Compaction de microsphères poreuses d'oxyde de lanthanides : approche expérimentale et simulations numériques

Paul Parant

▶ **To cite this version:**

Paul Parant. Compaction de microsphères poreuses d'oxyde de lanthanides : approche expérimentale et simulations numériques. Matériaux. Université Grenoble Alpes, 2016. Français. NNT : 2016GREAI086 . tel-01689835

HAL Id: tel-01689835
https://theses.hal.science/tel-01689835

Submitted on 22 Jan 2018

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.

Communauté
UNIVERSITÉ Grenoble Alpes

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE LA COMMUNAUTÉ UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Matériaux, Mécanique, Génie Civil, Électrochimie**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Paul PARANT

Thèse dirigée par **Christophe MARTIN**

préparée au sein du **Laboratoire SIMaP**
dans **l'École Doctorale I-MEP²**

Compaction de microsphères poreuses d'oxyde de lanthanides : approche expérimentale et simulations numériques

Soutenue le **14 novembre 2016**,
devant le jury composé de :

M. André AYRAL
Professeur à l'Université de Montpellier, Président
M. Ivan IORDANOFF
Professeur à l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, Rapporteur
M. Alexandre MAITRE
Professeur à l'Université de Limoges, Rapporteur
Mme. Caroline TARDIVAT
Directrice du Laboratoire LSFC, Saint-Gobain CREE, Examinateur
M. Christophe MARTIN
Directeur de Recherche à l'Université Grenoble Alpes, Directeur de thèse
M. Sébastien PICART
Ingénieur de Recherche au CEA Marcoule, Co-encadrant de thèse
M. Jean-Philippe BAYLE
Ingénieur de Recherche au CEA Marcoule, Co-encadrant de thèse
M. Thibaud DELAHAYE
Ingénieur de Recherche au CEA Marcoule, Co-encadrant de thèse

Résumé

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre de recherches sur le retraitement futur du combustible nucléaire usé et notamment sur la gestion poussée des radionucléides à vie longue tels que les actinides mineurs. Il concerne la fabrication de pastilles céramiques de Couvertures Chargées en Actinides Mineurs (CCAM) dédiées à la transmutation pour les réacteurs à neutrons rapides. Les pastilles céramiques utilisées dans le milieu nucléaire sont classiquement fabriquées en utilisant les procédés issus de la métallurgie des poudres. En raison de la pulvérulence des précurseurs poudres utilisés et de la forte radioactivité des actinides mineurs et notamment de l'américium, un procédé « sans poudre » innovant a été proposé. Ce procédé prévoit la fabrication de pastilles céramiques en utilisant des précurseurs oxydes non plus sous forme de poudre mais sous forme de microsphères (Calcined Resin Microspheres Pelletization, CRMP). Le principe de ce procédé consiste à compacter sous forme de pastilles ces microsphères d'oxyde puis à fritter le comprimé obtenu.

La première partie de cette étude concerne la synthèse et la caractérisation de précurseurs oxyde sous la forme de microsphères sub-millimétriques d'oxyde de lanthanides (simulant les actinides) par le procédé aux résines. Différents lots de microsphères ont pu être synthétisés afin de mieux appréhender l'influence de certains paramètres de synthèse, tel que la température de calcination, le tri en taille de la résine ou encore la teneur en lanthanides dans le cas des oxydes mixtes ont été investigués dans le but de déterminer leur impact sur les propriétés microstructurales et mécaniques de microsphères d'oxyde.

L'étude aborde dans un deuxième temps la mise en forme des microsphères d'oxyde à travers une approche à la fois expérimentale et numérique. L'approche numérique utilise la méthode éléments discrets (Discrete Element Method, DEM), bien adaptée pour ces milieux granulaires. Les microsphères d'oxyde, prises individuellement, sont caractérisées mécaniquement notamment à travers la mesure de leur résistance à l'écrasement. Une mise en relation des conditions de synthèse et des tenues mécaniques des microsphères a été entreprise afin de comprendre l'impact de ces paramètres de synthèse sur le comportement mécanique du matériau. La compaction en matrice de lots de ces microsphères sous forme de pastille a été étudiée. En particulier, la compressibilité d'un certain nombre de microsphères a été analysée expérimentalement puis simulée par la DEM en mesurant la densification de la pastille en cru en fonction de la contrainte axiale appliquée et en décrivant l'évolution de sa microstructure.

Mots clés : Compaction, microsphère, oxyde, lanthanides, simulation numérique, méthode des éléments discrets.

Abstract

One option envisioned for the future management of high level nuclear waste is the transmutation of minor actinides into short-lived fission products in sodium fast reactor. This route requires the development of pellet fabrication processes to prepare Minor Actinide Bearing Blanket (MABB) for the transmutation of americium.

Currently, those ceramic pellets are produced by powder metallurgy processes involving numerous grinding and milling steps that generate very fine and highly contaminating and irradiating particles. A viable option for reducing the amount of those fine particles would be to develop a dustless process by working on much coarser particles. In this context, this study is concerned with the pelletization of porous and spherical lanthanides oxide precursors (surrogates of actinides). The present work uses both experimental data and numerical simulations to optimize the pelletization step. The final aim is to obtain, after sintering, homogeneous, dense and undistorted ceramic pellets.

Firstly, this study concerns the synthesis and characterization of these oxide microspheres precursors by the Weak Acid Resin process, which consists in loading beads of ion exchange resin with lanthanides cations and mineralizing the metal loaded resin leads into sub-millimetric-sized oxide microspheres. Comprehensive characterizations of the microstructure were carried out in function of the synthesis parameters such as calcination temperature, metal nature and diameter size /distribution of the resin beads starting materials to better understand their behaviour into the matrix when producing pellets.

Secondly, the mechanical properties of a single microsphere were investigated in order to better understand its behaviour during compaction steps. They were also analysed using multi-scale simulations based on the Discrete Element Method (DEM), which is well suited for such particulate materials. In a second approach, compaction studies were carried out in a three parts die to characterize the mechanical behaviour under pressure of a large number of oxide microsphere precursors. The behaviour of several microspheres in the matrix was finally simulated using DEM in order to describe interactions between microspheres and to have a better understanding of their evolution during pressing.

Keywords: Compaction, microsphere, oxide, lanthanides, numerical simulation, discrete element method.

Remerciements

Je souhaiterais remercier tout d'abord Nathalie Herlet et Stéphane Grandjean qui m'ont successivement accueilli au sein du Service d'Études du Recyclage des combustibles et d'Analyses (SERA). Je souhaiterais remercier ensuite Isabelle Bisel et Thibaud Delahaye pour leur accueil au sein du Laboratoire de Conversion des Actinides et de Radiolyse (LCAR) : une pensée particulière pour Thibaud qui s'est impliqué pleinement dans mon travail, ton aide a été précieuse.

Je voudrais remercier les membres de mon jury de thèse pour avoir accepté de juger ce travail. Merci à André Ayral pour son aide au cours de ces trois ans ainsi que pour avoir présidé ce jury. Je remercie ensuite Alexandre Maitre et Ivan Iordanoff, rapporteurs de ce travail, pour leur relecture attentive et leurs commentaires, dans les rapports comme lors de la soutenance. Merci enfin à Caroline Tardivat, examinatrice, pour ses remarques pertinentes et les discussions intéressantes le jour de la soutenance.

Cette thèse a été dirigée par Christophe Martin : un grand merci à toi pour ces trois années enrichissantes, tant sur le plan scientifique qu'humain. Merci d'avoir eu la patience de m'initier avec pédagogie au monde de la DEM. Merci également pour ton accueil au GPM2 et pour toutes les discussions que l'on a pu y avoir. Enfin, je souhaiterais que tu saches que j'ai particulièrement apprécié ta disponibilité et ton soutien lors de la rédaction, malgré tes obligations.

Je veux exprimer toute ma gratitude à Sébastien Picart, qui a encadré cette thèse au quotidien. Merci de m'avoir accueilli dans ton bureau et de m'avoir permis de rêver « microsphères » pendant trois ans ! Tu as su être toujours présent quand j'en avais besoin tout en me faisant confiance et en me laissant une autonomie que j'ai appréciée. Merci enfin pour ta gentillesse et ta bonne humeur au quotidien ainsi que de tes commentaires lors de la soutenance, je me souviendrai particulièrement de la « force tranquille » qui m'a touché !

Merci à Jean-Philippe Bayle, co-encadrant de cette thèse, pour ton suivi, tes conseils ainsi que du temps que tu as passé à m'initier à l'utilisation de la presse. Je remercie également Eric Tronche et Sylvie Pillon pour leur accueil au sein de leurs laboratoires pour réaliser mes expériences de compaction.

Je tiens à remercier l'ensemble de l'équipe du LCAR pour votre aide au quotidien, et plus particulièrement Jacques Dauby et Corinne Dumont pour leur disponibilité au LI1-LI2 et leur constante gentillesse. Merci également à Isabelle Jobelin, Virginie Brethenoux et Bénédicte Arab-Chapelet pour votre aide à la DRX.

La plupart des observations MEB ainsi que les essais d'écrasement in-situ ont été réalisés au LMAC. Je souhaite remercier Emmanuel Escoffier pour son accueil et Emmanuelle Brackx, Renaud Domenger et Cédric David pour leur suivi et leur aide lors des manips.

J'ai passé une année de cette thèse au sein du GPM2 à Grenoble. Je tiens ainsi à remercier l'ensemble de l'équipe pour leur accueil chaleureux et un merci particulier à Pierre Lhuissier, Luc Salvo et David Jauffrès qui m'ont permis de réaliser les tomographies X.

Lors de cette thèse, j'ai pu encadrer trois stagiaires. Merci à Sylvain, Anna et Annabelle pour leur contribution à cette thèse et pour m'avoir permis de découvrir l'envers du décor (c'est beaucoup plus drôle de corriger les rapports des autres !).

Au cours de cette thèse, j'ai pu partager divers moments bien sympas avec mes co-thésards, que ce soit sur Marcoule ou à Grenoble. Merci donc à Amaury, Marie, Sébastien, Jérémy, Fabien, Trilce, José et Aurélie (bien qu'ingénieur, je te mets dans les « jeunes » pour tes conseils avisés sur les sorties avignonnaises !). Un grand merci aux Gosus pour leur soutien pendant trois ans : Causse, Faust, KK, les M&M's votre présence the D-Day m'a beaucoup touché. Mon Vaky, ton amitié depuis tant d'années est précieuse, change pas t'es le meilleur ! Un merci aux potes de Chimie Paris : Hélène, La Viroule, Flam, Émilie, Coco, Marine, Joss, Benoît, Nina… Enfin, un immense merci à mon allemand lotois préféré pour ta présence le jour J mais surtout pour ton amitié qui a commencé par cette année fabuleuse que l'on a passée ensemble à Paris.

