plus élevées sont obtenues pour les frittages réalisés à 0,5°C/min, et il y a une tendance à l'augmentation de la densité des frittés issus des poudres fines lorsque la surface spécifique augmente (de 5,1 m²/g à 6,9 m²/g). Mais la pollution provenant des billes de broyage étant d'autant plus importante que le temps de broyage est long, sa contribution à la masse volumique des pastilles sera fonction de la durée de broyage. Il est donc impossible de conclure quant à la faible variation de densité observée.

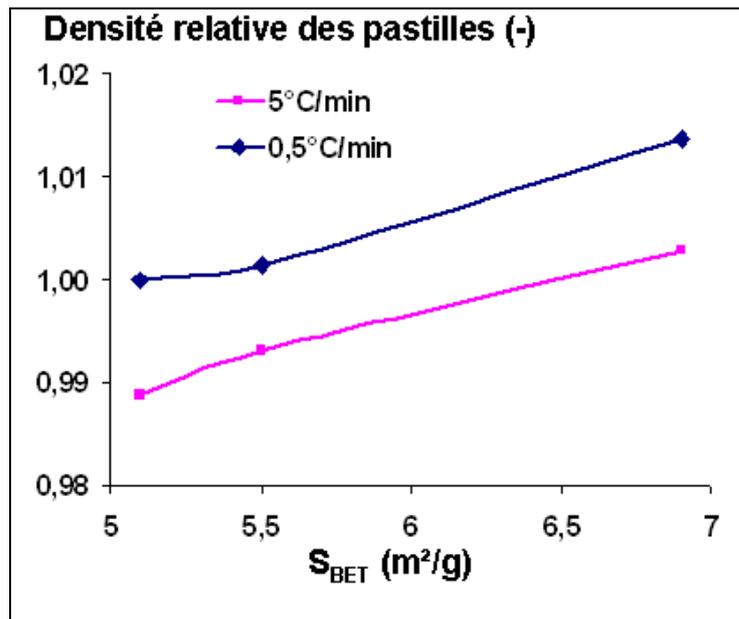
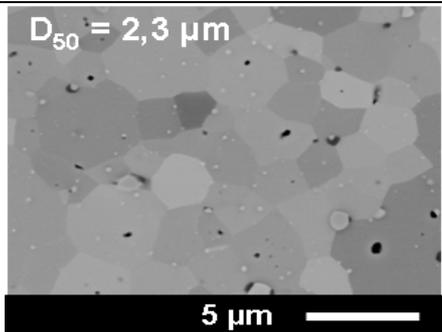
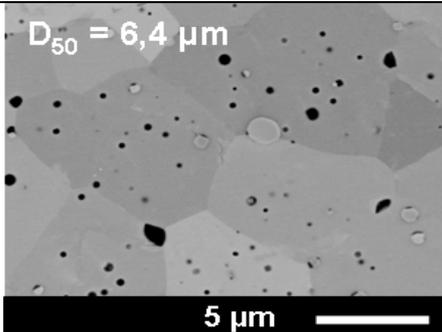
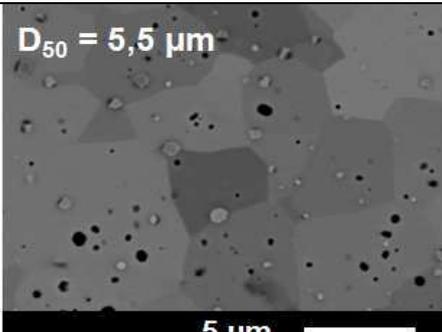
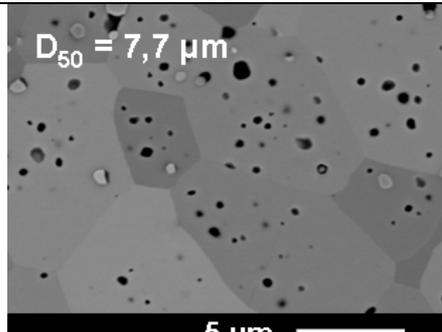
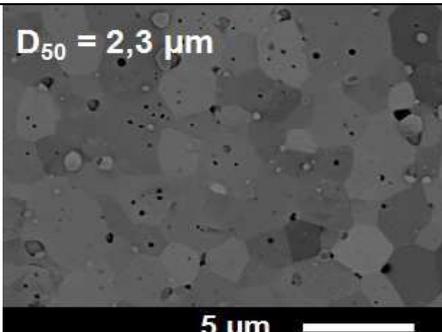
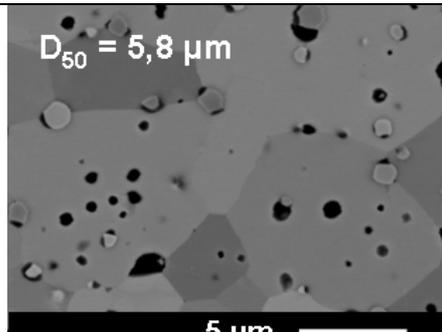


Figure 138 : évolution de la densité relative des pastilles en fonction de la surface spécifique et de la vitesse de montée en température de frittage (Contrainte de compaction égale à 450 MPa)

5.3.3.2.3. Effet de la surface spécifique des poudres F1, F2 et F3 sur la taille de grains des frittés

Pour les poudres très fines dont la surface spécifique est comprise entre 5,1 et 6,9 m²/g, les photos MEB des pastilles obtenues après frittage sont reportées dans le **Tableau 19**. Comme pour toutes les poudres d'UO₂ étudiés - F1G1-X (où Y = 0 à 100%) et F1G2-Y (où Y = 30% et 50%) -, c'est pour la vitesse de montée en température la plus rapide que les tailles de grains les plus élevées sont obtenues pour les poudres F2 et F3 (**Figure 139** et **Figure 140**).

Tableau 19 : photos des microstructures issues des mélanges de poudres F1, F2 et F3 ($5,1 \leq S_{BET} \leq 6,9 \text{ m}^2/\text{g}$)

Poudres	$\dot{T} = 0,5^\circ\text{C}/\text{min}$	$\dot{T} = 5^\circ\text{C}/\text{min}$
F1 ($5,1 \text{ m}^2/\text{g}$)	 <p>$D_{50} = 2,3 \mu\text{m}$</p> <p>5 μm</p>	 <p>$D_{50} = 6,4 \mu\text{m}$</p> <p>5 μm</p>
F2 ($5,5 \text{ m}^2/\text{g}$)	 <p>$D_{50} = 5,5 \mu\text{m}$</p> <p>5 μm</p>	 <p>$D_{50} = 7,7 \mu\text{m}$</p> <p>5 μm</p>
F3 ($6,9 \text{ m}^2/\text{g}$)	 <p>$D_{50} = 2,3 \mu\text{m}$</p> <p>5 μm</p>	 <p>$D_{50} = 5,8 \mu\text{m}$</p> <p>5 μm</p>

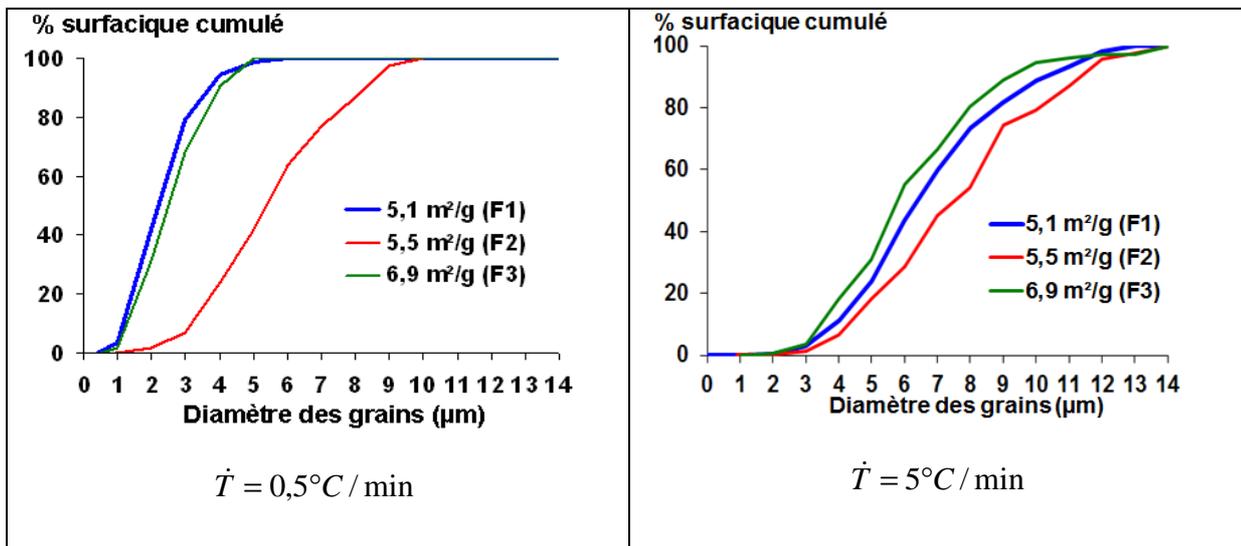


Figure 139 : distributions en taille de grains des poudres F1, F2 et F3
 $(5,1 \leq S_{\text{BET}} (\text{m}^2/\text{g}) \leq 6,9 \text{ m}^2/\text{g})$

Pour les deux vitesses de chauffage ($0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ et à $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$), les tailles de grains les plus élevées sont obtenues pour les poudres dont la surface spécifique est égale à $5,5 \text{ m}^2/\text{g}$ (F2), mais les valeurs de tailles de grains des poudres dont les surfaces spécifiques sont de $5,1 \text{ m}^2/\text{g}$ et $6,9 \text{ m}^2/\text{g}$ restent proches.

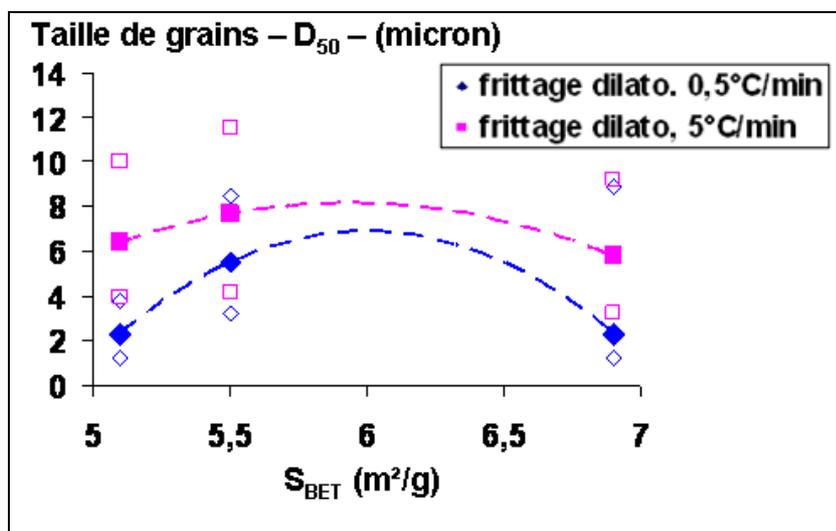


Figure 140 : évolution de la taille de grains en fonction de la surface spécifique des pastilles issues des poudres F1, F2 et F3 ($5,1 \leq S_{\text{BET}} (\text{m}^2/\text{g}) \leq 6,9 \text{ m}^2/\text{g}$) frittées dans le dilatomètre pour 2 vitesses de montée en température. Les marques « creuses » correspondent aux D_{10} et D_{90} des distributions (Figure 139)

Donc même pour des poudres constituées en majorité de fines particules (de 100nm à 140nm), il existe certainement une fraction à partir de laquelle la taille de grains des pastilles issues des poudres est maximale. Dans notre cas, les tailles de grains les plus élevées sont obtenues à partir de la poudre ayant une surface spécifique de 5,5 m²/g aussi bien pour les traitements effectués dans le dilatomètre à 0,5°C/min et 5°C/min (**Figure 140**) que pour les traitements effectués dans le four à 5°C/min (**Figure 141**). Il semble exister un optimum en termes de surface spécifique pour obtenir une taille de grains maximale.