Je terminerai en remerciant ma famille, venue en force le jour de ma soutenance. Merci à Isabelle d'être venue à ma soutenance : je suis conscient du sacrifice que vous avez dû faire pour venir passer un week-end avec votre fille ! Merci à Tatie, Guy, Marraine et Faux-Parrain pour votre soutien indéfectible et votre gentillesse depuis toujours. Merci également à Tatie, Parrain, Bruno, Sylvie et Lilou pour avoir traversé le sud de la France pour venir passer ce moment particulier avec nous. Désolé Lilou d'être passé un peu trop rapidement d'une idée à l'autre. Je tiens à remercier affectueusement Mémé pour ta présence : tes petits plats pendant mes études ont grandement contribué à ma réussite ! J'ai également une pensée pour Papy, Mamie et Pépé qui auraient sûrement été très fiers. Merci enfin à Papa et Maman pour votre amour et votre soutien à chaque moment important de ma vie. Enfin, merci Fredo, ne bouge pas, t'es parfait !

Ma Mougne, merci pour ton soutien, ta présence, tes relectures attentives mais surtout pour ton amour qui m'a permis de passer trois magnifiques années.

Et vive la vie[1] !

[1] ©Ben Mumu

Table des matières

Introduction *21*

Chapitre 1. Étude bibliographique et orientations *27*

1. Gestion à long terme des actinides mineurs dans l'aval du cycle du combustible nucléaire 27
   - 1.1. Le combustible nucléaire et l'enjeu de son retraitement 27
   - 1.2. L'aval du cycle du combustible 28
   - 1.3. Les déchets nucléaires produits en réacteurs 29
     - 1.3.1. Composition des déchets nucléaires 29
     - 1.3.2. Gestions envisagées des déchets de Haute Activité 30
   - 1.4. La séparation/transmutation des éléments radioactifs à vie longue 30
     - 1.4.1. Intérêt du retraitement des actinides mineurs 30
   - 1.5. La transmutation de l'américium 32
     - 1.5.1. Transmutation homogène 32
     - 1.5.2. Transmutation hétérogène 32
   - 1.6. Fabrication de Couvertures Chargées en Américium 33
     - 1.6.1. Fabrication des pastilles céramiques CCAm 33
     - 1.6.2. Voie poudre 34
     - 1.6.3. Voie sphérule 36
2. Procédé Weak Acid Resin (WAR) 39
   - 2.1. Principe du procédé 39
   - 2.2. Synthèse de précurseurs sphériques à partir du procédé WAR 40
     - 2.2.1. Les lanthanides : de bons simulants des actinides 40
     - 2.2.2. Oxydes simples 43
     - 2.2.3. Oxydes mixtes 45
   - 2.3. Traitements thermiques 45
3. Caractérisations des précurseurs microsphères WAR 47
   - 3.1. Analyses structurales 47
   - 3.2. Analyses microstructurales 50
   - 3.3. Propriétés mécaniques des microsphères 55
4. Mise en forme des précurseurs WAR 60
   - 4.1. Cas général de la compaction 60
   - 4.2. Le procédé Calcined Resin Miscropheres Pelletization 61
     - 4.2.1. Étude de la compaction de précurseurs « WAR » 61
     - 4.2.2. Frittage des comprimés obtenus par le procédé CRMP 64
5. Bilan du Chapitre 1 66
6. Objectifs de la thèse 68

Chapitre 2. Synthèses et caractérisations de microsphères poreuses d'oxydes de lanthanides *71*

1. Synthèses de précurseurs d'oxyde WAR 71
   - 1.1. Préparation des résines carboxyliques 71
   - 1.2. Préparation des charges pour la fixation 73

1.2.1. Charges mono-élément : cérium ou gadolinium 73
1.2.2. Solutions mixtes cérium-gadolinium 73
1.2.3. Vérification des concentrations des solutions initiales 74
1.3. Fixation de cations lanthanides sur les résines 75
1.4. Analyse élémentaire des résines chargées 76
1.5. Traitement thermique des microsphères de résines chargées en métal 78
1.5.1. Analyse thermogravimétrique de la dégradation thermique de résines chargées en métal 78
1.5.2. Calcination des résines R_3Ce, R_3Gd et $R_3(Ce_{1-x}Gd_x)$ 83
2. Caractérisations des précurseurs WAR 84
2.1. Caractérisations structurales des microsphères d'oxydes 84
2.2. Densités et surfaces spécifiques des oxydes 86
2.3. Microstructure interne des microsphères calcinées à 800°C 87
2.3.1. Observations microstructurales par microscopie 87
2.3.2. Observations microstructurales par tomographie X 89
2.3.3. Porosimétrie mercure 90
2.4. Obtention de microsphères denses de gadolinium 93
3. Influence de certains paramètres de synthèse sur les propriétés des microsphères d'oxyde 95
3.1. Influence de la granulométrie initiale de la résine 95
3.2. Influence de la composition des résines 97
3.3. Influence de la température de calcination 101
4. Bilan du Chapitre 2 105
Chapitre 3. Simulations discrètes : introduction et modélisation à l'échelle des agrégats 109
1. Simulation de la mise en forme des matériaux oxydes 109
2. Simulation par la méthode des éléments discrets 111
2.1. Intérêts des simulations discrètes 112
2.2. Représentation du matériau en DEM 114
2.3. Principe de la simulation par la méthode des éléments discrets 115
2.4. Description des lois de contact 118
2.4.1. Deux particules non liées par un pont solide 119
2.4.2. Contact entre deux particules liées par un pont solide 121
2.4.3. Deux particules initialement liées et dont le pont solide a été cassé 122
2.4.4. Description du modèle de rupture 123
2.5. Objectifs de la simulation 125
3. Préparation numérique d'un empilement compact 129
4. Préparation numérique de deux demi-agrégats en contact 130
5. Comportement mécanique de deux demi-agrégats sous différentes sollicitations 131
5.1. Essai de traction sur deux demi-agrégats en contact 131
5.1.1. Principe 131
5.1.2. Influence de la taille de l'interface entre deux agrégats 135
5.1.3. Influence de la taille du pont solide entre deux grains 136
5.2. Essai de cisaillement 137
5.3. Essai de compression 138

6. Bilan sur la simulation à l'échelle des agrégats 140

Chapitre 4. Comportement mécanique des précurseurs oxydes : approche expérimentale et numérique 143

1. Caractérisations des propriétés mécaniques des microsphères d'oxyde 143
   1.1. Principe de la mesure de l'écrasement d'une microsphère 143
   1.2. Essai de compression des microsphères de CeO_2 et Gd_2O_3 calcinées à 800°C 144
   1.3. Test de compression in-situ d'une microsphère 147
   1.4. Influence de la composition des microsphères 151
   1.5. Influence de la température de calcination 152
   1.6. Écrasement de deux ou trois microsphères 154
2. Simulation de l'écrasement de microsphères 157
   2.1. Modélisation d'une microsphère en DEM 157
   2.2. Ajustement des paramètres matériaux 161
      2.2.1. Influence des paramètres matériaux de la simulation 163
      2.2.2. Ajustement pour la température de calcination de 800°C 164
      2.2.3. Influence de la température de calcination 166
   2.3. Phénoménologie de la rupture d'une microsphère 167
   2.4. Prise en compte des défauts microstructuraux 170
      2.4.1. Défauts de forme géométrique 170
      2.4.2. Défauts observés en tomographie X 172
   2.5. Simulation de l'écrasement de deux sphères 174
      2.5.1. Deux sphères de tailles identiques 174
      2.5.2. Deux sphères de tailles différentes 176
3. Bilan du Chapitre 4 178

Chapitre 5. Mise en forme des précurseurs sphérules par compaction : approche expérimentale et numérique 181

1. Mise en forme de précurseurs sphériques par compaction 181
   1.1. Description des essais 181
   1.2. Propriétés des pastilles crues 183
   1.3. Courbes de compressibilité 184
      1.3.1. Interprétation de la courbe de compressibilité de CeO_2 186
      1.3.2. Interprétation de la courbe de compressibilité de Gd_2O_3 188
   1.4. Observations microscopiques des compacts crus 189
   1.5. Influence de la contrainte appliquée 192
   1.6. Essai de compression diamétrale 196
   1.7. Influence de la teneur en lanthanides dans les microsphères 199
   1.8. Influence du tri des résines 201
2. Simulation de l'écrasement d'un lot de microsphères 203
   2.1. Construction de l'empilement numérique 203
   2.2. Principe de la simulation 205
   2.3. Comparaison entre simulation et expérience 206
      2.3.1. Compaction de microsphères de CeO_2 206
      2.3.2. Compaction de microsphères Gd_2O_3 (poreuses) 207
      2.3.3. Compaction de microsphères Gd_2O_3 (denses) 208

2.4. Simulation de la décharge 213
3. Bilan du Chapitre 5 215
Conclusions *217*
Perspectives *221*
Références bibliographiques *225*