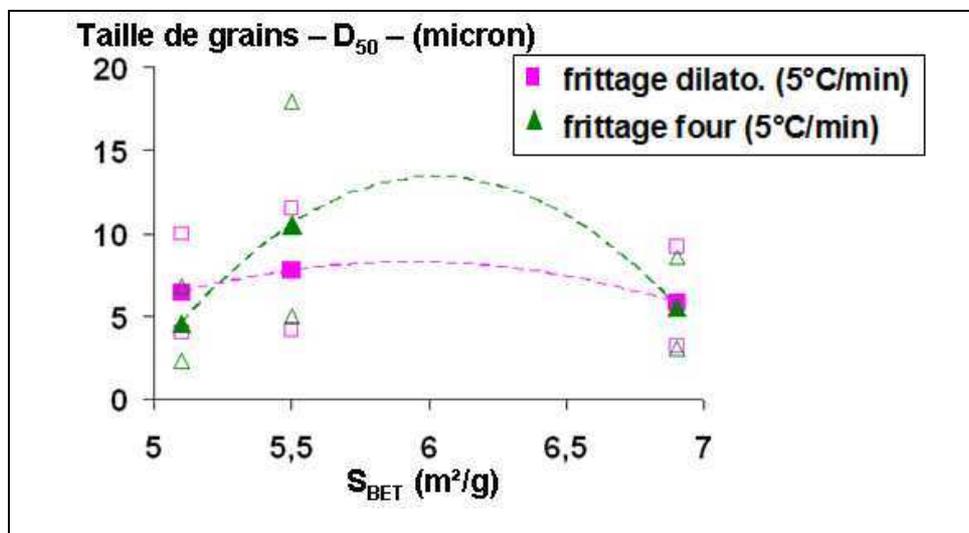


Figure 141 : évolution de la taille de grains moyenne (D₅₀) des frittés en fonction de la surface spécifique des poudres F1, F2 et F3 ($5,1 \leq S_{BET} \text{ (m}^2/\text{g)} \leq 6,9 \text{ m}^2/\text{g}$) frittées à 5°C/min dans le four et dans le dilatomètre. Les marques « creuses » correspondent aux D₁₀ et D₉₀ des distributions

5.3.3.3. Synthèse

Le paramètre surface spécifique pris seul, sans tenir compte des autres caractéristiques poudres (origine, rapport fines/grosses particules), ne permet d'interpréter ni la densification en cours de frittage, ni la densité finale, ni a fortiori les tailles de grains obtenues après frittage. Pour les poudres de même origine F1, F2 et F3 (fabriquées à partir de broyage à des temps croissants de la poudre initiale P_i – paragraphe I-2 –), il semble qu'il existe un optimum de la valeur de surface spécifique pour lequel le grossissement granulaire est maximal.

5.4. Bilan de l'étude sur matériaux d'UO₂ « modèles »

La fabrication de poudres d'UO₂ dont les caractéristiques sont maîtrisées et reproductibles permet « d'isoler » les paramètres clés pour étudier leurs effets sur le comportement au frittage des poudres et sur les caractéristiques des microstructures obtenues.

Pour maîtriser le rapport fines/grosses particules de poudre, nous avons défini des procédés de fabrication d'une poudre modèle fine F1 qui contient une majorité de particules dont la taille est comprise 0,1 et 2 μm et de deux poudres modèles grossières G1 et G2 dont les tailles de particules vont de 0,1 à 7 μm. Ce qui différencie ces deux poudres grossières c'est que la poudre G2 contient plus de particules comprises entre 0,1 et 2 μm (70% au lieu de 35%) que la poudre G1. La fabrication de la poudre modèle F1 fait intervenir un broyage avec des billes de broyage en carbure de tungstène qui a conduit à une pollution des poudres fabriquées. Cela se traduit sur les microstructures obtenues à partir de F1 par des impuretés arrondies qui sont

majoritairement situées en position intergranulaire. Ces impuretés peuvent influencer sur les densités des frittés.

Lorsque la fraction de poudres grossière augmente:

- la surface spécifique des mélanges de poudre diminue
- la densité des comprimés augmente (contrainte de compaction égale à 450 MPa) car la distribution granulométrique du mélange est plus favorable et dans notre cas les petites particules s'insèrent entre les grosses
- le comportement à la densification est fonction de la vitesse de montée en température : c'est à 0,5°C/min que l'effet de la fraction de G1 est le plus marqué: plus il augmente, plus le début et la fin de la densification sont retardés en température. Les courbes de vitesses de densification présentent des épaulements/ralentissement de densification aux environs de 900°C traduisant sans doute une coalescence des fines particules à l'intérieur des comprimés
- les densités les plus élevées sont obtenues après les traitements réalisés avec la vitesse de montée en température la plus lente (0,5°C/min)
- au-delà de 30% à 50% de poudre grossière, la densité des pastilles diminue,
- les tailles de grains les plus élevées sont obtenues pour la vitesse de montée en température la plus rapide (5°C/min) pour les mélanges dont la fraction de G1 est comprise entre 0% et 30%
- il y a une tendance à l'augmentation de la taille de grains et de la porosité intragranulaire lorsque la densité des frittés diminue. Ce résultat est attendu car le grossissement granulaire peut être lié à deux phénomènes : soit l'arrangement initial des particules des comprimés contient « peu » de pores inter-particules susceptibles de freiner les joints de grains dans leur migration lors du grossissement granulaire , soit la mobilité des pores est plus élevée que celle des joints de grains (sachant que c'est l'élément dont la mobilité est la plus faible qui contrôle le mouvement) (voir Chapitre 1), les pores se détachent des joints de grains et passent en intragranulaire. Il est alors difficile de les résorber par la suite et conduisent à une diminution de la densité frittée. Même si aucune quantification de la porosité n'a été réalisée, il semble que ce soit ce dernier mécanisme (détachement des pores des joints de grains) qui prévaut dans notre cas.

C'est pour le mélange F1G2-30, mélange dont les tailles de particules grossières sont plus petites que dans le mélange F1G1-30, que la taille de grains la plus élevée parmi toutes les microstructures de mélanges fabriquées est obtenue : 10,7 μm (après frittage dans le four à 5°C/min).

Lorsque la vitesse de montée en température (0,5°C/min) est lente ces particules fines, provenant des deux poudres, ont le temps de coalescer pour former des entités plus grosses ce qui conduit aux ralentissements de densification observés lors de la montée en température sur les courbes de vitesses de densification à 0,5°C/min. Ces nouvelles entités dont la taille doit être proche de celles des particules de poudre grossière conduisent à réduire les écarts de tailles de grains lorsque les mécanismes classiques de grossissement devraient intervenir, i.e. à la fermeture de la porosité.

Lorsque la vitesse de montée en température est plus rapide (5°C/min), les fines particules n'ont pas le temps de former des entités plus grosses si bien que les forts écarts de taille initiaux subsistent lorsque les grains commencent à grossir. Cela conduit au grossissement granulaire observé.

Ainsi au-delà de la surface spécifique des poudres qui ne traduit pas la distribution en taille des particules de poudres (les mélanges F1G1-10 et F1G2-30 ont des surfaces spécifiques proches

(respectivement $4 \text{ m}^2/\text{g}$ et $4,3 \text{ m}^2/\text{g}$ mais ne sont pas constituées des mêmes particules et ne conduisent pas aux mêmes microstructures), ce serait le rapport fines/grosses particules de poudre qui contrôlerait les caractéristiques de la microstructure finale obtenue. Pour valider cette hypothèse et conforter les résultats que nous avons obtenus, il serait judicieux de faire des essais de frittage interrompus sur des matériaux modèles qui n'ont pas le même rapport de tailles de particules.

La grande réactivité de la poudre F1 et la taille de grains relativement petite des matériaux issus de cette poudre laissent à penser que sa surface spécifique est peut-être trop élevée. En visant une surface spécifique voisine de $4 \text{ m}^2/\text{g}$ plutôt que $5 \text{ m}^2/\text{g}$, on peut espérer que les fines particules soient moins réactives et que le caractère bimodal du milieu granulaire soit conservé pour les grains lorsque la porosité se ferme.

Par la suite, il serait également indiqué d'optimiser le procédé de fabrication de la poudre F1 pour limiter, voire éliminer, la pollution qu'il engendre sur les mélanges de poudre (pollution qui n'a vraisemblablement d'effet que sur la densité des frittés). Pour cela une piste serait de diminuer le temps de broyage pour fabriquer la poudre F1 (ce qui permettrait aussi d'obtenir des tailles de particules plus grosses).

De plus, pour mieux interpréter les courbes de densification, il conviendrait de réaliser des frittages interrompus aux températures les plus pertinentes. La caractérisation de la microstructure pour ces essais n'est pas évidente mais l'observation d'une section polie et d'une fractographie devrait permettre de quantifier l'évolution de la taille des particules qui deviennent petit à petit les grains du fritté dense.

Conclusion et perspectives

Conclusion et perspectives

Les travaux présentés dans ce mémoire avaient pour objectif d'une part de mieux comprendre le lien entre les caractéristiques des poudres d'UO₂ et la microstructure des frittés obtenues après leur mise en œuvre, et d'autre part d'étudier comment ces microstructures se comportent sous une sollicitation mécanique à haute température dans le domaine viscoplastique.

La mise en œuvre de poudres industrielles brutes ou désagglomérées a permis d'entrevoir l'influence de l'empilement granulaire initial des poudres sur la densité après frittage, la taille de grains et la distribution de la porosité. En particulier, la densification n'est pas uniquement liée à la surface spécifique des poudres ; et la taille de grains des microstructures après frittage dépend de la distribution granulométrique.

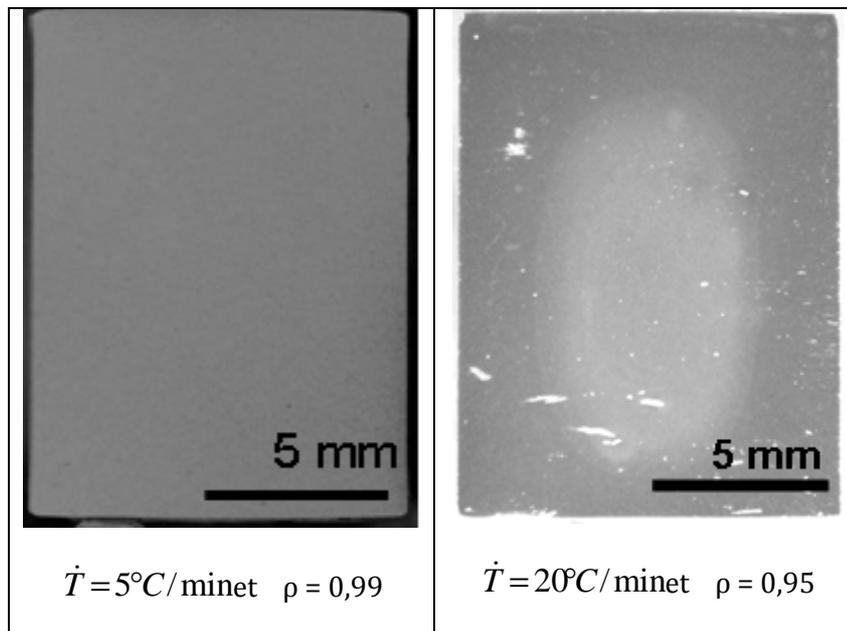
La fabrication et la mise en œuvre de poudres « modèles » a permis de confirmer les tendances pressenties au travers du comportement au frittage des poudres industrielles. Les poudres modèles ont été fabriquées à partir d'une poudre initiale obtenue par oxydation sous air de frittés d'UO₂. Des traitements thermomécaniques ont été appliqués à cette poudre de faible surface spécifique (1 m²/g) pour obtenir différentes poudres présentant les caractéristiques souhaitées.

Les principaux résultats obtenus lors de l'étude du frittage des poudres industrielles, des poudres modèles ou de mélanges en proportions variables de ces dernières montrent que :

- le paramètre **surface spécifique** pris seul, sans tenir compte des autres caractéristiques de poudres (origine, distributions granulométriques, état d'agglomération), ne permet d'interpréter ni la densification en cours de frittage, ni la densité finale, ni les tailles de grains ou les configurations de porosité obtenues après frittage,
- la fraction **fines/grosses particules** des mélanges de poudres modèles a un effet sur la densité des comprimés pour une même pression de compaction appliquée ; les plus fines particules de poudres comblent les vides entre les plus grosses particules jusqu'à une certaine teneur en grosses. Son effet sur la densification des poudres et sur le grossissement granulaire est **fonction de la vitesse de montée en température** lors du frittage :
 - **à faible vitesse de montée en température (typiquement 0,5°C/min)**, le début et la fin de la densification sont retardés en température lorsque la fraction de grosses particules augmente. Les particules les plus fines auraient le « temps » de coalescer ce qui se traduirait sur les courbes de vitesses de densification par des épaulements liés au ralentissement de la densification aux environs de 900°C. Cette coalescence des plus fines particules conduirait à resserrer la distribution granulométrique des particules avant que la porosité se ferme et que le grossissement granulaire débute. C'est ainsi que les frittés présentent des densités élevées et des microstructures à faible taille de grains ($2,0 \mu\text{m} \leq D_{50} \leq 4,3 \mu\text{m}$),
 - **à plus forte vitesse de montée en température (5°C/min)**, les particules les plus fines n'auraient pas le temps de coalescer pendant la montée en température. Lorsque la porosité se ferme, il subsisterait toujours au sein

du compact une distribution étendue en tailles de grains ; les gros grains vont pouvoir se développer au détriment des petits. Les densités des frittés sont plus faibles qu'à faible vitesse de chauffage mais la taille de grains est plus grande ($3,8 \mu\text{m} \leq D_{50} \leq 10,7 \mu\text{m}$). Les céramographies montrent que les joints de grains se sont déplacés rapidement entraînant le détachement des pores qui se retrouvent en position intragranulaire et limitent de ce fait la densité finale du fritté. Les tailles de grains les plus élevées sont obtenues à une vitesse de montée en température de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ pour les mélanges dont la fraction de grosses particules est comprise entre 10% et 30%.

- la **forme/morphologie des grosses particules** n'a pas un effet prépondérant, **pour les poudres testées**, sur le frittage des poudres et sur les caractéristiques des microstructures,
- la **vitesse de montée en température** a un effet sur la microstructure des frittés comme évoqué précédemment pour les mélanges de poudres mais aussi pour des poudres de surfaces spécifiques comprises entre 5 et $7 \text{ m}^2/\text{g}$. Un frittage à une vitesse de montée en température de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ conduit à une taille de grains plus élevée qu'un frittage dont la vitesse de montée en température est de $0,5^\circ\text{C}/\text{min}$. Toutefois, si nous augmentons la vitesse au-delà d'un certain seuil qui est dans notre cas inférieur à $20^\circ\text{C}/\text{min}$, nous obtenons des frittés de densité notablement plus faible et une différence de microstructure entre les bords du fritté et son centre.



Mise en évidence de l'effet de la vitesse de montée en température de frittage sur l'homogénéité des pastilles

En résumé, la mise en œuvre des poudres modèles et de leurs mélanges a permis de confirmer que l'étalement granulométrique des poudres est favorable, dans certaines conditions, au grossissement granulaire. L'ajout à une poudre fine de 10 à 30% massique de grosses particules conduit à un grossissement granulaire. Toutefois, la procédure de mélange appliquée suite aux difficultés rencontrées pour réaliser des mélanges homogènes a modifié

les répartitions granulométriques des poudres de départ et gêné la détermination des rapports en masse et en taille entre les particules fines et grosses qui favorisent le grossissement granulaire. Elle a de plus introduit une pollution venant des corps broyants. La procédure d'obtention des poudres modèles doit donc conduire à l'avenir à des poudres non agglomérées ou à des poudres dont les agglomérats se délitent lors d'un mélange pour éviter d'avoir à mettre en œuvre un broyage pour obtenir un mélange homogène.

Toutefois, sans avoir pu le montrer de manière irréfutable, il semble, d'après tous les résultats obtenus, que la distribution granulométrique des poudres, si elle est maîtrisée, est le paramètre gouvernant le grossissement granulaire pour des conditions de frittage données. Le frittage des poudres industrielles désagglomérées dont les surfaces spécifiques sont comprises entre 3 et 4 m²/g, conduit à un grossissement granulaire notable. Ainsi, le mélange en proportions variables de deux poudres modèles faiblement agglomérées de surface spécifique voisine de 4 m²/g (poudre fine) et de surface spécifique comprise entre 0,5 et 1 m²/g (poudre grossière) devrait conduire à l'obtention de microstructures présentant des tailles de grains supérieures à 20 µm.

Le lien entre les paramètres microstructuraux des pastilles frittées d'UO₂ et leur comportement mécanique viscoplastique à haute température a été étudié à partir d'essais de compression en DVC (vitesse de déformation imposée) et fluage (contrainte imposée).

Les résultats obtenus sont de deux types : d'une part, l'évolution de la contrainte en fonction de la déformation pour les essais DVC ou l'évolution de la déformation en fonction du temps pour les essais à charge constante, d'autre part, l'évolution de la microstructure constatée après sollicitation mécanique.

De l'exploitation des courbes DVC et de fluage, il ressort notamment que :

- les résultats obtenus lors des essais DVC sont cohérents avec ceux obtenus lors des essais de fluage : la vitesse de déformation observée en fluage est identique à celle imposée lors d'un essai DVC si la charge imposée en fluage est la même que la contrainte de consolidation mesurée en DVC,
- comme dans certaines études précédentes, deux domaines sont observés traduisant un changement de mécanisme de déformation,
- à 1500°C, le mécanisme de déformation par diffusion est prépondérant aux faibles contraintes tandis que pour les fortes contraintes un mécanisme de déformation gouverné par la montée des dislocations est prépondérant,
- la contrainte de transition d'un mécanisme à l'autre est une fonction puissance de la taille de grains ; l'exposant est égal à -0,56,
- les énergies d'activation calculées entre 1400°C et 1500°C et entre 1500°C et 1600°C sont de l'ordre de grandeurs de celles reportées dans la littérature sauf pour la valeur de l'énergie d'activation calculée entre 1500°C et 1600°C (976 kJ/mol) pour la microstructure dont la taille de grains est de l'ordre de 25 µm. L'examen visuel des pastilles après déformation ne révèle aucun défaut d'aspect mais l'examen sur coupe céramographique montre un endommagement important notamment pour cette microstructure. L'énergie d'activation apparente « traduit » alors plusieurs phénomènes qui se produisent dans le matériau dont les caractéristiques évoluent fortement.

Après déformation, la densité des pastilles ne varie pas sauf pour la microstructure la plus poreuse déformée à plus de 12%. Les pastilles ont une forme en tonneau d'autant plus prononcée que la déformation est élevée. De légères différences entre les microstructures ou les conditions de sollicitation sont tout de même observées.

Comme évoqué précédemment, la découpe axiale des pastilles laisse apparaître un endommagement qui, quelle que soit la taille de grains du matériau, apparaît dès les faibles taux de déformation (dès 1%). Un mécanisme de diffusion semble être à l'origine de l'amorçage de l'endommagement. En effet, la caractérisation par analyse d'images de la porosité de pastilles faiblement déformées montre que le nombre de pores diminue alors que le volume de la porosité reste constant. L'amorçage de l'endommagement procéderait au moins en partie par la coalescence des pores de frittage. Selon la microstructure considérée ou la sollicitation appliquée, l'amorçage de l'endommagement peut être réparti uniformément dans toute la pastille ou localisé au centre de celle-ci.

Lorsque le taux de déformation augmente, la zone d'endommagement s'étend et/ou les défauts grossissent suivant le matériau déformé. L'endommagement est d'autant plus marqué (pouvant même donner lieu à des décohésions intergranulaires), que le mécanisme de déformation par montée des dislocations est prépondérant et que le taux de déformation atteint est élevé.

Cet endommagement même s'il conduit à de très nombreuses cavités dont la taille peut dépasser 50 μm n'est pas perceptible sur les courbes de fluage ou de DVC. Il ne l'est que lorsque les défauts deviennent macroscopiques, visibles à l'œil nu à la surface des pastilles. Nous entrons alors dans le fluage tertiaire, ou nous avons une diminution de la contrainte d'écoulement lors des essais DVC. Il convient de souligner que cet endommagement qui se développe lors du fluage primaire et/ou secondaire et qui participe activement à la modification du matériau sous charge n'est généralement pas encore très bien pris en compte dans les lois de comportement du combustible.

Les microstructures testées étant pour toutes (sauf une) très denses, il n'a pas été possible de déterminer l'effet de la porosité sur le comportement mécanique en température à partir de nos matériaux.

Les premiers examens par EBSD des microstructures après déformation semblent montrer que l'endommagement apparaît préférentiellement entre des grains fortement désorientés mais ce résultat est à confirmer.

La caractérisation mécanique de frittés issus des poudres modèles n'a pas été effectuée dans le cadre de cette thèse, faute de temps. Cependant il serait utile de le faire à plusieurs titres :

- vérifier l'effet taille de grains en élargissant les essais de compression à davantage de microstructures à tailles de grains différentes allant de 2 μm (poudre modèle fine frittée à 0,5°C/min) à plus de 25 μm (optimisation des mélanges de poudres modèles et/ou frittage plus long en temps ou plus haut en température),
- étudier l'effet du taux de porosité et de sa répartition entre intergranulaire et intragranulaire sur la vitesse de fluage et sur l'amorçage et la propagation de l'endommagement. L'accommodation des contraintes au niveau des joints de grains

pourrait s'en trouver fortement modifiée et en conséquence l'endommagement également,

- évaluer le rôle éventuel de la désorientation cristalline sur l'endommagement notamment en caractérisant en EBSD les microstructures déformées,
- évaluer l'effet de l'énergie de joint de grains. Une première mise en évidence du rôle de ce paramètre serait de tester des microstructures identiques en termes de taille de grains et de pores mais synthétisées avec des procédés de fabrication très différents. En effet, obtenir des gros grains par traitement thermique prolongé à haute température ou par frittage rapide et à relativement basse température d'une poudre optimisée ne doit pas conduire à des joints de grains identiques en termes d'énergie. La mise en œuvre des poudres modèles serait dans ce cas très utile.

Ce travail qui comporte deux parties distinctes qui sont l'élaboration de microstructure et l'étude de leur comportement viscoplastique fait appel à de nombreuses notions identiques et les mécanismes intervenants sont en grande partie les mêmes. Il a été très utile de pouvoir mener ces études en parallèle.

Les résultats obtenus dans cette thèse ainsi que les perspectives proposées dans sa continuité permettront de fabriquer des matériaux avec des microstructures et des propriétés mécaniques ciblées qui pourront ensuite être testées sous irradiation pour mieux appréhender les phénomènes qui interviennent.