Liste des figures

Figure 1 - Cycle du combustible nucléaire (crédit photo : ASN). *27*
Figure 2 - Crayons et assemblages de combustibles (crédit photo : CEA). *28*
Figure 3 - Composition du combustible nucléaire usé. *28*
Figure 4 - Répartition du volume et du niveau de radioactivité des déchets radioactifs existants en 2013 (ANDRA 2015). *29*
Figure 5 - Contribution des radionucléides à la radiotoxicité du combustible usé (Salvatores 2005, Wigeland et al. 2006). *31*
Figure 6 – Radiotoxicité relative du combustible usé et des déchets vitrifiés en fonction du temps (CEA 2008). *31*
Figure 7 - Transmutation en mode homogène. *32*
Figure 8 - Transmutation en mode hétérogène. *32*
Figure 9 - Concept « noyaux durs » et concept « pastilles » pour les CCAm (Pouchon 2010). *33*
Figure 10 - Procédés d'obtention des pastilles céramiques d'$UAmO_2$ (Remy 2013). *34*
Figure 11 - Procédé de métallurgie des poudres pour la fabrication de pastilles d'$UAmO_2$ (Prieur et al. 2011b). *34*
Figure 12 - Description du procédé UMACS (Delahaye et al. 2013a). *35*
Figure 13 - Observation MEB de microsphères U/Nd obtenues par gélation interne après séchage (gauche) et après calcination à 1300°C (droite) (Schreinemachers et al. 2014). *36*
Figure 14 - Principe du Sphere-Cal process (Tiegs et al. 1979b). *37*
Figure 15 - Microstructure d'une pastille frittée d'UO_2 obtenue à partir de précurseurs calcinés à 800°C (Tiegs et al. 1979b). *37*
Figure 16 - Observations MEB de microsphères d'$U_{0,9}Am_{0,1}O_{2\pm\delta}$ obtenues par imprégnation de microsphères poreuses d'UO_2 (Vespa et al. 2012). *38*
Figure 17 - Principe du procédé WAR appliqué à la synthèse de microsphères d'oxyde d'uranium (Picart et al. 2015). *39*
Figure 18 - Observations MEB du traitement thermique d'une microsphère chargée en néodyme (Remy 2013). *40*
Figure 19 - Suivi cinétique des quantités de lanthanides fixées sur la résine et d'ammonium relarguées en solution (Mokhtari 2008). *44*
Figure 20 - Observations MEB de microsphères d'$U_{0,9}Am_{0,1}O_{2\pm\delta}$. *45*
Figure 21 - Analyse ATG-DSC (gauche) de la résine non chargée et de la résine chargée en cérium et ATG-µGC (droite) de la résine chargée en cérium sur la tranche granulométrique 630-800 µm (5°C/min) (Remy 2013). *46*
Figure 22 - Analyse ATG-DSC de la résine chargée en néodyme sur la tranche granulométrique 630-800 µm (2°C/min) (exo vers le bas) (Mokhtari 2008). *46*
Figure 23 - Analyse ATG-DSC de la résine chargée en uranium sur la tranche granulométrique 630-800 µm (5°C/min) (Remy 2013). *47*
Figure 24 - Analyse ATG-DSC de la résine chargée en uranium et américium sur la tranche granulométrique 630-800 µm (5°C/min) (Remy 2013). *47*
Figure 25 - Domaine d'existence des structures cristallographiques pour les sesquioxydes A : hexagonale, B : monoclinique, C : cubique (Adachi et al. 1998). *48*
Figure 26 - Diffractogramme de CeO_2 obtenu à 800°C en présence d'un étalon interne Au (Remy 2013) (fiche JCPDS 00-034-0394). *49*
Figure 27 - Spectre XAS de la résine chargée en cérium et de microsphères d'oxyde de cérium calcinées à 400°C. *49*
Figure 28 - Images MEB d'une microsphère d'oxyde de cérium calcinée à 800°C pendant 4h (Remy 2013). *51*
Figure 29 - Images MEB d'une microsphère a) UO_2 réduites à 700°C (Remy et al. 2014a) et b) $U_{0,9}Am_{0,1}O_{2\pm\delta}$ réduites à 700°C (Remy et al. 2014b). *52*
Figure 30 - Porosimétrie mercure de microsphères d'oxyde de cérium (Remy 2013). *52*
Figure 31 - Évolution de la densité apparente, densité réelle, porosité ouverte et porosité fermée de microsphères de CeO_2 calcinées à différentes températures. *54*

Figure 32 - Distribution du volume poreux et de la taille des pores pour des microsphères CeO_2 obtenues à différentes températures. 54
Figure 33 - Microstructure des microsphères d'oxydes de cérium calcinées 4h à a) 600°C ; b) et c) 1400°C (Remy 2013). 55
Figure 34 - Schéma du champ des contraintes à l'intérieur d'une sphère (Verrall 1976). 56
Figure 35 - Système permettant de déterminer la résistance à la rupture de microsphères d'oxydes (Ferreira et al. 2006). 56
Figure 36 - Courbe d'écrasement d'une microsphère d'oxyde (Ferreira et al. 2006). 57
Figure 37 - Évolution de la force à rupture des microsphères de (Th, 5%U)O_2 en fonction de leur densité apparente (Ferreira et al. 2006). 58
Figure 38 - Microsphère d'oxyde de CeO_2 calcinée à 800°C a) Courbe d'écrasement et b) Image MEB (Remy 2013). 58
Figure 39 - Évolution de la densité et de la force à rupture des microsphères de CeO_2 en fonction de la densité. 59
Figure 40 - Courbe de compressibilité de poudres céramiques et observation des différents stades de compaction (Haussonne 2005). 60
Figure 41 - Principe du procédé Calcined Resin Microspheres Pelletization (Remy 2013). 61
Figure 42 - Courbe de compressibilité pour des microsphères de CeO_2 calcinées à différentes températures (Remy 2013). 62
Figure 43 - Évolution de la contrainte Py en fonction de la force à rupture des microsphères CeO_2 calcinées à différentes températures (Remy 2013). 63
Figure 44 - Images MEB de la surface d'une pastille en crue de CeO_2 calciné à 800°C (Remy 2013). 63
Figure 45 - Images MEB de la microstructure interne d'une pastille crue de CeO_2, calcination à 800°C (Remy 2013). 64
Figure 46 - Analyse dilatométrique d'une pastille crue de CeO_2, calcination à 800°C (61,8 %DT) (Remy 2013). 64
Figure 47 - Images MEB de la surface d'une pastille frittée de CeO_2, calcination à 800°C (Remy 2013). 65
Figure 48 - Images MEB axiales (haut) et transversales (bas) de la microstructure interne d'une pastille frittée d'UO_2 (Remy 2013). 65
Figure 49 - Images MEB de la microstructure interne d'une pastille frittée de $U_{0,8}Ce_{0,2}O_2$ (Remy 2013). 66
Figure 50 - Distribution granulométrique de la résine IMAC HP333 humide. 72
Figure 51 - Évolution du pH de la charge au cours de la fixation d'une solution de nitrate de cérium(III) 0,25 mol/L sur une résine carboxylique IMAC HP333 (distribution granulométrique 630-800 µm). 75
Figure 52 - Montage en parallèle utilisé pour la fixation des solutions mixtes. 76
Figure 53 - Isotherme de fixation du cérium sur les résines. 78
Figure 54 - Analyse ATG-DSC de la résine IMAC HP333 à 2°C/min. 79
Figure 55 - Analyses ATG-DSC de résines a) RCe, RGd et b) R$Ce_{0,8}Gd_{0,2}$ à 2°C/min. 79
Figure 56 - Processus de décomposition des résines chargées en lanthanides. 81
Figure 57 - Observation MEB de microsphères de CeO_2 obtenues après une calcination à 800°C dans un four à moufle. 84
Figure 58 - Diffractogrammes obtenus après broyage de microsphères a) de cérium (fiche JCPDS 00-034-0394) et b) de gadolinium (fiche JCPDS 00-012-0797) calcinées à 800°C de granulométrie 630-800 µm. 84
Figure 59 - Observations MEB de la microstructure d'une microsphère CeO_2 calcinée à 800°C. 88
Figure 60 - Observations MEB de la microstructure d'une microsphère Gd_2O_3 calcinée à 800°C. 88
Figure 61 - Observations MEB de la microstructure d'une microsphère $(Ce_{0,8}Gd_{0,2})O_{1,9\pm\delta}$ calcinée à 800°C. 88
Figure 62 - Images de tomographie X d'une microsphère de Gd_2O_3 calcinées à 800°C. Taille du pixel=200 nm. 89
Figure 63 - Observations MEB de microsphères $(Ce_{0,8}Gd_{0,2})O_{1,9\pm\delta}$ calcinées à 800°C. 90
Figure 64 - Distribution du volume poreux en fonction de la taille de la porosité pour des microsphères Gd_2O_3 (poreuses) calcinées à 800°C. 91
Figure 65 - Distribution du volume poreux en fonction de la taille de la porosité pour des microsphères $(Ce_{0,8}Gd_{0,2})O_{2\pm\delta}$ calcinées à 800°C. 92
Figure 66 - Distribution du volume poreux en fonction de la taille de la porosité pour des microsphères Gd_2O_3 calcinées dans un four à moufle et dans un four tubulaire à 800°C. 94
Figure 67 - Image de tomographie X d'une microsphère Gd_2O_3 (dense) calcinée dans un four tubulaire à 800°C. 95

Figure 68 - Distribution granulométrique avant et après calcination de résines non triées chargées en gadolinium. 96
Figure 69 - Analyses ATG-DSC de résines chargées gadolinium non triées à 2°C/min. 97
Figure 70 - Analyses ATG pour des résines $RCe_{1-x}Gd_x$. x la teneur théorique en gadolinium. 98
Figure 71 - Analyses DSC pour des résines $RCe_{1-x}Gd_x$. x la teneur théorique en gadolinium. 98
Figure 72 - Évolution de la température de début de calcination et de l'énergie émise lors de la calcination en fonction de la teneur théorique en gadolinium dans la solution initiale. 99
Figure 73 - Évolution de la densité apparente des microsphères oxyde en fonction de la teneur théorique en gadolinium dans la solution initiale. 101
Figure 74 - Distribution du volume poreux en fonction de la taille de la porosité pour des microsphères Gd_2O_3 calcinées dans un four à moufle à 800°C, 1000°C et 1400°C. 102
Figure 75 - Observations microscopiques de la microstructure interne de microsphères de Gd_2O_3 calcinées à 800°C a) 1000°C b) et 1400°C c) dans un four à moufle. 103
Figure 76 - Microstructure interne de microsphères CeO_2 calcinées dans un four à moufle à 800°C a) et 1400°C b). 103
Figure 77 - Évolution de la densité apparente des microsphères $(Ce_{1-x}Gd_x)O_{2-x/2\pm\delta}$ en fonction de la température de calcination. x et y la teneur théorique respective en cérium et gadolinium. 104
Figure 78 - Évolution de la densité apparente des microsphères $(Ce_{1-x}Gd_x)O_{2-x/2\pm\delta}$ en fonction de la teneur en gadolinium à différentes températures. x et y la teneur théorique respective en cérium et gadolinium. 104
Figure 79 - Simulation de la compaction de poudres céramiques en FEM (Pizette 2009). 110
Figure 80 - Distribution de densité dans une pastille pressée suivant un cycle simple effet (Alvain 2001). 110
Figure 81 - Différences entre approche FEM et approche DEM pour la mise en forme de matériau (Pizette et al. 2007). 111
Figure 82 - Méthode de description d'un assemblage de particules par éléments finis et éléments discrets. 112
Figure 83 - Représentation d'une boite de simulation en conditions a) parois rigides et b) périodiques en DEM (Pizette et al. 2007). Les particules représentées en pointillés et dont le centre se retrouve en dehors de la boite de simulation sont translatées vers la face opposée. 114
Figure 84 - Étapes successives lors d'une simulation DEM. Un schéma similaire est appliqué pour les moments et les rotations. 115
Figure 85 - Représentation de deux particules de rayons R_1 et R_2 en contact de Hertz. 119
Figure 86 - Représentation de deux particules de rayons R_1 et R_2 en contact et liées par un pont solide. 121
Figure 87 - Représentation des moments résistants entre deux particules. 122
Figure 88 - Description du mode de rupture d'un pont solide en traction et en cisaillement. 123
Figure 89 - Approche multi-échelle réalisée dans le cadre de ce travail de thèse. Le Chapitre 3 est consacré au comportement mécanique de deux demi-agrégats en contact, le Chapitre 4 au comportement mécanique d'une microsphère et le Chapitre 5 au comportement mécanique de plusieurs microsphères. 127
Figure 90 - Étapes permettant d'obtenir un empilement de sphères. Z représentant le nombre de coordination des sphères. 129
Figure 91 - Observations MEB de la microstructure d'une microsphère de CeO_2 calcinée à 800°C, visualisation des grains (Remy 2013). 130
Figure 92 - Représentation schématique de deux demi-agrégats en contact. On distingue les ponts solides entre les grains (schématisés par les traits bleus) et le pont solide entre les deux agrégats (schématisé par les tirets rouges). ... 131
Figure 93 - Simulation d'un essai de traction. 132
Figure 94 - a) Courbe d'essai de traction sur deux demi-agrégats avec $a_b/R=0,2$ et $x_b/R=0,2$. b) Nombre de pont solides cassés au cours d'un essai de traction. 133
Figure 95 - Classes d'équivalence après un essai de traction sur deux demi-agrégats avec $a_b/R=0,2$ et $x_b/R=0,2$. 133
Figure 96 - Influence de la taille du contact entre deux agrégats sur la valeur du module d'Young des agrégats et celle de la contrainte à rupture. La droite noire correspond au résultat de l'Eq. 50. 135
Figure 97 - Influence de la taille du contact entre deux grains sur la valeur du module d'Young des agrégats et celle de la contrainte à rupture. 136