Bibliographie

Bibliographie

- (1) **E-DEN**, *Les combustibles nucléaires, une monographie de la Direction de l'énergie nucléaire*, janvier **2008**
- (2) **H. CHEVREL**, *Frittage à basses températures du dioxyde d'uranium en conditions de sur-stœchiométrie temporaire*, rapport CEA-R-5569, **1992**
- (3) **D. BERNACHE-ASSOLANT**, *Chimie-physique du frittage*, éditions HERMES Science Publications, **1993**
- (4) **Ph. SORNAY**, *Analyse bibliographique et réflexions sur l'élaboration d'un UO_2 à gros grains obtenus sans dopants*, Note Technique LCU n° 08-007, octobre **2008**
- (5) **J.D. HANSEN, R.P. RUSIN, M.-H. TENG et D. LYNN JOHNSON**, *Combined-Stage Sintering Model*, J. Am. Ceram. Soc., 75(5), p. 1129-1135, **1992**
- (6) **B J. KELLET et F. F. LANGE**, *Thermodynamics of densification part I. Sintering of simple particle arrays, equilibrium configuration, pore stability and shrinkage*, J. Am. Ceram. Soc., 72(5), p. 725-734, **1989**
- (7) **J. LEHELLE**, *Code SALAMBO : définition des essais expérimentaux pour la modélisation du frittage*, Note Technique LPCA n°69, **1998**
- (8) **D.B. KNORR, R.M. CANNON et R.L. COBLE**, *An analysis of diffusion and diffusional creep in stoichiometric and hyper-stoichiometric Uranium Dioxide*, Acta Metall., 37(8), p. 2103-2123, **1989**
- (9) **Y. PHILIPPONEAU**, *catalogue européen des propriétés de l'oxyde mixte $(U,Pu)O_2$* , Note Technique LPCA N°2, **1990**
- (10) **F. WAKAI, M. YOSHIDA, Y. SHINODA et T. AKATSU**, *Coarsening and grain growth in sintering of two particles of different sizes*, Acta Mater., 53(5), p. 1361-1371, mars **2005**
- (11) **J. PAN et H.N. CH'NG**, *Multidiscipline modelling in materials and structures*, Emerald Group Publishing Limited, 1(3), p. 195-222, **2003**
- (12) **H. SU et D.L. JOHNSON**, *Master sintering curve: a practical approach to sintering*, J. Am. Ceram. Soc., 79(12), p. 3211-3217, **1996**
- (13) **D. LANCE, F. VALDIVIESO et P. GOEURIOT**, *Relationship between microstructural evolution and dilatometric measurements during sintering of submicron α -alumina*, J. Eur. Ceram. Soc., 24, p. 2749 -2761, **2004**
- (14) **J. WANG et R. RANJ**, *Estimate of the activation energies for boundary diffusion rate-controlled sintering of pure alumina, and alumina doped with zirconia or titania*, J. Am. Ceram. Soc., 73(5), p. 1172-1175, **1990**
- (15) **B. SAINT-CYR**, *Modélisation des matériaux granulaires cohésifs à particules non convexes : application à la compaction des poudres d' UO_2* , thèse université de Montpellier 2, **2011**

- (16) **D.-M. LIU, J.-T. LIN et W.H. TUAN**, *Interdependence between green compact property and powder agglomeration and their relation to the sintering behaviour of zirconia powder*, *Ceram. Int.*, 25, p. 551-559, **1999**
- (17) **W. DYNYS et J. W. HALLORAN**, *Influence of aggregates on sintering*, *J. Am. Ceram. Soc.* 67(9), p. 596-601, **1984**
- (18) **F. F. LANGE, B. I. DAVIS et I. A. AKSAY**, *Processing-related fracture origins: differential sintering of ZrO₂ agglomerates in Al₂O₃/ZrO₂ composite*, *J. Am. Ceram. Soc.*, 66(6), p. 407-408, **1983**
- (19) **M. CIFTCIOGLU, M. AKINC et L. BURKHART**, *Effect of agglomerate strength on sintered density of yttria powders containing agglomerates and of monosize sphere*, *J. Am. Ceram. Soc.* 70(11), p. 329-334, **1987**
- (20) **L.C. LIM, P. M. WONG et J. MA**, *Microstructural evolution during sintering of near-monosized agglomerate-free submicron alumina powder compacts*, *Acta Mater.*, 48, p. 2263-2275, **2000**
- (21) **F.F. LANGE**, *Powder processing science and technology for increased reliability*, *J. Am. Ceram. Soc.*, 72(1), p. 3-15, **1989**
- (22) **E. SATO et C. CARRY**, *Effect of powder granulometry and pre-treatment on sintering behaviour of submicron-grained α -Alumina*, *J. Am. Ceram. Soc.*, 15, p. 9-16, **1995**
- (23) **Z. HE et J. MA**, *Constitutive modelling of alumina sintering: grain-size effect on dominant densification mechanism*, *Computational Materials Science*, 32, p. 196-202, **2005**
- (24) **A. WONISCH, T. KRAFT, M. MOSELER et H. RIEDEL**, *Effect of different particle size distributions on solid-state sintering: a microscopic simulation approach*, *J. Am. Ceram. Soc.*, 92, p. 1428-1434, **2009**
- (25) **A. WONISCH, O. GUILLON, T. KRAFT, M. MOSELER, H. RIEDEL et J. RODEL**, *Stress-induced anisotropy of sintering alumina: discrete element modelling and experiments*, *Acta Mater.*, 55, p. 5187-5199, **2007**
- (26) **J. PAN, H. LE, S. KUCHERENKO et J. A. YEOMANS**, *A model for the sintering of spherical particles of different sizes by solid-state diffusion*, *Acta Metall.*, 46, p. 4671-4690, **1998**
- (27) **H. N. CH'NG et J. PAN.**, *Sintering of particles of different sizes*, *Acta Mater.*, 55(3), p. 813-824, **2007**
- (28) **W. I. STUART et R. B. ADAMS**, *effect of sintering on the density of uranium dioxide pellets*, *J. Nucl. Mater.*, 58, p. 201-204, **1975**
- (29) **J. GAO, X. YANG, R. LI, Y. WANG et F. ZHONG**, *Low-temperature sintering mechanism on uranium dioxide*, *Journal of Materials Science*, 42(15), p. 5936-5940, **2007**

- (30) **F. HUET, J. PHANATZIS, M. BAILLEUX et PH DEHAUT**, *Elaboration de pastilles d'UO₂ destinées à étudier l'influence des paramètres de frittage sur le comportement au fluage*, NT DTP/SECC/LPCC n° 97044A, **1997**
- (31) **H. ASSMANN, W. DÖRR et M. PEEHS**, *Control of UO₂ microstructure by oxidative sintering*, J. Nucl. Mater., 140, p. 1-6, **1986**
- (32) **J.E. BURKE et D. TURNBULL**, *Recrystallization and grain growth*, Prog. Metall. Phys., 3, p. 220-292, **1952**
- (33) **L. BOURGEOIS, PH. DEHAUDT, C. LEMAIGNAN et J. P. FREDRIC**, *Pore migration in UO₂ and grain growth kinetics*, J. Nucl. Mater., 295, p. 73-82, **2001**
- (34) **L. BOURGEOIS**, *Contribution à l'étude du rôle de dopants dans la densification et la croissance cristalline du dioxyde d'uranium*, thèse INP Grenoble, **1992**
- (35) **H. ASSMANN, W. DOERR et M. PEEHS**, *Oxide fuels with controlled microstructure*, J. Am. Ceram. Soc., 67(9), p. 631, **1984**
- (36) **K. SONG, K.S. KIM, K.W. KANG, et Y.H. JUNG**, *Grain size control of UO₂ pellets by adding heat-treated U₃O₈ particles to UO₂ powder*, J. Nucl. Mater., 317, p. 204-211, **2003**
- (37) **F.F. LANGE**, *Sinterability of agglomerated powders*, J. Am. Ceram. Soc., 67(2), p. 83-89, **1983**
- (38) **D. KINGERY et B.P. FRANÇOIS**, *Sintering of crystalline oxydes, I- Interactions between grain boundaries and pores*, Sintering and Related Phenomena édité par G.C. Kuczynski, N. Hooten, and C. Gibbon, Gordon and Breach, p. 471-499, **1967**
- (39) **J. ZHAO et M.P. HARMER**, *Effect of pore distribution on microstructure development: II- First and Second generation pores*, J. Am. Ceram. Soc., 71(7), p. 530-539, **1988**
- (40) **J. ZHAO et M.P. HARMER**, *Effect of pore distribution on microstructure development: I- Matrix pores*, J. Am. Ceram. Soc., 71(2), p. 113-120, **1988**
- (41) **R.L. COBLE**, *Sintering crystalline solids. I. Intermediate and final stage diffusion models*, J. Appl. Phys., 21, p. 301-303, **1950**
- (42) **E.B. SLAMOVICH et F.F. LANGE**, *Densification of large pores: II, Driving potentials and kinetics*, J. Am. Ceram. Soc., 76(6), p. 1584-1590, **1993**
- (43) **I.W. CHEN, G. N. HASSOLD et D. J. ROLOVITZ**, *Computer simulation of final stage sintering: II, Influence of initial pore size*, J. Am. Ceram. Soc., 73(10), p. 2865-72, **1990**
- (44) **B. BURTON et G. L. REYNOLDS**, *The sintering of grain boundary cavities in uranium dioxide*, J. Nucl. Mater., 45, p. 10-14, **1972/73**
- (45) **R.J. BROOK**, *Pore-grain boundary interactions and grain growth*, J. Am. Ceram. Soc. 52 (1), p. 56-57, **1969**

- (46) **V. TIKARE, M. MIODOWNIK et E. HOLM**, *Three-dimensional simulation of grain growth in the presence of mobile Pores*, J. Am. Ceram. Soc. 84 (6), p. 1379-1385, **1991**
- (47) **J. SVOBODA et H. RIEDEL**, *Pore-boundary interactions and evolution equations for the porosity and the grain size during sintering*, Acta Metal. Mater., 40(11), p. 2829-2840, **1992**
- (48) **M. BAUER, E. COULON-PICARD, Y. GUERIN, X. ILTIS, J. NOIROT, C. SABATHIER et PH. SORNAY**, *UO₂ à performances améliorées*, Note Technique CEA SESC/DIR 07-003-Indice 0, Août **2007**
- (49) **H. ASSMAN, W. DORR et M. PEEHS**, *Control of UO₂ microstructure by oxidative sintering*, J. Nucl. Mater., 1986, 140, p. 1-6, **1986**
- (50) **P. MATHERON**, *R&D piqûres pustules*, Note Technique CEA LCU n°05-005, **2005**
- (51) **Y. HARADA**, *UO₂ sintering in controlled oxygen atmospheres of three-stage process*, J. Nucl. Mater., 245, p. 217-223, **1997**
- (52) **J.-M. LEFEBVRE**, *Contribution à l'étude de la déformation plastique d'une céramique de structure fluorite : le bioxyde d'uranium*, rapport CEA-R-4853, **1977**
- (53) **J.C.MENARD et J.P. ALESSANDRI**, *Note de synthèse concernant les propriétés mécaniques des combustibles UO₂ et UO₂ dopés dans leurs domaines élastiques, viscoplastiques et fragiles*, Note Technique CEA 07-086, **2007**
- (54) **Ch. COLLIN**, *Etude du fluage du dioxyde d'uranium: caractérisation par essais de flexion et modélisation mécanique*, thèse université de Provence, **2003**
- (55) **F. DHERBEY**, *Déformation à chaud du dioxyde d'uranium polycristallin*, thèse INP Grenoble **2000**
- (56) **M.S SELZER, J.S. PERRIN, A.H. CLAUER et B.A. WILCOX**, *A review of creep behavior of ceramic nuclear fuel*, Reactor Technology, 14(2), p. 99-135, **1971**
- (57) **F.A. MOHAMED et M.S. SOLIMAN**, *On the creep behaviour of uranium dioxide*, Material Science and Engineering, 53, p. 185-190, **1982**
- (58) **P.E. BOHABOY, R.R. ASAMOTO et A.E. CONTI**, *Compressive creep characteristics of stoichiometric uranium dioxide*, GEAP-10054, General Electric Company, **1969**
- (59) **W.M. ARMSTRONG, W.R. IRVINE et R.H. MARTINSON**, *Creep deformation of non-stoichiometric uranium dioxide*, J. Nucl. Mater., 7, p. 133-141, **1962**
- (60) **C. VIVANT-DUGUAY**, *Contribution à l'étude du fluage du dioxyde d'uranium. Rôle des activateurs de croissance cristalline*, thèse Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, **1998**
- (61) **W.M. ARMSTRONG, A.R. CAUSEY et W.R. STURROCK**, *Creep of single-cristal UO₂*, J. Nucl. Mater., 19, p. 42-49, **1966**
- (62) **R.F. CANON, J.T.A ROBERTS et R.J. BEARLS**, *Deformation of UO₂ at high temperatures*, J. Am. Ceram. Soc., 54(2), p. 105-112, **1971**

- (63) **E.J. RAPPERPORT et A.M. HUNTRESS**, *Deformation modes of single crystal uranium dioxide from 700°C to 1900°C*, NMI 1242, p. 1-29, **1960**
- (64) **P.T. SAWBRIDGE et C. SYKES**, *Electrostatic charges on dislocation in uranium dioxide*, J. Nucl. Mater., 35, p. 122-125, **1970**
- (65) **C.S. YUST et J.T.A. ROBERTS**, *On the observation of lattice and grain boundary dislocations in UO₂ deformed at high temperature*, J. Nucl. Mater., 48(3), p. 317-329, **1973**
- (66) **L. PRIESTER**, *Les joints de grains, de la théorie à l'ingénierie*, EDP Sciences, **2006**
- (67) **L. PRIESTER et J. THIBAUT-PENISSON**, *joints de grains, théorie et expérimentation, techniques de l'ingénieur*, M 4 011, p.1-18, **2010**
- (68) **F. SAUTIER**, *Comportement viscoplastique du dioxyde d'uranium à haute température*, thèse INP Lorraine, **2000**
- (69) **M.S. SELTZER, A.H. CLAUER et B.A. WILCOX**, *The stress dependence for high temperature creep of polycrystalline uranium dioxide*, J. Nucl. Mater., 34, p. 351-353, **1970**
- (70) **D. MARTIN**, *The elastic constants of polycrystalline UO₂ and (U, Pu) mixed oxides: a review and recommendations. High Temperatures - High Pressures*, 21, p. 13-24, **1989**
- (71) **P. CREBIER, M. SLADOFF et A. MOCELLIN**, *Base de données des essais mécaniques réalisés au CEA Grenoble – SECC/LPCC de 1993-1998*, Note technique CEA LACA n°015, **septembre 1999**
- (72) **T.E. CHUNG et T.J. DAVIES**, *The low-stress creep of fine grain uranium dioxide*, Acta Metall, 27, p. 627-635, **1979**
- (73) **Y. GUERIN**, *Etude par compression à hautes températures de la déformation plastique du bioxyde et du monocarbure d'uranium*, thèse université Claude Bernard de Lyon, **1973**
- (74) **F. DHERBEY, F. LOUCHET, A. MOCELLIN et S. LECLERCQ**, *Elevated temperature creep of polycrystalline uranium dioxide: from microscopic mechanisms to macroscopic behaviour*, Acta Mater., 50, p. 1495-1505, **2002**
- (75) **J. D. WANG et R. Raj**, *Estimate of the activation energies for boundary diffusion rate-controlled sintering of pure alumina, and alumina doped with zirconia or titania*, J. Am. Ceram. Soc., 73(5), 1172-1175, **1990**
- (76) **J. STAWIASKI**, *Caractérisation et modélisation 2D/3D du combustible MOX par analyse d'images*, Note Technique CEA LMPC N°2005-072, **2005**
- (77) **J. NOIROT**, *Module POROPHASES, outil de traitement d'images sous AnalySIS*, Note Technique DEC/S3C/03-140 Ind.0, **octobre 2003**

- (78) **S.A. SALTYKOV**, *Stereometrische Metallographie*, VEB Deutscher Verlag, Leipzig, **1974**
- (79) **J. NOIROT**, *Petit outil simple de passage 2D/3D*, Note Technique SA3C/L2EC 2006 – 021 – 0, **2006**
- (80) **J.J. GILMAN**, *Mechanical behavior of ionic crystals*, Progress in Ceramic Science edited by J.E. BURKE, 1, p. 146-199, **1961**
- (81) **R.J. MCEACHERN et P. TAYLOR**, *Review of the oxidation of uranium dioxide at temperature below 400°C*, J. Nucl. Mater., 254, p. 87-121, **1998**
- (82) **E. Guyon et J.-P. Troadec**, *du sac de billes au tas de sable*, Editions Odile Jacob Sciences, p. 93, **1994**

Annexes

Annexe 1 : tableaux récapitulatifs des expériences du chapitre 4

Tableau 20 : essais de fluage réalisés à 1500°C sur les 6 matériaux de pastilles d'UO₂

Matériaux	Densité initiale ρ_0 (%)	Taille de grains (μm)	Contrainte de fluage (MPa)	Vitesse de fluage secondaire (%/h)	Taux de déformation atteint (%)	Temps correspondant (en h)
P1	96,7	8	50	0,485	2,4	4,6
	96,7		50	0,393	6,8	15,4
	96,8		50	0,435	7,5	14,8
	96,7		50	0,363	9,0	22,7
P2	97,9	9	20	0,040	1,9	27,3
	97,9		30	0,165	1,1	3,0
	97,9		40	0,182	1,4	4,7
	97,9		50	0,792	2,4	1,9
	97,9		50	0,452	7,6	15,2
	97,8		50	0,411	10,9	23,8
	97,9		60	1,223	10,3	7,4
	97,7		70	7,362	8,7	1,0
P1_D	97,6	23	10	0,007	0,4	23,6
	97,4		20	0,009	0,6	22,9
	97,5		30	0,077	2,7	24,0
	97,4		40	0,248	7,2	24,0
	97,8		50	4,919	5,6	1,0
	97,7		50	5,347	9,2	1,5
	97,7		50	3,954	12,8	2,4
P2_D	98,4	15	10	0,011	1,3	46,7
	98,6		20	0,027	1,6	23,5
	98,4		30	0,069	3,2	24,0
	98,7		50	2,345	3,9	1,2
	98,7		50	2,396	7,0	2,3
	98,7		50	2,916	7,3	1,8
	98,7		50	0,649	9,2	4,6
P2_D 60h	98,8	24	10	0,002	0,1	23,8
	98,9		20	0,005	0,7	22,7
	98,8		30	0,0098	0,7	22,7
	98,9		50	1,462	6,6	3,2
	99,0		50	1,948	7,3	2,5
	99,0		50	1,527	13,8	5,2
P2_D 1900°C	98,9	25	40	0,305	11,8	21,8
	98,9		50	8,241	1,0	0,1
	98,9		50	1,509	8,0	2,7
	98,9		50	1,009	12,1	6,6

Tableau 21 : paramètres d'essais de fluage réalisés à 1500°C et densités des pastilles déformées issues des 6 matériaux de pastilles d'UO₂

Matériaux	Densité initiale ρ_0 (%)	Taille de grains (μm)	Contrainte de fluage (MPa)	Taux de déformation atteint (%)	Temps correspondant (en h)	Densité finale ρ_f (%)	$\rho_f - \rho_0$ (-)
P1	96,7	8	50	2,4	4,6	96,4	-0,3
	96,7		50	6,8	15,4	97,3	0,6
	96,8		50	7,5	14,8	97,4	0,6
	96,7		50	9,0	22,7	97,2	0,5
P2	97,9	9	20	1,9	27,3	97,6	-0,3
	97,9		30	1,1	3,0	97,3	-0,6
	97,9		40	1,4	4,7	97,3	-0,6
	97,9		50	2,4	1,9	97,8	-0,1
	97,9		50	7,6	15,2	98,1	0,2
	97,8		50	10,9	23,8	97,8	0
	97,9		60	10,3	7,4	/	/
	97,7		70	8,7	1,0	95,4	-2,3
P1_D	97,6	23	10	0,4	23,6	/	/
	97,4		20	0,6	22,9	/	/
	97,5		30	2,7	24,0	/	/
	97,4		40	7,2	24,0	/	/
	97,8		50	5,6	1,0	97,3	-0,5
	97,7		50	9,2	1,5	96,4	-1,3
	97,7		50	12,8	2,4	/	/
P2_D	98,4	15	10	1,3	46,7	98,6	0,2
	98,6		20	1,6	23,5	98,5	-0,1
	98,4		30	3,2	24,0	/	/
	98,7		50	3,9	1,2	99,0	0,3
	98,7		50	7,0	2,3	98,6	-0,1
	98,7		50	7,3	1,8	98,6	-0,1
	98,7		50	9,2	4,6	98,8	0,1
P2_D 60h	98,8	24	10	0,1	23,8	/	/
	98,9		20	0,7	22,7	/	/
	98,8		30	0,7	22,7	/	/
	98,9		50	6,6	3,2	99,3	0,4
	99,0		50	7,3	2,5	98,9	-0,1
	99,0		50	13,8	5,2	98,7	-0,3
P2_D 1900°C	98,9	25	40	11,8	21,8	/	/
	98,9		50	1,0	0,1	98,9	0
	99,0		50	8,0	2,7	98,7	-0,3
	98,9		50	12,1	6,6	98,8	-0,1

Annexe 2 : lien entre endommagement et orientation cristalline : premières caractérisations par EBSD

Un MEB couplé à un EBSD (Electron Back Scattered Diffraction) a été utilisé afin de rechercher un lien potentiel entre l'endommagement et la désorientation cristalline. En effet, par EBSD et au préalable, une préparation adéquate de l'échantillon (voir chapitre 3), près de 98% des pixels de l'image sont indexés donnant donc une statistique fiable sur les informations recueillis lorsque plusieurs images sont utilisées. De telles observations ont été réalisées sur un échantillon ($D_{50} = 24 \mu\text{m}$, P2_D 1900°C/4h fluage à 1500°C/50 MPa) déformé à $\epsilon = 0\%$, 1 % et 8 % dans l'objectif de suivre l'évolution de l'effet de l'endommagement sur la texture du matériau. Dans la Figure 142 sont regroupées 3 photos représentatives prises à 3 taux de déformation différents.

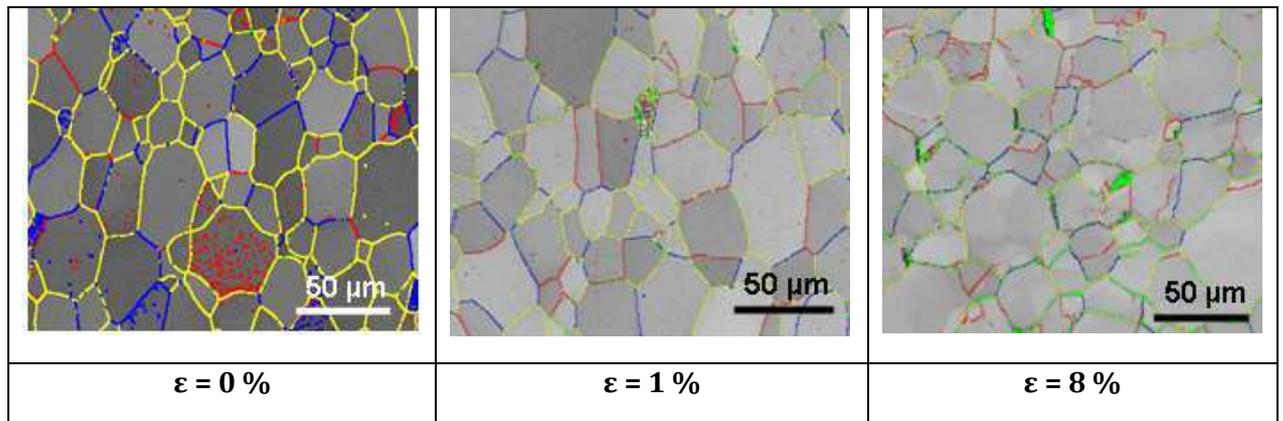


Figure 142 : photos MEB représentatives de la microstructure déformée (24 μm - P2_D 1900°C- flué à 1500°C/50 MPa) à plusieurs taux de déformation. Les couleurs indiquent la désorientation des joints de grains : Désorientation $> 1^\circ$: rouge ; $> 30^\circ$: jaune ; $> 50^\circ$: bleu

Sur la Figure 142, si on compare l'échantillon non déformé ($\epsilon = 0\%$) et celui déformé à 1 %, il ne semble pas y avoir d'effet significatif de la désorientation des joints de grains sur l'endommagement. De plus, lors des observations l'échantillon étant « tilté » à 70° et l'endommagement étant peu marqué dans l'échantillon faiblement déformé ($\epsilon = 1 \%$), il est difficile d'identifier si des endommagements apparaissent préférentiellement (ou non) dans des grains d'orientations proches. Cela, dans le but de donner des éléments de réponse quant à l'existence d'endommagement situé en intragranulaire (cf. Paragraphe VI-2-3) lorsque l'échantillon est faiblement déformé.