Figure 98 - Influence de la taille du contact entre deux grains sur la valeur de la contrainte à rupture. 137
Figure 99 - Simulation d'un essai de cisaillement. 137
Figure 100 - Courbe d'essai de cisaillement sur deux demi-agrégats avec a_b/R=0,2 et x/R=0,2. 138
Figure 101 - Microstructure en fin de cisaillement. Les couleurs différentes indiquent les particules isolées liées à la rupture des contacts. 138
Figure 102 - a) Comparaison essai de compression-essai de traction sur deux demi-agrégats avec a_b/R=0,2 et x/R=0,2. a) Courbe d'essai de compression sur deux demi-agrégats avec a_b/R=0,2 et x/R=0,2. 139
Figure 103 - a) Classes d'équivalence et b) nombre ponts solides cassés après un essai de compression à 6% de déformation (vue de coupe). 139
Figure 104 - Remontée d'une échelle dans la représentation d'un agrégat en DEM. 140
Figure 105 - Micropresse utilisée pour les essais d'écrasement. 144
Figure 106 - Courbes d'écrasement de microsphères a) CeO_2, b) Gd_2O_3 (poreuses) calcinées dans un four à moufle et c) Gd_2O_3 (denses) calcinées dans un four tubulaire. 145
Figure 107 - Évolution de la valeur de σ_{max} en fonction de la densité apparente. 147
Figure 108 - Implémentation d'une micropresse dans un microscope électronique à balayage. 148
Figure 109 - Courbe d'écrasement d'une microsphère CeO_2. Les points a, b et c renvoient à la Figure 110. 148
Figure 110 - Observations MEB de l'écrasement d'une microsphère CeO_2, a) déformation 0%, b) 4% et c) 4,5%. La Figure 109 présente la courbe force-déformation associée. 149
Figure 111 - Courbe d'écrasement d'une microsphère Gd_2O_3calcinée à 800°C dans un four tubulaire. Les points a, b et c renvoient à la Figure 111 et le point d à la Figure 113. 149
Figure 112 - Observations MEB de l'écrasement d'une microsphère Gd_2O_3 (dense) calcinée dans un four tubulaire à a) 3%, b) 7,5% et c) 9% de déformation. 150
Figure 113 - Observations MEB de l'écrasement après une déformation de 11%d'une microsphère Gd_2O_3calcinée à 800°C dans un four tubulaire. 150
Figure 114 - Évolution de la force à rupture des microsphères d'oxyde mixte en fonction de la densité apparente. 151
Figure 115 - Évolution de la force à rupture des microsphères $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$ en fonction de la teneur en gadolinium. ... 153
Figure 116 - Évolution de la contrainte à rupture de toutes les microsphères d'oxyde synthétisées en fonction de la densité. 153
Figure 117 - Courbes d'écrasement de 1 microsphère (verte) et 2 microsphères (noire) de CeO_2. 154
Figure 118 - Observations MEB de l'écrasement de deux microsphères de CeO_2 ayant des diamètres quasiment identiques. 154
Figure 119 - Observations MEB de l'écrasement de deux microsphères de CeO_2 ayant des diamètres quasiment identiques, présence d'un cône de matière à l'interface des deux microsphères. 155
Figure 120 - Observations MEB de l'écrasement de deux microsphères de CeO_2 ayant des diamètres différents. 155
Figure 121 - Observations MEB de l'écrasement de trois microsphères de CeO_2 ayant des diamètres différents. 156
Figure 122 - Observations MEB de l'écrasement de trois microsphères de CeO_2 de diamètres identiques. 156
Figure 123 - Démarche utilisée en simulation au cours de ce travail. Chapitre 3 : simulation de l'écrasement d'une microsphère. 157
Figure 124 - Extraction d'une microsphère simulée à partir d'un empilement aléatoire compact de particules. Les couleurs correspondent aux nombres de coordination des particules. 158
Figure 125 - Observations MEB. Les cercles schématisent les agrégats d'une microsphère de CeO_2 (Remy 2013). 158
Figure 126 - Représentation d'une microsphère simulée comme un assemblage d'agrégats sphériques de diamètre 2 µm. 159
Figure 127 - Description du mode de rupture d'un pont solide en traction et en cisaillement. 162
Figure 128 - Influence des paramètres d'entrée a) E_{ag} (avec σ_b =1,4 GPa) et b) σ_b (avec E_{ag}=30 GPa) sur les courbes d'écrasement simulées de microsphères denses ($\rho_{empilement}$ = 0,64). 163
Figure 129 - Influence des paramètres d'entrée a) E_{ag} (avec σ_b=0,05 GPa) et b) σ_b (avec Eag=30 GPa) sur les courbes d'écrasement simulées de microsphères denses ($\rho_{empilement}$=0,48). 164

Figure 130 - Courbe d'écrasement simulée ajustée sur les courbes d'écrasement expérimentales pour une microsphère a) CeO_2 pour un empilement compact (80000 particules), b) CeO_2 pour un empilement poreux (280000 particules), c) Gd_2O_3 (poreuses) calcinée dans un four à moufle et d) Gd_2O_3 (denses) calcinée dans un four tubulaire à 800°C. 165
Figure 131 - Nombre de liaisons cassées en cisaillement et traction lors de l'écrasement d'une microsphère simulée de CeO_2. 168
Figure 132 - Vue en coupe de l'endommagement d'une microsphère simulée de CeO_2 (N=80000) à différentes déformations. a) 0%, b) 3%, c) 5%, d) 6% et e) 8%. Les couleurs représentent le nombre de ponts solides cassés. 168
Figure 133 - a) Écrasement d'une microsphère de CeO_2 à 8% de déformation. Écrasement simulé d'une microsphère de CeO_2 (N=80000) : b) visualisation des ponts solides cassés, c) visualisation des morceaux après fracture. 169
Figure 134 - Reproductibilité des essais d'écrasement en simulations discrètes. Écrasement suivant les directions x, y et z. 169
Figure 135 - Représentation de microsphères simulée avec des défauts a) sphérique de rayon 10 µm et b) ellipsoïdaux. $R_{\mu sphère}$ = 50 µm. 170
Figure 136 - Courbes d'écrasement pour des microsphères incorporant un défaut central sphériques de différents diamètres. $R_{\mu sphère}$ = 50 µm. 170
Figure 137 - Courbes d'écrasement d'une microsphère incorporant un défaut ellipsoïdal suivant plusieurs directions et comparaison avec une microsphère « pleine ». 171
Figure 138 - a) Observation en tomographie X d'une microsphère de Gd_2O_3 poreuse. b) Représentation d'une boite de simulation avec des agrégats de 2 µm. c) microsphère simulée avec le défaut observé en tomographie X. 172
Figure 139 - Courbes d'écrasement de microsphères simulées dense, poreuse et incorporant le défaut observé en tomographie X. 173
Figure 140 - Reproductibilité des essais d'écrasement d'une microsphère simulée avec le défaut observé en tomographie X. Écrasement suivant les directions x, y et z. E_{ag}=20 GPa, σ_b=0 ,25 GPa. 174
Figure 141 - Représentation DEM de deux microsphères en contact. 174
Figure 142 - Courbes d'écrasement de deux microsphères simulées en contact et comparaison avec l'écrasement d'une microsphère simulée, E_{ag}=0,15 GPa, σ_b=0,01 GPa. Les points a, b, c et d renvoient à la Figure 143. 175
Figure 143 - Vues en coupe de l'écrasement de deux microsphère simulées de même diamètres pour une déformation de a) 6%, b) 7%, c) 8%, d) 14% 175
Figure 144 - Observation en DEM du cone de matière densifié formé après fracture d'une microsphère. Les couleurs indique le déplacement suivant l'axe de l'écrasement en µm. 176
Figure 145 - Observations microscopiques et visualisation DEM de l'écrasement de deux microsphères en contact. 176
Figure 146 - a) Écrasement de deux microsphères simulées de diamètres différents et b) comparaison avec l'écrasement de microsphères CeO_2. 177
Figure 147 - Courbes d'écrasement simulées de 2 microsphères en contact, l'une avec un diamètre R, l'autre avec un diamètre égal à 0,7xR. Comparaison avec l'écrasement d'une microsphère. 177
Figure 148 - Presse instrumentée simple effet et matrice tri-coquille. 181
Figure 149 - Courbe de compressibilité pour l'écrasement de microsphères de CeO_2 calcinée à 800°C dans un four tubulaire. 184
Figure 150 - Courbe de compressibilité pour l'écrasement de microsphères de CeO_2 calcinée à 800°C dans un four tubulaire et identification des différents stades intervenant au cours de la compaction. 186
Figure 151 - Courbe de compressibilité pour l'écrasement de microsphères de gadolinium calcinées à 800°C dans un four tubulaire a) échelle linéaire en abscisse, b) échelle logarithmique en abscisse. 188
Figure 152 - Observations MEB d'une pastille de CeO_2 à partir de microsphères calcinées à 800°C et pressées à 560 MPa. 190
Figure 153 - Observations MEB de la microstructure interne d'une pastille de CeO_2 à partir de microsphères calcinées à 800°C et pressées à 560 MPa. 190

Figure 154 - a) Observations MEB de la microstructure interne d'une pastille de CeO_2 à partir de microsphères calcinées à 800°C et pressées à 560 MPa, b) identification de la taille des particules par analyses d'images, c) distribution granulométrique de la taille des particules. 191
Figure 155 - Observations MEB d'une pastille de Gd_2O_3 à partir de microsphères Gd_2O_3 (denses) et pressées à 560 MPa. Identification de zones hétérogènes avec présence de fantômes de microsphères (rouge) et de zones homogène (jaune). 191
Figure 156 - Observations MEB de la microstructure interne d'une pastille de Gd_2O_3 à partir de microsphères calcinées à 800°C dans un four tubulaire et pressées à 560 MPa. 192
Figure 157 - Courbes de compressibilité à différentes pressions appliquées pour des microsphères d'oxyde de a) cérium et b) Gd_2O_3 (denses) calcinées à 800°C. 192
Figure 158 - Densités, après éjection, de pastilles de CeO_2 et Gd_2O_3 pressées à différentes contraintes. 193
Figure 159 - Observations MEB de la microstructure interne d'une pastille de CeO_2 à partir de microsphères calcinées à 800°C et pressées à a) 140 MPa, b) 280 MPa et c) 420 MPa. 194
Figure 160 - Observation MEB d'une pastille de Gd_2O_3 pressée à 280 MPa et présentant une microstructure composée de microsphère fissurée et de « poudre » de microsphères. 195
Figure 161 - Observations MEB radiales de la microstructure interne d'une pastille de Gd_2O_3 à partir de microsphères calcinées à 800°C dans un four tubulaire et pressées à a) 140 MPa, b) 280 MPa, c) 420 MPa et d) 560 MPa. 195
Figure 162 - Représentation schématique d'un essai de compression diamétrale ou essai brésilien. 196
Figure 163 - Courbe de compression diamétrale pour une pastille de Gd_2O_3 pressée à 560 MPa. 197
Figure 164 - Contraintes à rupture en traction des pastilles CeO_2 et Gd_2O_3 en fonction de la densité. 198
Figure 165 - Observations MEB de la microstructure interne d'une pastille de CeO_2 pressée à a) 140 MPa, b) 280 MPa, c) 420 MPa et d) 560 MPa et fracturée par essai brésilien. 198
Figure 166 - Observation MEB d'une fracture de pastille de Gd_2O_3 pressée à 560 MPa. 199
Figure 167 - Observation MEB d'une fracture de pastille de Gd_2O_3 pressée à 140 MPa. 199
Figure 168 - Courbes de compressibilité pour l'écrasement de microsphères de cérium-gadolinium avec différentes teneurs calcinées à 800°C dans un four à moufle. 200
Figure 169 - Évolution de la densité d'empilement pour des microsphères $(Ce_{1-x}Gd_x)O_{2\pm\delta}$. x la teneur théorique en gadolinium, en fonction de leur densité apparente. 200
Figure 170 - Evolution de la valeur de la pression P_{y1} en fonction de la force à rupture d'une microsphère. 201
Figure 171 - Distribution en taille des microsphères de Gd_2O_3 triées et non triées. 201
Figure 172 - Démarche utilisée en simulation au cours de ce travail. Chapitre 5 : simulation de l'écrasement de plusieurs microsphères. 203
Figure 173 - Représentation schématique d'une pastille et du VER. 203
Figure 174 - Représentation de 2 microsphères dans une d'une boite de simulation avec conditions périodiques. 204
Figure 175 - Représentation du VER de 6 et 20 microsphères. 204
Figure 176 - Courbes de compressibilité simulées pour l'écrasement de 6 et 20 microsphères. 205
Figure 177 - Démarche utilisée pour l'écrasement de 6 microsphères. 205
Figure 178 - Courbes de compressibilité simulées de CeO_2 ajustées avec plusieurs valeurs de densités d'agrégats. 207
Figure 179 - Courbes de compressibilité simulées de Gd_2O_3 à partir de microsphères (poreuses) ajustées avec différentes valeurs de densité d'agrégats. 208
Figure 180 - Courbes de compressibilité expérimentale et simulées pour l'écrasement de microsphères de gadolinium calcinée à 800°C dans un four tubulaire. 209
Figure 181 - Observation d'une face de la boite de simulation à différentes densités a) 31%, b) 35%, c) 48% et d) 52% montrant l'évolution de la microstructure d'un empilement de microsphères au cours de la compaction (haut) et le nombre de ponts solides cassés (bas). 210
Figure 182 - Observations de la microstructure du VER après compaction à 560 MPa. 210
Figure 183 - Observations de la microstructure du VER après compaction à 560 MPa a) visualisation des déformations des microsphères et b) visualisation des liaisons encore existantes. 211

Figure 184 - Coupe de la microstructure du VER après compaction à 560 MPa a) visualisation des microsphères déformées et b) visualisation des contacts par agrégat. La zone avec un faible nombre de contacts est localisée à l'interface de la microsphère qui a survécu à la compaction (voir Figure 183b). 211
Figure 185 - Évolution de la densité et du nombre de liaisons cassées en traction et cisaillement lors de la compaction simulée de microsphères de gadolinium. 212
Figure 186 - Ajustement de la courbe de compaction simulée sur la courbe expérimentale pour l'écrasement de microsphères de Gd_2O_3 (denses). 212
Figure 187 - Histoire d'un pont solide lors d'une série de charge-décharge-charge 213
Figure 188 - Simulation de la décharge d'un compact de Gd_2O_3 obtenu avec les paramètres d'entrée E_{ag}=28 GPa et σ_b=1,3 GPa. 214
Figure 189 - Observations MEB de pastilles frittées à a) 1200°C et b) 1400°C et obtenues par compaction à 560 MPa de calcinées à 800°C de microsphères de $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}$. 222
Figure 190 - a) Représentation DEM du VER après pressage à 560 MPa et décharge, visualisation des microsphères initiales. Représentation binaire de la tranche du VER observée en a) (le blanc représente la matière), b) après pressage et c) après frittage. 223
Figure 191 - Observations tomographiques de la microstructure interne de microsphères chargées en cérium au cours du traitement thermique. a) à 150°C, b) à 250°C, c) à 400°C et d) à 800°C. 223

Liste des tableaux

Tableau 1 - Configuration électronique des lanthanides et de leurs ions communs (Cotton 2006). 41
Tableau 2 - Configuration électronique des actinides et de leurs ions communs (Cotton 2006). 41
Tableau 3 - Degré d'oxydation des lanthanides (x degré le plus stable en solution, (x) degré instable en solution) (Seaborg 1993). 41
Tableau 4 - Degré d'oxydation des actinides (x degré le plus stable en solution, (x) degré instable en solution) (Seaborg 1993). 42
Tableau 5 - Rayons ioniques des cations lanthanides et actinides en fonction du nombre de coordination (Shannon 1976, David 1986). 42
Tableau 6 - Propriétés des microsphères calcinées à 800°C. 51
Tableau 7 - Surfaces spécifiques et tailles de grains des microsphères d'oxydes. 53
Tableau 8 - Propriétés des microsphères d'oxydes de cérium en fonction de la température de calcination (Remy 2013). 53
Tableau 9 - Comportement mécanique des microsphères d'oxydes de cérium calcinées à différentes températures. 59
Tableau 10 - Densités des pastilles crues de microsphères calcinées à 800°C, pressées à 500 ± 50 MPa. 63
Tableau 11 - Densités des pastilles frittées de microsphères calcinées à 800°C, pressées à 500 ± 50 MPa. 65
Tableau 12 - Volumes mis en jeu pour la préparation des solutions mixtes de fixation. 74
Tableau 13 - Rapports expérimentaux n_{Ce}/n_{Gd} dans les solutions de chargement. 74
Tableau 14 - Diamètres moyens des résines chargées R_3Ce, R_3Gd et $R_3(Ce_{0,8}Gd_{0,2})$. 76
Tableau 15 - Bilan de la fixation de lanthanides sur la résine. Expression de la capacité utile de la résine pour chaque fixation. 77
Tableau 16 - Rapports n_{Ce}/n_{Gd} fixés sur les résines IMAC HP333. 77
Tableau 17 - Pertes de masse observées lors d'analyses ATG de résines chargées en métal. 80
Tableau 18 - Pertes de masse expérimentales et théoriques lors des réactions de décompositions thermiques de résines RCe, RGd et $RCe_{0,8}Gd_{0,2}$. 82
Tableau 19 - Calcinations réalisées sur des résines RCe, RGd et $RCe_{0,8}Gd_{0,2}$. 83
Tableau 20 - Paramètres de maille et masses volumiques théoriques des oxydes CeO_2, $(Ce_{0,8}Gd_{0,2})O_{1,9}$ et Gd_2O_3. 85
Tableau 21 - Diamètres moyens, densités, porosités et surfaces spécifiques des microsphères oxyde. 86
Tableau 22 - Distribution de la porosité et taille de pores pour les microsphères de Gd_2O_3, $(Ce_{0,8}Gd_{0,2})O_{1,9\pm\delta}$ et CeO_2. 92
Tableau 23 - Diamètres moyens et densités apparentes des microsphères d'oxyde Gd_2O_3 dans un four à moufle et dans un four tubulaire. 93
Tableau 24 - Taille des pores et volume poreux de la macroporosité et de la mésoporosité pour des microsphères Gd_2O_3 calcinées à 800°C dans un four à moufle et dans un four tubulaire. 94
Tableau 25 - Diamètres moyens, densités apparentes et surfaces spécifiques des microsphères oxyde non triées. 96
Tableau 26 – Calcul de l'énergie ΔH relative à la transformation du métal. 100
Tableau 27 - Paramètres de maille et masses volumiques théoriques des oxydes $(Ce_{1-x}Gd_x)O_{2-x/2}$, x la tenur en gadolinium. 100
Tableau 28 - Diamètres moyens et densités apparentes des microsphères oxydes $(Ce_{1-x}Gd_x)O_{2\pm\delta}$. x la teneur théorique en gadolinium. 101
Tableau 29 - Diamètres moyens et densités apparentes pour des microsphères Gd_2O_3 calcinées à 800°C dans un four à moufle. 102
Tableau 30 - Récapitulatif des expressions des principales forces de contact (négatives en traction) et des critères de rupture utilisés dans les différents chapitres. 128
Tableau 31 - Propriétés d'un empilement compact de grains. 130
Tableau 32 Valeurs des paramètres a_i pour un empilement « jammed » (Kumar et al. 2016). 135
Tableau 33 - Propriétés mécaniques expérimentales des microsphères de CeO_2, Gd_2O_3 (poreuses) et Gd_2O_3 (denses). 146