Même si la comparaison des photos représentatives des échantillons déformés à 0 et 1% ne donnent pas d'indication quant à l'effet de l'orientation des grains sur l'endommagement, ce n'est pas le cas lorsque des comparaisons sont faites avec la photo représentative de l'échantillon déformé à 8%. En effet, dans la Figure 142, des sous joints de grains apparaissent (en rouge) pour $\epsilon = 8\%$, ces derniers étant observés à l'intérieur des grains. L'existence de sous joints de grains aux fortes déformations est confirmée par la comparaison de la fréquence des désorientations des grains pour $\epsilon = 1\%$ et $\epsilon = 8\%$ (Figure 143).

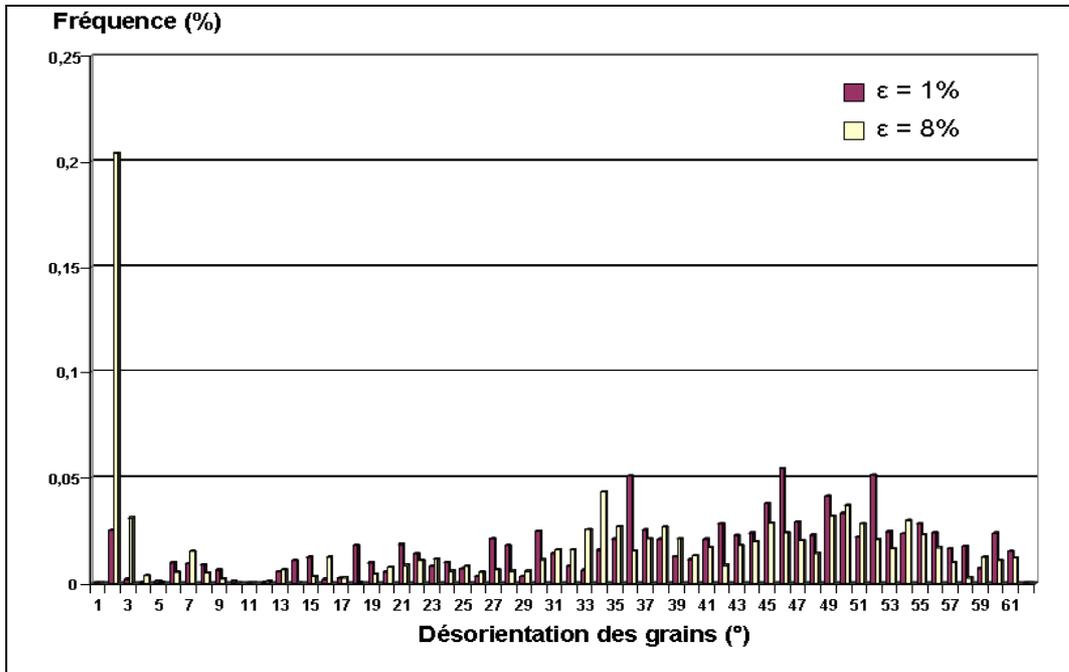


Figure 143 : histogramme de comparaison des fréquences de désorientations des grains pour $\epsilon = 1\%$ et $\epsilon = 8\%$. ($D_{50} = 24\ \mu\text{m}$, P2_D 1900°C/4h fluage à 1500°C/50 MPa)

En effet, on observe qu'aux faibles angles (1 à 2°), la population de joints de grains faiblement désorientés augmente significativement lorsque le taux de déformation passe de 1 à 8%. Par ailleurs, l'historgramme de la Figure 143 montre également qu'il y a une augmentation des grains désorientés à plus de 30°. Ces plus fortes désorientations pourraient conduire à la croissance accrue des défauts d'endommagement. Pour confirmer cela des observations ont été réalisées à proximité de défauts situés en intergranulaire pour l'échantillon déformé à 8% afin de déterminer la désorientation des grains voisins (Figure 144).

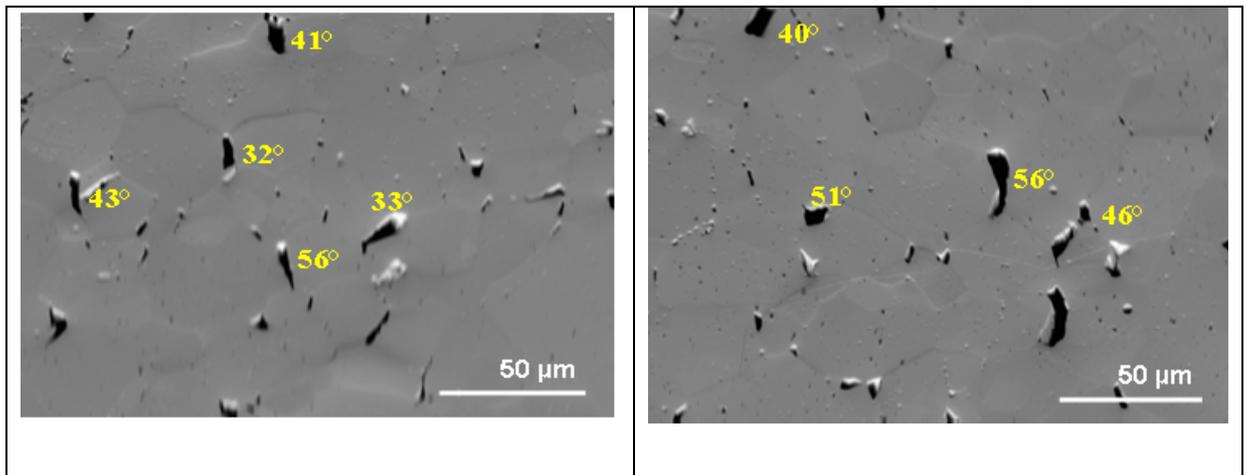


Figure 144 : illustration des angles de désorientations entre des grains supérieurs à 30° existant au niveau d'endommagement situé en intergranulaire

Il serait intéressant d'étendre une telle étude d'une part pour élargir les données relatives à une microstructure donnée puis d'autre part comparer l'effet de la texture du matériau sur l'endommagement.

TABLE DES FIGURES

Figure 1 : évolution de la densité relative d'un comprimé d'UO ₂ lors d'un frittage sous hydrogène sec réalisé avec une vitesse de montée en température de 300°C/h	15
Figure 2: représentation schématique du frittage d'un agrégat.....	19
Figure 3 : modèle de Wonisch et al. [24] : (a) distributions granulométriques initiales et (b) vitesses de densification associées	20
Figure 4 : les 4 modèles utilisés dans la simulation de Ch'ng et al [27]:.....	21
Figure 5 [11]: (A) : configuration de pore thermodynamiquement stable ($N > N_c$) ; (B) : configuration de pore thermodynamiquement instable ($N < N_c$)	22
Figure 6 : évolution du rapport O/U durant un frittage: sous H ₂ (cercles en vert sur le diagramme), sous CO ₂ (cercles en bleu sur le diagramme) [30].....	24
Figure 7 : configuration entre 2 particules favorable au grossissement granulaire..	27
Figure 8 : Représentation schématique du grossissement granulaire lors du frittage dans un UO ₂ ensemencé par des germes (grosses particules) [36].....	27
Figure 9 : fractographie d'une pastille d'UO ₂ en fin de densification [44].....	28
Figure 10 : Illustration de la modification de la morphologie d'un pore intergranulaire durant son détachement du joint de grains.....	28
Figure 11 : cartes de frittage d'une céramique pour différents mécanismes de transport de matière a) évaporation-condensation, b) diffusion en volume, c) diffusion superficielle, d) diffusion superficielle en présence d'ajouts ou d'impuretés	29
Figure 12 : illustration du contrôle de la microstructure de frittés d'UO ₂ (dans le cadre de la thèse, l'effet de(s) dopant(s) sur l'obtention des microstructures n'est pas étudié).....	32
Figure 13 [55] [56] : vitesses de fluage de l'UO ₂ en fonction de la contrainte appliquée en compression ($10^3 \text{ psi} \approx 7.10^6 \text{ Pa}$)	38
Figure 14 [60] : dislocation coin dans le système {100} <110> (• : ions uranium, o : ions oxygène)	40
Figure 15 [66] : les 3 types d'interaction entre une dislocation (b_m) et la structure intrinsèque d'un joint de grains pour former une dislocation extrinsèque (b_e) ; a) avant réaction ; b) combinaison avec une dislocation intrinsèque de vecteur b_i ; c) décomposition en 2 dislocations glissile b_g et sessile b_c ; d) transmission de la dislocation du cristal I au cristal II avec $b_{mII} = b_{mI} + b_e$	41
Figure 16 : représentations schématiques des courbes de (a) Déformation à Vitesse imposée (DVC) et de (b) fluage	44

Figure 17 ^[60] : évolution de la vitesse de fluage secondaire en fonction de la contrainte de sollicitation mécanique pour différentes tailles de grains (essais réalisés à 1463°C ± 8°C ; 1%/h ≈ 28 10 ⁻⁵ s ⁻¹).....	45
Figure 18 ^[60] : existence d'un pic de compression sur des courbes de DVC pour les plus faibles tailles de grains (1463°C ± 8°C, 20 μm.min ⁻¹ , atmosphère argon-hydrogénée).....	46
Figure 19 ^[53] : mise en évidence de l'augmentation de l'amplitude du fluage primaire lorsque la taille de grains augmente (taille de grains désignée par <i>tdg</i> sur la figure) – essais de fluage réalisés à 1500°C/50 MPa –.....	46
Figure 20 ^[73] : effet de la vitesse de déformation sur les courbes DVC de l'UO ₂ à 1500°C (1 Kg/mm ² ≈10 MPa)	48
Figure 21 ^[73] : effet de la température sur les courbes DVC de l'UO ₂ à 1500°C/ 2,3 10 ⁻⁵ s ⁻¹	49
Figure 22 ^[53] : effet d'une variation de la pression partielle d'oxygène sur la déformation de fluage (1600°C/60 MPa) pour un échantillon d'UO ₂ avec une taille de grains de 8 μm.....	49
Figure 23 ^[55] : carte de déformation pour un échantillon d'UO ₂ dont la taille de grains est égale à 10 μm.....	50
Figure 24 ^[60] : déformation en tonneau de pastilles après un essai de compression à 1463 ± 8°C.....	51
Figure 25 ^[60] : illustration de la zone centrale endommagée d'une pastille d'UO ₂ dopé (0,0722% Cr ₂ O ₃) déformée à ε =9% (observations faite au microscope optique)	51
Figure 26 ^[60] : illustration des fissures de type <i>w</i> observées sur une pastille déformée à ε =4%.....	52
Figure 27 ^[55] : mise en évidence de l'apparition de décohésions intergranulaires.....	52
Figure 28: méthode d'évaluation de la contribution de l'endommagement à la déformation globale.....	53
Figure 29 : mesures successives obtenues sur deux poudres d'UO ₂ par granulométrie laser après une série de traitements de « désagglomération » aux ultrasons (US) : (a) poudre pour laquelle la désagglomération est effective ; (b) poudre montrant des ré-agglomérations	58
Figure 30: courbe d'étalonnage du dilatomètre	59
Figure 31: courbes de retrait établies à partir des données brutes du dilatomètre..	60
Figure 32 : images issues (a) du protocole de préparation des échantillons le plus répandu (b) de notre protocole de préparation.....	61
Figure 33 : schéma du traitement d'images appliqués pour définir la taille de grain et la porosité inter et intragranulaire	62