Tableau 34 - Comportements mécaniques à l'écrasement des microsphères d'oxydes mixtes de différentes compositions et calcinées dans un four à moufle à 800°C. 151
Tableau 35 - Forces et contraintes à rupture des microsphères de Gd_2O_3 calcinées dans un four à moufle à 800, 1000 et 1400°C. 152
Tableau 36 – Densités, diamètres, nombre de coordination des agrégats et rayon du pont solide entre deux agrégats pour des microsphères de CeO_2, Gd_2O_3 (poreuses) et Gd_2O_3 (denses). 160
Tableau 37 - Diamètres moyens des microsphères expérimentales de CeO_2, Gd_2O_3 (poreuses) et Gd_2O_3 (denses). 160
Tableau 38 - Valeurs du rapport $\boldsymbol{rexp2rsimul2}$ pour des microsphères de CeO_2, Gd_2O_3 (poreuses) et Gd_2O_3 (denses). 161
Tableau 39 - Paramètres d'entrée utilisés pour l'ajustement des courbes d'écrasement simulées pour les microsphères de CeO_2 (selon deux hypothèses) et Gd_2O_3 calcinées dans un four à moufle et Gd_2O_3 calcinées dans un four tubulaire à 800°C. 165
Tableau 40 - Caractéristiques des microsphères simulées de Gd_2O_3 calcinées à différentes températures. 167
Tableau 41 - Paramètres d'entrée pour l'ajustement de courbes simulées de Gd_2O_3 calcinées à différentes températures dans un four à moufle. 167
Tableau 42 - Propriétés des microsphères simulées ayant une densité homogène et incorporant de la porosité par l'intermédiaire d'un défaut observé en tomographie X ou répartie de manière homogène. 173
Tableau 43 - Caractéristiques des pastilles crues de CeO_2 et Gd_2O_3 poreuses et denses après éjection de la matrice..... 183
Tableau 44 - Densités d'empilement, sous charge, après décharge et crue issues de la compaction de microsphères de CeO_2 calcinée à 800°C présentée Figure 149. 185
Tableau 45 - Densités crues, d'empilement, rapports de compression et rebonds axiaux et radiaux des pastilles de CeO_2 et Gd_2O_3. 186
Tableau 46 - Valeurs des contraintes P_{y1}, P_{y2} et P_{y3} pour la compaction de microsphères de CeO_2 et Gd_2O_3. 189
Tableau 47 - Densités crues pour les pastilles (après éjection) obtenues par compaction à différentes pressions de microsphères de CeO_2 et Gd_2O_3 (denses). 193
Tableau 48 - Valeurs de contraintes à rupture en traction des pastilles de CeO_2 et Gd_2O_3 pressées à différentes pressions. 197
Tableau 49 - Densité crue, densité d'empilement et rapport de compression des pastilles de $(Ce_{1-x}Gd_x)O_{2-\frac{x}{2}}$. 200
Tableau 50 - Propriétés des pastilles de gadolinium obtenues à partir de microsphères d'oxyde triées ou non triées 202
Tableau 51 - Densités des pastilles crues et frittées de $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}$ pressées à différentes contraintes appliquées..... 221

Liste des abréviations

a	Rayon du contact de Hertz
a_b	Rayon du pont solide entre deux agrégats
CCAm	Couvertures Chargées en Américium
CRMP	Calcined Resin Microsphres Pelletization
$D_{\mu sphère}$	Diamètre moyen des microsphères
DRX	Diffraction des Rayons X
dp3D	discrete powder 3D
DEM	Méthode des éléments discrets
E	Module d'Young d'un grain
E_{ag}	Module d'Young d'un agrégat
F_{max}	Force maximale
FEM	Méthode des éléments finis
F_{max}	Force maximale associée à la rupture d'une microsphère
γ	Énergie de surface du grain dense
Gd_2O_3 (denses)	Microsphères Gd_2O_3 calcinées dans un four tubulaire
Gd_2O_3 (poreuses)	Microsphères Gd_2O_3 calcinées dans un four à moufle
MEB	Microscope Électronique à Balayage
P_y	Yield Pressure
ν	Coefficient de Poisson du grain dense
ν_{ag}	Coefficient de Poisson de l'agrégat poreux
$R_{\mu sphère}$	Rayon d'une microsphère
R_{ag}	Rayon d'un agrégat
REI	Résine Échangeuse d'Ion
$\rho_{agrégat}$	Densité d'un agrégat
$\rho_{apparent}$ ou ρ_{app}	Densité apparente d'une microsphère
ρ_{crue}	Densité d'une pastille crue
$\rho_{empilement}$	Densité de l'empilement d'agrégat dans une microsphère
$\rho_{frittée}$	Densité d'une pastille frittée
$\rho_{réelle}$	Densité réelle d'une microsphère
$\rho_{théorique}$ ou DT	Masse volumique théorique des oxydes
σ_{max}	Contrainte maximale
VER	Volume Élémentaire Représentatif
WAR	Weak Acid Resin
x_b	Rayon du pont solide entre deux grains
Z_b	Nombre de contacts moyen par agrégat

Introduction

En France, la production d'électricité est couverte majoritairement par l'industrie électronucléaire grâce au fonctionnement de 58 Réacteurs à Eau Pressurisée (REP). Le combustible utilisé dans ces réacteurs est soit de l'oxyde d'uranium enrichi, dit UOx (Uranium Oxide), soit de l'oxyde d'uranium appauvri mélangé à du plutonium, dit MOx (Mixed Oxide) : ils se présentent sous la forme d'un empilement de pastilles céramiques dans un crayon, introduit dans les réacteurs sous forme d'assemblage. À l'issue du passage en réacteur, le combustible usé est composé d'uranium, de plutonium, d'actinides mineurs et de produits de fission. La France a fait le choix d'un cycle nucléaire avec l'option du mono-recyclage du plutonium consistant à recycler et réutiliser les radioéléments fissiles valorisables tels que l'uranium encore partiellement enrichi (dit uranium de retraitement, URT) et le plutonium sous forme de nouveaux combustibles UOx et MOx. En aval du cycle nucléaire, les radioéléments non valorisables comme les produits de fission et les actinides mineurs sont considérés comme des déchets ultimes de Haute Activité et sont conditionnés dans une matrice vitreuse stable où se concentre la quasi-totalité de la radioactivité de l'ensemble des déchets nucléaires.

Le devenir des déchets de Haute Activité sur le long terme constitue une question scientifique et un enjeu sociétal de premier plan pour la France qui a lancé depuis la loi Bataille (Loi 1991) un programme de recherche ambitieux poursuivi par la loi programme du 28 juin 2006 (Loi 2006). Ces projets s'articulent autour de trois axes : séparation-transmutation des éléments radioactifs à vie longue, stockage réversible des déchets en couche géologique profonde et entreposage. La première option envisagée vise la transmutation des actinides mineurs en radionucléides à vie plus courte dans les réacteurs à neutrons rapides. Parmi les actinides mineurs destinés aux colis de verre, l'américium est l'actinide à traiter prioritairement car sa radiotoxicité à long terme ainsi que sa puissance thermique sont les plus pénalisantes pour la perspective de leur stockage en couche géologique profonde.

Deux voies de transmutation de l'américium dans les Réacteurs à Neutrons Rapides (RNR) sont envisagées : le mode homogène et le mode hétérogène (CEA 2012).

D'un côté, le mode homogène consiste à diluer l'américium dans l'ensemble du combustible MOX-RNR dans des proportions de l'ordre du pourcent atomique pour ne pas perturber la neutronique du cœur. Ce mode n'est pas le scénario retenu par le CEA car il implique la fabrication d'un volume important de combustible de nature irradiante (car comportant de l'américium) et la mise en place d'ateliers très coûteux.

D'un autre côté, le mode hétérogène consiste à concentrer l'américium en périphérie du cœur des réacteurs dans des assemblages spécifiques appelés Couvertures Chargées en Américium (CCAm) et est considéré désormais comme le scénario de transmutation de référence par le CEA. L'américium est introduit dans les réacteurs sous la forme de pastilles céramiques d'oxydes mixtes uranium-américium de composition $U_{1-x}Am_xO_2$ où la teneur en américium varie dans une plage allant de 10 à 20%. Classiquement, les pastilles céramiques d'$U_{1-x}Am_xO_2$ sont produites grâce au procédé conventionnel de métallurgie des poudres (Prieur *et al.* 2011b, Delahaye *et al.* 2013a). La poudre subit une étape de préparation du milieu granulaire avant d'être pressée et frittée pour obtenir *in fine* des pastilles céramiques denses et homogènes. L'étape de préparation du milieu granulaire est fortement génératrice de poussières fines, contaminantes et irradiantes et leur dissémination peut poser des problèmes pour l'exposition radiologique du personnel et le maintien

en bon état de propreté radiologique des équipements. Ainsi pour supprimer ces étapes de préparation du milieu granulaire, des études s'intéressent à l'utilisation de précurseurs non-pulvérulents (*dustless* en anglais) sous la forme de sphérules non consolidées, c'est-à-dire ayant une tenue mécanique en compression faible, et de tailles sub-millimétriques. La géométrie sphérique est recherchée car elle confèrerait une coulabilité plus efficace aux précurseurs par rapport aux poudres et améliorerait le processus de remplissage des matrices de compression.

Un des procédés permettant la fabrication de précurseurs sphériques est le procédé Weak Acid Resin (WAR) (Weber *et al.* 1977) qui repose sur la fixation de cations métalliques sur une résine échangeuse d'ions. La fixation sur résines est suivie d'une étape de traitement thermique qui permet de transformer les résines chargées en oxyde métallique. La géométrie sphérique initiale des résines est préservée au cours du traitement thermique et conduit donc à des microsphères d'oxyde parfaitement sphériques. Les pastilles céramiques sont ensuite obtenues par le procédé Calcined Resin Microspheres Pelletization (CRMP) (Remy *et al.* 2012) où les microsphères d'oxyde sont directement compactées sous forme de pastilles. Une dernière étape de frittage permet alors l'obtention de pastilles céramiques.

Dans le cas des Couvertures Chargées en Américium, les pastilles de combustibles doivent être denses et homogènes après frittage pour optimiser la transmutation de l'américium. Dans cette optique, notre étude s'intéresse plus précisément à la partie mise en forme par compaction de ces précurseurs sphériques non consolidés. Dans le but de faciliter la mise en œuvre des expériences, les oxydes d'actinides sont simulés à l'aide d'oxydes de lanthanides, dans notre cas le cérium et le gadolinium.

L'objectif de ces travaux de thèse est donc de comprendre l'étape de compaction des microsphères en pastille en s'intéressant notamment aux propriétés mécaniques des microsphères et à leur aptitude à la compaction à travers une approche à la fois expérimentale et numérique.

Dans un premier temps, nous nous intéresserons aux conditions de synthèse de microsphères oxydes par le procédé Weak Acid Resin et à l'influence de certains paramètres de synthèse sur les propriétés structurales et microstructurales des microsphères. Cette partie fera l'objet du Chapitre 2 de ce manuscrit. Au cours de ce chapitre une description multi-échelle des microsphères d'oxyde sera mise en évidence avec des microsphères (quelques centaines de micromètres) composées d'agrégats (quelques micromètres) eux-mêmes composés de grains (quelques dizaines de nanomètres). Notre étude s'intéressera donc à l'impact de la compaction sur la microsphère à différentes échelles (grains, agrégats, microsphères).

Le Chapitre 3 sera consacré à l'état de l'art de la simulation par la méthode des éléments discrets et à l'étude du comportement des agrégats micrométriques, constituant la microsphère, soumis à différentes sollicitations mécaniques. L'étude expérimentale à cette échelle n'étant pas possible, nous avons choisi d'utiliser la simulation par la méthode des éléments discrets (Martin *et al.* 2003). Cette méthode permet de représenter les matériaux à caractère granulaire comme des assemblages de particules en interaction les unes avec les autres par l'intermédiaire de leurs contacts. Le principe des simulations par la méthode des éléments discrets ainsi que l'étude numérique du comportement mécanique de deux agrégats en contact en traction, compression et cisaillement seront ainsi développés au cours de ce chapitre et permettront de déterminer les paramètres mécaniques des agrégats.

Forts des simulations réalisées sur le comportement de deux agrégats, nous nous intéresserons ensuite au comportement mécanique d'une microsphère. Des essais d'écrasement in-situ dans un Microscope

Électronique à Balayage (MEB) d'une microsphère seront réalisés pour déterminer la tenue mécanique en compression des microsphères et comprendre les phénomènes de rupture. L'étude de l'influence des paramètres expérimentaux tels que la composition des microsphères ou la température de calcination est également abordée. Une fois caractérisé expérimentalement, l'écrasement d'une microsphère sera simulé par la méthode des éléments discrets en représentant les microsphères comme des assemblages poreux de particules sphériques qui miment les agrégats (Code_dp3D). Les simulations permettront ainsi de déterminer les propriétés élastiques des agrégats et de comprendre les différences de comportement entre microsphères de densités différentes. Cette étude sur l'écrasement d'une microsphère sera développée dans le Chapitre 4.

Finalement le comportement en matrice de plusieurs microsphères sera étudié à l'aide d'une presse instrumentée. Les microstructures des comprimés obtenus par compaction de différents précurseurs sphériques seront caractérisées. Cette étape de compaction de microsphères sera par la suite simulée par la méthode des éléments discrets ce qui permettra d'interpréter les microstructures observées expérimentalement. Cette dernière étude fera l'objet du Chapitre 5.

Chapitre 1

Étude bibliographique et orientations

Table des matières Chapitre 1

Chapitre 1. Étude bibliographique et orientations 27

1. Gestion à long terme des actinides mineurs dans l'aval du cycle du combustible nucléaire 27
   - 1.1. Le combustible nucléaire et l'enjeu de son retraitement 27
   - 1.2. L'aval du cycle du combustible 28
   - 1.3. Les déchets nucléaires produits en réacteurs 29
     - 1.3.1. Composition des déchets nucléaires 29
     - 1.3.2. Gestions envisagées des déchets de Haute Activité 30
   - 1.4. La séparation/transmutation des éléments radioactifs à vie longue 30
     - 1.4.1. Intérêt du retraitement des actinides mineurs 30
   - 1.5. La transmutation de l'américium 32
     - 1.5.1. Transmutation homogène 32
     - 1.5.2. Transmutation hétérogène 32
   - 1.6. Fabrication de Couvertures Chargées en Américium 33
     - 1.6.1. Fabrication des pastilles céramiques CCAm 33
     - 1.6.2. Voie poudre 34
     - 1.6.3. Voie sphérule 36
2. Procédé Weak Acid Resin (WAR) 39
   - 2.1. Principe du procédé 39
   - 2.2. Synthèse de précurseurs sphériques à partir du procédé WAR 40
     - 2.2.1. Les lanthanides : de bons simulants des actinides 40
     - 2.2.2. Oxydes simples 43
     - 2.2.3. Oxydes mixtes 45
   - 2.3. Traitements thermiques 45
3. Caractérisations des précurseurs microsphères WAR 47
   - 3.1. Analyses structurales 47
   - 3.2. Analyses microstructurales 50
   - 3.3. Propriétés mécaniques des microsphères 55
4. Mise en forme des précurseurs WAR 60
   - 4.1. Cas général de la compaction 60
   - 4.2. Le procédé Calcined Resin Miscropheres Pelletization 61
     - 4.2.1. Étude de la compaction de précurseurs « WAR » 61
     - 4.2.2. Frittage des comprimés obtenus par le procédé CRMP 64
5. Bilan du Chapitre 1 66
6. Objectifs de la thèse 68

Chapitre 1. Étude bibliographique et orientations

Ce premier chapitre présente dans un premier temps le contexte détaillé dans lequel s'inscrit cette étude. Dans une deuxième partie, un état de l'art sur les procédés Weak Acid Resin (WAR) et Calcined Resin Microspheres Pelletization (CRMP) est proposé. Enfin les objectifs de ce travail de thèse seront présentés.

1. Gestion à long terme des actinides mineurs dans l'aval du cycle du combustible nucléaire

1.1. Le combustible nucléaire et l'enjeu de son retraitement

Dans un souci d'indépendance énergétique, la France a depuis les années 1970 fait le choix d'utiliser majoritairement l'industrie électronucléaire pour sa production d'électricité. Actuellement plus de 75% de la production totale d'électricité française est d'origine nucléaire (RTE 2015) grâce au fonctionnement de 58 Réacteurs à Eau Pressurisée (REP). Le cycle électronucléaire français (Figure 1) intègre depuis les années 80 le retraitement du combustible nucléaire usé pour préserver les ressources en uranium et conditionner sous forme de colis de verre stables les déchets ultimes issus des centrales nucléaires.

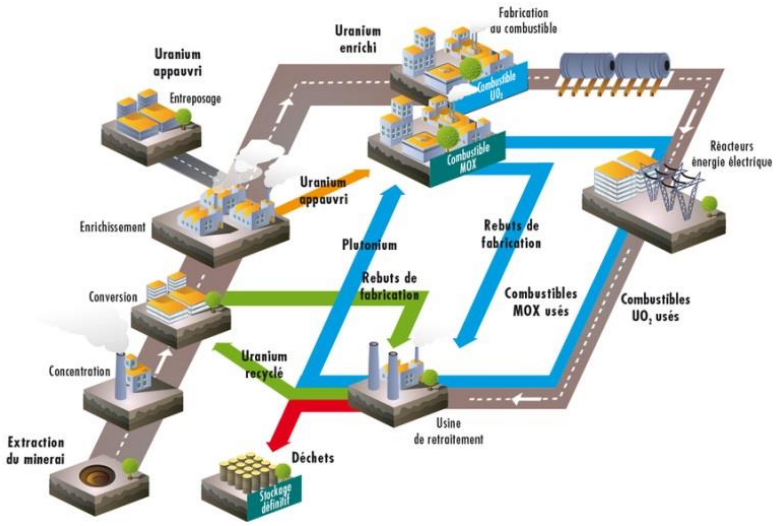


Figure 1 - Cycle du combustible nucléaire (crédit photo : ASN).

Deux types de combustibles sont utilisés dans les réacteurs français :

- le combustible UOx (pour Uranium Oxide) composé de dioxyde d'uranium enrichi ;
- le combustible MOx (pour Mixed Oxide) composé d'oxydes mixtes d'uranium appauvri et de plutonium issu du retraitement du combustible usé.

Les combustibles nucléaires UOx et MOx des réacteurs REP se présentent sous la forme d'un empilement de pastilles céramiques insérées dans un crayon. Celui-ci est introduit dans le cœur des réacteurs nucléaires sous la forme d'assemblages (environ 150-200 assemblages par réacteur, 264 crayons par assemblage) (Figure 2).

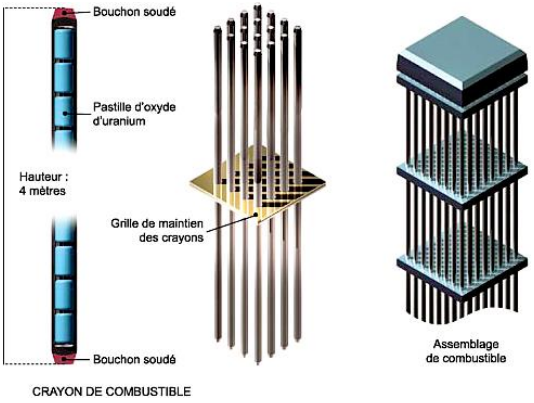


Figure 2 - Crayons et assemblages de combustibles (crédit photo : CEA).

La fabrication de ces pastilles céramiques de combustibles s'appuie actuellement sur les techniques issues de la métallurgie des poudres avec un procédé de fabrication basé sur quatre étapes successives :

- Préparation du milieu granulaire en réalisant des opérations de pré-compactage, concassage, granulation ;
- Pressage de la poudre sous forme de pastille ;
- Frittage à haute température ;
- Rectification des pastilles pour répondre aux spécifications de diamètre très strictes de la céramique nucléaire.

1.2. L'aval du cycle du combustible

Après passage en réacteur, le combustible nucléaire usé est composé d'uranium (environ 95%), de plutonium (1%), de produits de fission formés pendant les réactions de fission (notés PF, 4%) et d'actinides mineurs créés par captures neutroniques successives (notés AM, 0,1%) (IAEA 2009) (Figure 3). La France a fait le choix du mono-recyclage du plutonium, c'est-à-dire que le combustible nucléaire usé est retraité pour réutiliser les éléments fissiles valorisables comme l'uranium et le plutonium. Le combustible nucléaire usé va dans un premier temps être entreposé en centrale où il sera stocké temporairement pour diminuer sa puissance thermique, puis sera transféré à l'usine AREVA la Hague pour y être retraité. Le combustible nucléaire usé est alors cisaillé puis dissous dans l'acide nitrique à chaud pour libérer les gaz de fission, solubiliser la matière oxyde et la séparer des coques et éléments de structure.

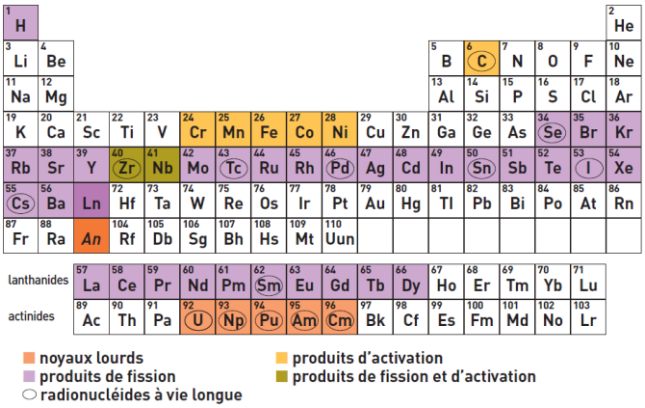


Figure 3 - Composition du combustible nucléaire usé.