Figure 34 : illustration de l'obtention de valeurs négatives pour certaines tailles par l'application de la méthode de Saltykov.....	63
Figure 35 : illustration de la confrontation des résultats de passage 2D -> 3D obtenus à partir de la méthode développée par J. Noirot [79] pour un échantillon.....	64
Figure 36 : schéma de la machine d'essai mécanique [60]	66
Figure 37 : Température du thermocouple de régulation du four installé sur la machine d'essais mécaniques en fonction de la température de la pastille testée ...	67
Figure 38 : photos MEB des poudres d'UO ₂ brutes et désagglomérées (des cristallites sont cerclées de rouge et des agrégats de bleu sur les photos des poudres brutes P1 et P2)	72
Figure 39 : analyse granulométrique des poudres d'UO ₂ par granulométrie laser (densité de distribution et distribution cumulée).....	73
Figure 40 : comparaison des valeurs de densité apparente et tassée des poudres....	75
Figure 41 : compressibilité des poudres	75
Figure 42 : masse volumique des frittés en fonction de celle des crus, après frittage sous Ar-5% H ₂ - 1700°C/4h (<i>contrainte de mise en forme de 200 MPa à 600 MPa par pas de 100 MPa</i>).....	77
Figure 43 : cycle de frittage sous Ar-5% H ₂	77
Figure 44 : courbes de retrait en fonction du temps et de la température pour les 4 poudres à $\dot{T} = 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$	79
Figure 45 : évolution de la densité en fonction de la température pour les 4 poudres pour $\dot{T} = 0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}, 2^{\circ}\text{C}/\text{min}, 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ et $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$	79
Figure 46 : évolution de la vitesse de densification en fonction de la température pour les 4 poudres pour $\dot{T} = 0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}, 2^{\circ}\text{C}/\text{min}, 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ et $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$	81
Figure 47 : détermination de l'énergie d'activation apparente par le tracé de $\ln(T\dot{T} \frac{d\rho}{dT})$ en fonction de $1/T$ (K ⁻¹) pour les 4 poudres et différentes valeurs de densité ρ , avec $\dot{T} = 0,5^{\circ}\text{C}/\text{min} ; 2^{\circ}\text{C}/\text{min} ; 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ et $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$	82
Figure 48 : évolution de l'énergie d'activation apparente de densification pour les 4 poudres étudiées.....	83
Figure 49 : microstructures des poudres P1 et P2 après les essais de frittage interrompus réalisés pour 2 vitesses de montée en température	85
Figure 50a : distribution de la taille des grains (a) des échantillons frittés selon le cycle standard - 1700°C/4 h à 5°C/min sous Ar-5% H ₂ - (b) Effet du cycle de frittage sur la distribution en taille des grains des échantillons frittés de poudre P2_D.....	87

Figure 51 : évolution de la taille de grains en fonction de la densité des 6 échantillons étudiés.....	88
Figure 52 : illustration de l'effet du grandissement utilisé sur la détection de la porosité pour un échantillon P2 (9 µm) pour des résolutions de 0,065 et 0,128 µm/pixel	89
Figure 53 : comparaison des mesures de porosité par la méthode d'Archimède et par analyse d'images pour 2 grandissements différents	90
Figure 54 : (a) porosité globale (évaluée par analyse d'images) en fonction de la taille de grains, (b) contribution des pores intergranulaires à la porosité totale en fonction de la taille de grains	91
Figure 55 : Taille des pores (D₅₀ des distributions cumulées en nombre) intergranulaires (a) et intragranulaires (b) en fonction de la taille de grains	91
Figure 56 : taille des pores (D₅₀ des distributions cumulées en surface) intergranulaires (a) et intragranulaires (b) en fonction de la taille de grains	92
Figure 57 : taille des pores (D₅₀ tirées des distributions cumulées en surface) intergranulaire (a) et intragranulaires (b) en fonction de la densité	92
Figure 58 : courbes DVC obtenues à 1500°C/20 µm.min⁻¹ (vitesse de déformation initiale égale à 10%.h⁻¹) pour les 6 matériaux d'UO₂ étudiés	94
Figure 59 : illustration des états de surface de pastilles déformées après essais DVC	96
Figure 60 : (a) courbes DVC à 1300°C et 1500°C, à 20 µm.min⁻¹ (10%.h⁻¹ en début d'essai) pour le matériau dont la taille de grains est égale à 15 µm (P2_D).....	97
Figure 61 : résultats des essais de fluage réalisés sur les 6 matériaux pour une contrainte de 50MPa et une température de 1500°C	97
Figure 62 : illustration de l'état des pastilles déformées issues du matériau dont la taille de grains est égale à 23 µm (P1_D) après essais de fluage réalisés à 1500°C/50 MPa.....	98
Figure 63 : illustration des résultats de fluage (1500°C/50 MPa) pour les microstructures petits grains (9 µm) et gros grains (24 µm).....	99
Figure 64 : vitesse de déformation lors du fluage primaire et secondaire pour le matériau dont la taille de grains est de 15µm (P2_D) sollicité à 1500°C sous 50 MPa et 30 MPa.....	99
Figure 65 : détermination de la vitesse de fluage secondaire à partir de droites approximantes pour deux échantillons à tailles de grains différentes.....	100
Figure 66 : reproductibilité des courbes de déformation lors d'essais de fluage du matériau P1 (8 µm) à 1500°C/50 MPa (les courbes sont repérées par la déformation atteinte à la fin de l'essai)	101

Figure 67 : vitesses de déformation mesurées dans les essais de fluage à 1500°C sous différentes contraintes [losanges pleins] et dans les essais de DVC à 1500°C /20 $\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$(10%.h⁻¹) [cercles creux]. Les contraintes pour les points DVC sont les contraintes d'écoulement minimale et maximale observées pour les différents matériaux.....	101
Figure 68 : évolution de la contrainte de transitions σ_t en fonction de la taille de grains à 1500°C.....	102
Figure 69 : comparaison des résultats de vitesses de déformation obtenues lors de nos essais (fluage + DVC) à ceux obtenues par C. Duguay [60].....	103
Figure 70 : détermination de l'exposant de contrainte n à 1500°C pour 2 microstructures à tailles de grains différentes.....	104
Figure 71 : détermination de l'énergie d'activation pour une contrainte imposée de 50 MPa pour 2 microstructures à tailles de grains différentes.....	105
Figure 72 : microstructure de l'échantillon 25 μm (P2_D 1900°C) testée par fluage à 1600°C /50 MPa ($\epsilon = 20\%$)	106
Figure 73 : évolution de l'énergie d'activation Q en fonction de la taille de grains et de la température	106
Figure 74 : Détermination de l'exposant de taille de grains pour des contraintes imposées de 10, 30 et 50 MPa à 1500°C pour 3 microstructures à tailles de grains différentes	108
Figure 75 : évolution de la variation de densité avant/après fluage (1500°C/ 50 MPa) pour les 6 matériaux étudiés à différents taux de déformation ϵ atteints.....	110
Figure 76 : profil de quelques pastilles après déformation en fluage (H_f est la hauteur finale de la pastille déformée et D_0 est le diamètre initial de la pastille avant essai)	111
Figure 77 : comparaison des variations de diamètres et de hauteurs pour différents échantillons de matériaux déformés par fluage à 1500°C (où $\Delta X = X_{\text{final}} - X_{\text{initial}}$)	113
Figure 78 : macrographie illustrant l'endommagement d'une pastille déformée par fluage à 1500°C/50 MPa. Pastille déformée à 8,0 % issue du matériau P2_D 1900°C (25 μm)	114
Figure 79 : illustration de la porosité localisée au centre d'une pastille déformée par fluage à 1500°C/50 MPa. Pastille déformée à 8,0 % en 3,1 h issue du matériau P2_D 1900°C (25 μm).....	115
Figure 80 : illustration d'une déformation en tonneau de pastille sans présence d'une zone particulièrement endommagée. Echantillon P2_D (15 μm) déformée à 6% en 21,9 h par fluage à 1300°C/70 MPa.....	116
Figure 81 : illustration d'une déformation de pastille sans mise en tonneau mais avec un endommagement homogène réparti sur toute la pastille. Echantillon P2_D (15 μm) déformé à 3,2% en 24 h par fluage à 1500°C/30 MPa.....	117

Figure 82 : illustration de l'évolution de la zone endommagée en fonction du taux de déformation sous 50 MPa à 1500°C pour deux échantillons à tailles de grains différentes	119
Figure 83 : illustration de l'évolution de la taille des cavités en fonction du taux de déformation sous 50 MPa à 1500°C.....	119
Figure 84 : quantification de la « porosité » (= pores de frittage + endommagement) par analyse d'images en fonction du taux de déformation atteint après fluage à 1500°C/50 MPa pour 2 microstructures à tailles de grains différentes.....	120
Figure 85 : illustration de la forme des défauts lors de leur amorçage	122
Figure 86 : illustration de la forme des défauts après 8-9% de déformation	123
Figure 87 : comparaison de l'endommagement entre 8 et 12% de déformation.....	124
Figure 88 : illustration de la décohésion intergranulaire lors d'un essai DVC effectué à 1300°C à une vitesse de 20 µm/min - échantillon 15 µm (P2_D) déformé à 16% .	125
Figure 89 : mise en évidence de l'endommagement intergranulaire (cercle bleu) et intragranulaire (cercle rouge) d'une pastille à gros grains (25 µm - P2_D 1900°C-) déformée à $\epsilon = 1$ % par fluage à 1500°C/50 MPa	125
Figure 90 : mise en évidence de l'existence de l'endommagement intragranulaire après changement du protocole de préparation de l'échantillon (polissage + traitement thermique) $\epsilon = 1$ % (fluage 1500°C/50 MPa), échantillon 25 µm - P2_D 1900°C-	126
Figure 91 : illustration du suivi par coupes sériées d'un endommagement observé en intragranulaire ($\epsilon = 1$ %, fluage 1500°C/50 MPa, 25 µm - P2_D 1900°C -), z correspond à l'épaisseur cumulée de matière enlevée.....	127
Figure 92 : illustration de l'effet taille de grains sur l'énergie d'activation de frittage et de déformation mécanique	131
Figure 93 : photos MEB de la poudre P_i (U_3O_8)	136
Figure 94 : analyse granulométrique de la poudre P_i (U_3O_8) par granulométrie laser	137
Figure 95 : photos MEB de la poudre modèle $F1(U_3O_8)$	138
Figure 96 : analyse granulométrique de la poudre modèle $F1(U_3O_8)$ par granulométrie laser	139
Figure 97 : photos MEB des poudres modèles fine $F1$ (U_3O_8) et grossières $G1$ (U_3O_8) et $G2$ (U_3O_8)	140
Figure 98 : comparaison des distributions granulométriques des poudres modèles fine $F1$ (U_3O_8) et grossières $G1$ (U_3O_8) et $G2$ (U_3O_8)	140
Figure 99 : photos MEB de la poudre $G1(U_3O_8)$ avant broyage obtenue par traitement sous air à 1000°C / 3 heures de la poudre P_i.....	141

Figure 100 : organigramme de synthèse des poudres modèles.....	143
Figure 101 : hétérogénéité d'un fritté obtenu à partir d'un « simple » mélange de poudres F1G1-30 réalisé dans un mortier en milieu sec	145
Figure 102 : procédure de fabrication des mélanges de poudres modèles F1G1-X (où X est le pourcentage de poudre G1)	146
Figure 103 : comparaison de pastilles frittées F1G1-30 obtenues à partir (a) du mélange en voie sèche et (b) du procédé optimisé	146
Figure 104 : comparaison des surfaces spécifiques mesurées et attendues pour les mélanges d'UO₂ fabriqués.....	147
Figure 105 : mise en évidence des défauts de pollution (particules blanchâtres) observées sur les microstructures obtenues après frittage des mélanges des poudres	148
Figure 106 : cycle de traitement thermique utilisé pour le frittage des mélanges de poudres modèles dans le dilatomètre.....	149
Figure 107 : mise en évidence sur des microstructures issues de mélanges modèles de la fraction de porosité intergranulaire plus élevée pour les grains plus petits... 150	
Figure 108 : photos MEB des mélanges de poudres modèles F1G1-Y où Y = 0% à 100% en fonction du pourcentage massique de poudre grossière G1.....	151
Figure 109 : granulométries des mélanges de poudres modèles F1G1-Y où Y = 0% à 100% en fonction du pourcentage massique de poudre grossière G1.....	152
Figure 110 : évolution de la surface spécifique (l'incertitude de mesure est de l'ordre de 3%) mesurée en fonction de la fraction de poudre grossière dans le mélange (en pourcentage massique)	152
Figure 111 : évolution de la densité relative des comprimés (séries de comprimés fabriqués pour chaque traitement de frittage effectués) pressés à 450 MPa en fonction du pourcentage massique de poudre G1.	153
Figure 112 : évolution de la densité relative des pastilles (mesures par Archimède, incertitude de mesure $\pm 0,01$) de mélanges de poudres en fonction du pourcentage massique de G1, de la vitesse de montée en température de frittage et de l'équipement de frittage utilisé	154
Figure 113 : évolution de la densité relative en fonction de la température pour les mélanges de poudres F1G1-Y (Y = pourcentage massique de poudre grossière G1) à $\dot{T} = 0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ et $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$	155
Figure 114 : vitesse de densification en fonction de la température pour les mélanges de poudres F1G1-Y (Y = pourcentage massique de poudre grossière G1) pour deux vitesses de chauffage \dot{T}	155
Figure 115 : sections polies de frittés issue des mélanges de poudres F1G1-Y.....	158

Figure 116 : effet de la vitesse de montée en température sur les distributions en tailles de grains (traitement réalisés dans le dilatomètre).....	158
Figure 117 : comparaison des tailles de grains moyennes (D_{50}) des frittés F1G1-Y (Y = pourcentage de poudre grossière G1) pour les deux vitesses de montée en température étudiées. <i>Les marques « creuses » correspondent aux D_{10} et D_{90} des distributions (Figure 116)</i>	159
Figure 118 : comparaison des tailles de grains moyennes (D_{50}) des comprimés frittés dans le dilatomètre et dans le four à 5°C/min. <i>Les marques « creuses » correspondent aux D_{10} et D_{90} des distributions</i>	159
Figure 119 : corrélation entre la densité des pastilles des mélanges de poudres F1G1-Y (Y=pourcentage de poudre grossière G1) et la taille de grains.....	160
Figure 120 : granulométries laser des mélanges de poudres F1G1-30 et F1G2-30..	162
Figure 121 : granulométries laser des mélanges de poudres F1G1-50 et F1G2-50..	163
Figure 122 : évolution de la surface spécifique des mélanges F1G1 et F1G2 en fonction de la fraction de grosses particules Y.....	163
Figure 123 : évolution de la densité relative au cours du frittage pour les mélanges de poudres F1G1 et F1G2 à Y= 30 % et 50% de poudre GX (X=1,2), pour $\dot{T} = 0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ et $\dot{T} = 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$	164
Figure 124 : évolution de la vitesse de densification en fonction de la température pour les mélanges de poudres F1G1 et F1G2 à Y= 30 % et 50% de poudre GX (X=1,2), pour $\dot{T} = 0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ et $\dot{T} = 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$	165
Figure 125 : évolution de la densité relative (incertitude de mesure $\pm 0,01$) des pastilles de mélanges de poudres en fonction du pourcentage massique Y de poudre G1 ou G2 pour les deux vitesses de montée en température étudiées.....	166
Figure 126 : distributions de tailles de grains des mélanges F1G1-Y et F1G2-Y pour Y= 30% et 50% pour les deux vitesses de montée en température.....	168
Figure 127 : comparaison des tailles de grains moyennes (D_{50}) des frittés F1G1-Y et F1G2-Y (Y = pourcentage de poudre grossière G1) pour les deux vitesses de montée en température étudiées. <i>Les marques « creuses » correspondent aux D_{10} et D_{90} des distributions (Figure 126)</i>	168
Figure 128 : comparaison des tailles de grains moyennes (D_{50}) des frittés F1G1 et F1G2 traités dans le dilatomètre et dans le four à 5°C/min. <i>Les marques « creuses » correspondent aux D_{10} et D_{90} des distributions</i>	169
Figure 129 : évolution de la densité relative des comprimés pour les poudres de surface spécifique comprise entre 1 et 5,1 m ² /g (<i>contrainte de compaction égale à 450 MPa</i>).....	171
Figure 130 : évolution de la densité relative en fonction de la température pour les poudres dont la surface spécifique S_{BET} est comprise entre 1 et 5,1 m ² /g.....	172

Figure 131 : évolution de la vitesse de densification en fonction de la température pour les poudres dont $1,0 \leq S_{BET} \text{ (m}^2/\text{g)} \leq 5,1 \text{ m}^2/\text{g}$ (contrainte de compaction égale à 450 MPa)	172
Figure 132 : densité relative des pastilles pour les poudres dont $1,0 \leq S_{BET} \text{ (m}^2/\text{g)} \leq 5,1 \text{ m}^2/\text{g}$ pour les 2 vitesses de montée en température.....	173
Figure 133 : taille de grains en fonction de la surface spécifique de poudre pour l'ensemble des échantillons de densité finale supérieure à 98% réalisés avec des poudres et mélanges $2,9 \leq S_{BET} \text{ (m}^2/\text{g)} \leq 6,9 \text{ m}^2/\text{g}$	173
Figure 134 : évolution de la surface spécifique des poudres en fonction du temps de broyage de la poudre P_1	175
Figure 135 : évolution de la densité relative des comprimés (séries de comprimés fabriqués pour chaque traitement de frittage effectués) en fonction de la surface spécifique (contrainte de compaction égale à 450 MPa)	176
Figure 136 : évolution de la densité relative pendant le frittage en fonction de la température pour les poudres F1, F2 et F3 à \dot{T} égale à 0,5°C/min et 5°C/min.....	177
Figure 137 : évolution de la vitesse de densification en fonction de la température pour les poudres F1, F2 et F3 à \dot{T} égale à 0,5°C/min et 5°C/min	177
Figure 138 : évolution de la densité relative des pastilles en fonction de la surface spécifique et de la vitesse de montée en température de frittage (Contrainte de compaction égale à 450 MPa).....	178
Figure 139 : distributions en taille de grains des poudres F1, F2 et F3	180
Figure 140 : évolution de la taille de grains en fonction de la surface spécifique des pastilles issues des poudres F1, F2 et F3 ($5,1 \leq S_{BET} \text{ (m}^2/\text{g)} \leq 6,9 \text{ m}^2/\text{g}$) frittées dans le dilatomètre pour 2 vitesses de montée en température. Les marques « creuses » correspondent aux D_{10} et D_{90} des distributions (Figure 139)	180
Figure 141 : évolution de la taille de grains moyenne (D_{50}) des frittés en fonction de la surface spécifique des poudres F1, F2 et F3 ($5,1 \leq S_{BET} \text{ (m}^2/\text{g)} \leq 6,9 \text{ m}^2/\text{g}$) frittées à 5°C/min dans le four et dans le dilatomètre. Les marques « creuses » correspondent aux D_{10} et D_{90} des distributions	181
Figure 142 : photos MEB représentatives de la microstructure déformée (24 μm - P2_D 1900°C- flué à 1500°C/50 MPa) à plusieurs taux de déformation. Les couleurs indiquent la désorientation des joints de grains : Désorientation > 1° : rouge ; > 30° : jaune ; > 50° : bleu.....	205
Figure 143 : histogramme de comparaison des fréquences de désorientations des grains pour $\varepsilon = 1 \%$ et $\varepsilon = 8 \%$. ($D_{50} = 24 \mu\text{m}$, P2_D 1900°C/4h fluage à 1500°C/50 MPa).....	206
Figure 144 : illustration des angles de désorientations entre des grains supérieurs à 30° existant au niveau d'endommagement situé en intergranulaire	207

TABLE DES TABLEAUX

Tableau 1 : coefficients de diffusion en volume de l'uranium dans UO_{2+x} [8]	16
Tableau 2 : coefficients de diffusion aux joints de grains de l'uranium dans UO_{2+x} (l'épaisseur du joint de grains est prise en compte dans la détermination de D_0)	16
Tableau 3 : évolution de la masse volumique ρ_f de 3 poudres d' UO_2 en fonction du rapport $P(H_2)/(PH_2O)$ et de la vitesse de montée en température [30]	25
Tableau 4 : paramètres du grossissement granulaire de l' UO_2 selon différents auteurs (d'après Bourgeois et al. [33])	26
Tableau 5: frittage sous différentes atmosphères et taille de grains associée[48]	30
Tableau 6 : valeurs de l'indice de coïncidence pour des rotations entre cristaux autour de $\langle 110 \rangle$ d'angles inférieurs à $70,53^\circ$, pour des structures cubiques [66]	42
Tableau 7 : tailles caractéristiques déduites, des mesures par granulométrie laser, des mesures de surface spécifique et des observations MEB	74
Tableau 8 : essais de frittage interrompus : conditions expérimentales et densités. 84	84
Tableau 9 : densité moyenne mesurée pour les 6 matériaux : 16 à 20 pastilles pour chaque matériau frittées pour une vitesse de montée en température égale à $5^\circ C/min$	86
Tableau 10 : porosité mesurée pour 2 microstructures à tailles de grains différentes ($9 \mu m$ et $15 \mu m$) à 2 échelles de grandissement pour chacun	89
Tableau 11 : contraintes d'écoulement σ_e minimale et maximale et mesurée au pic de compression des essais DVC réalisés à $1500^\circ C/20 \mu m.min^{-1}$ ($10\%.h^{-1}$ en début d'essai).....	95
Tableau 12 : tailles caractéristiques de la poudre $P_i (U_3O_8)$ déduites, des mesures par granulométrie laser, des mesures de surface spécifique et des micrographies MEB	137
Tableau 13 : tailles caractéristiques de la poudre modèle F1 (U_3O_8) déduites, des mesures par granulométrie laser, des mesures de surface spécifique et des micrographies MEB.....	139
Tableau 14 : tailles caractéristiques des poudres modèles F1(U_3O_8), G1(U_3O_8) et G2(U_3O_8) déduites, des mesures par granulométrie laser, des mesures de surface spécifique et des micrographies MEB.....	141
Tableau 15 : photos des mélanges de poudres F1G1-30, F1G2-30, F1G1-50 et F1G2-50	162
Tableau 16: micrographies de frittés issus des mélanges de poudres F1, F1G1-30, F1G2-30, F1G1-50 et F1G2-50 après frittage à $1700^\circ C/4H$ dans le dilatomètre.....	167

Tableau 17 : caractéristiques des poudres P_i, F1, F2 et F3.....	174
Tableau 18 : tailles caractéristiques des poudres P_i (U₃O₈), F1(U₃O₈), F2(U₃O₈) et F3(U₃O₈) déduites des mesures par granulométrie laser, des mesures de surface spécifique et des micrographies MEB.....	175
Tableau 19 : photos des microstructures issues des mélanges de poudres F1, F2 et F3 (5,1 ≤ S_{BET} (m²/g) ≤ 6,9 m²/g).....	179
Tableau 20 : essais de fluage réalisés à 1500°C sur les 6 matériaux de pastilles d'UO₂	203
Tableau 21 : paramètres d'essais de fluage réalisés à 1500°C et densités des pastilles déformées issues des 6 matériaux de pastilles d'UO₂.....	204