1.3. Les déchets nucléaires produits en réacteurs

Depuis la mise en fonctionnement des centrales nucléaires en France (1959 pour le premier réacteur raccordé au réseau électrique français), les acteurs de la recherche n'ont cessé d'acquérir des connaissances et de proposer des solutions pour la gestion des déchets radioactifs et tentent de répondre au mieux aux questions sociétales de l'énergie nucléaire.

1.3.1. Composition des déchets nucléaires

À l'issue d'un cycle complet du combustible nucléaire, différents types de déchets nucléaires sont créés et peuvent être classés en fonction de leur activité radioactive et de leur durée de vie :

- Tout d'abord, on distingue les déchets de très faible, faible ou moyenne activité avec une période radioactive courte (TFA et FMAVC). Ces déchets sont issus généralement de la maintenance, du fonctionnement et du démantèlement des installations nucléaires. Ces déchets, faiblement radioactifs, sont stockés dans les sites de surface de Morvilliers et Soulaines dans l'Aube ;
- La seconde catégorie de déchets est constituée des déchets à vie longue de faible ou moyenne activité (FA-VL et MA-VL) issus notamment du traitement du combustible usé et des déchets de graphite provenant des réacteurs de première génération Uranium Naturel Graphite Gaz (UNGG). Ces déchets sont à ce jour stockés au Centre industriel de regroupement, d'entreposage et de stockage de l'Aube (Cires) ;

Ces quatre classes de déchets réunies (TFA, FMAVC, FA-VL et MA-VL) représentent plus de 99% du volume total des déchets radioactifs en France mais à peine plus de 2% de la radioactivité totale des déchets (Figure 4).

- La quasi-totalité de la radioactivité des déchets est contenue dans les déchets de haute activité (HA), issus principalement du combustible nucléaire usé après traitement. Malgré un volume total n'excédant pas 0,2% du volume total des déchets, les colis HA sont les plus dangereux et leur gestion à long terme est un des axes principaux de recherche pour l'aval du cycle du combustible.

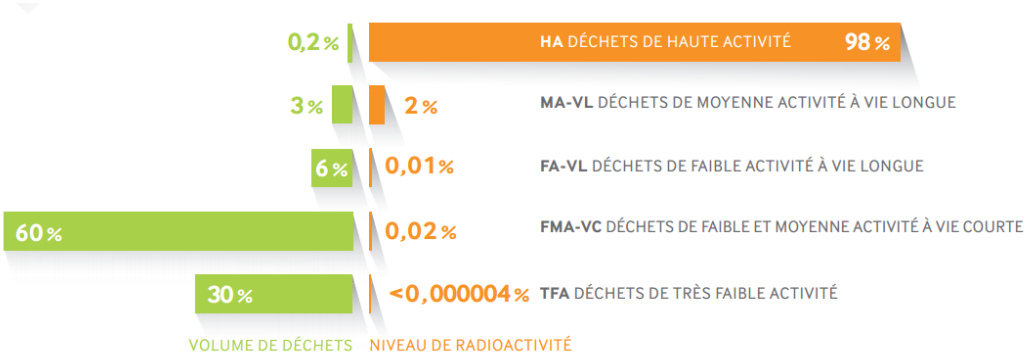


Figure 4 - Répartition du volume et du niveau de radioactivité des déchets radioactifs existants en 2013 (ANDRA 2015).

1.3.2. Gestions envisagées des déchets de Haute Activité

Les recherches en France concernant la gestion des déchets Haute Activité s'inscrivent dans le cadre de deux lois, la loi Bataille de 1991 (Loi 1991) et la loi programme du 28 juin 2006 (Loi 2006) et s'articulent autour de trois axes :

- La séparation/transmutation des éléments radioactifs à vie longue ;
- Le stockage réversible des déchets en couche géologique profonde ;
- L'entreposage

Le premier axe concerne l'étude des techniques relatives à la séparation et à la transmutation des éléments radioactifs à vie longue dans le but de réduire la radioactivité ainsi que le volume des déchets radioactifs.

Le deuxième axe vise à étudier la faisabilité d'un stockage réversible en couche géologique profonde (ANDRA 2005) et les travaux de recherche sont coordonnés par l'Agence Nationale pour la gestion des Déchets RAdioactifs, l'ANDRA. Le site actuellement retenu pour le stockage géologique est le site de Bure dans le département de la Meuse où l'ANDRA possède un laboratoire de recherche souterrain, permettant de réaliser des essais en condition réelle de stockage.

Enfin le dernier axe concerne l'entreposage des déchets radioactifs et vise à étudier la possibilité de construire de nouvelles installations de stockage ou de modifier celles déjà existantes.

Le travail de ce doctorat s'inscrit dans l'axe 1 sur la séparation et la transmutation des éléments radioactifs à vie longue.

1.4. La séparation/transmutation des éléments radioactifs à vie longue

L'une des options envisagées par la loi Bataille de 1991 et la loi programme du 28 juin 2006 pour la gestion des déchets de Haute Activité concerne la séparation et la transmutation des radionucléides à vie longue en radionucléides à vie plus courte.

1.4.1. Intérêt du retraitement des actinides mineurs

Les radionucléides à vie longue peuvent être distingués selon trois classes :

- Les actinides majeurs, l'uranium et le plutonium, qui sont valorisables sous forme de nouveaux combustibles (MOx par exemple) ;
- Les produits de fission dont la majorité a une radiotoxicité importante dans les premières centaines d'années mais quasi-nulle au-delà de 300 ans (notés FP sur la Figure 5) ;
- Les actinides mineurs (neptunium, américium, curium).

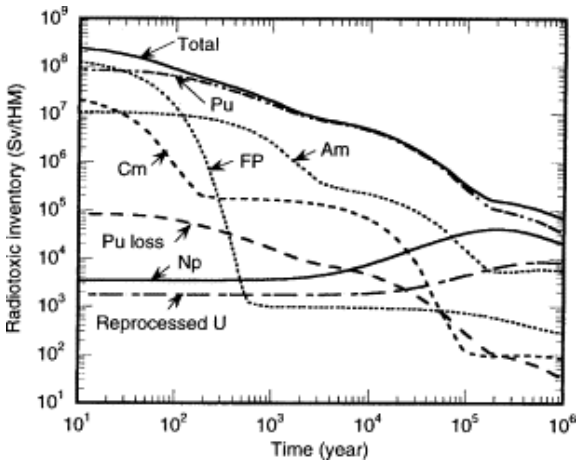


Figure 5 - Contribution des radionucléides à la radiotoxicité du combustible usé (Salvatores 2005, Wigeland *et al.* 2006).

Les actinides mineurs, bien que minoritaires dans la composition du combustible nucléaire usé (≈0,1% (IAEA 2009)) sont, après le plutonium, les principaux contributeurs à la puissance thermique et à la radiotoxicité du combustible usé sur le long terme (CEA 2008, Salvatores *et al.* 2011) (Figure 5). Le retraitement de ces éléments permettrait donc de réduire considérablement la radiotoxicité des déchets vitrifiés (Figure 6) sur le long terme en retrouvant le niveau de radiotoxicité de l'uranium naturel initial (trait jaune) au bout de seulement 300 ans, durée assez faible comparée aux 10 000 ans pour les verres classiques (AM + PF) et 300 000 ans pour le combustible usé. Le retraitement spécifique des actinides mineurs et notamment de l'américium apparait donc comme pertinent et l'une des options envisagées est sa séparation sélective suivie de sa transmutation.

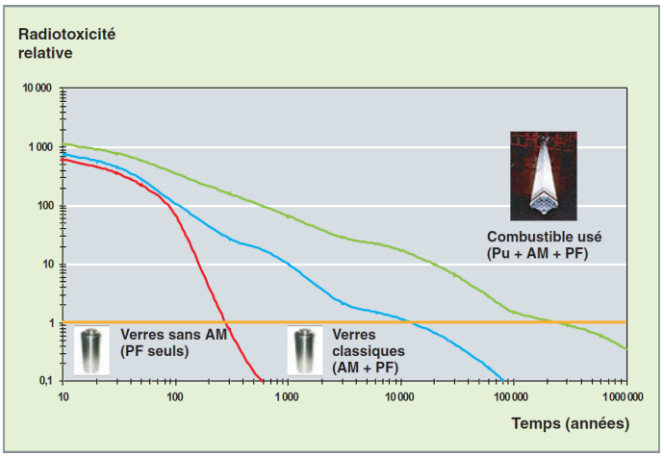


Figure 6 – Radiotoxicité relative du combustible usé et des déchets vitrifiés en fonction du temps (CEA 2008).

1.5. La transmutation de l'américium

Le principe de la transmutation de l'américium consiste à irradier l'américium dans le cœur des réacteurs à neutrons rapides (réacteurs de génération IV) pour qu'il se transforme par processus de fission en radionucléides à vie plus courte. Deux voies ont été retenues pour la transmutation de l'américium en réacteurs à neutrons rapides (CEA 2012, OECD 2012) : le mode homogène et le mode hétérogène.

1.5.1. Transmutation homogène

La transmutation homogène de l'américium consiste à incorporer l'américium dans le combustible nucléaire MOx des réacteurs à neutrons rapides (MOx-RNR). Dans ce mode de transmutation la quantité d'américium dans le combustible nucléaire n'excède pas 5% pour respecter les critères de sûreté et limiter son influence sur la neutronique du cœur (Pillon *et al.* 2003). Le principe de la transmutation homogène est décrit Figure 7.

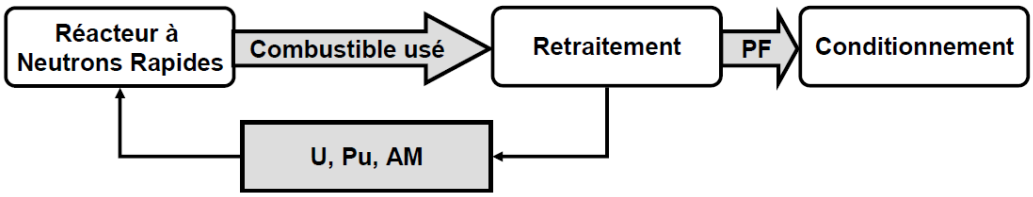


Figure 7 - Transmutation en mode homogène.

Quelques essais ont été menés sur la transmutation homogène de combustible MOx contenant de l'américium comme les expériences SUPERFACT (Prunier *et al.* 1997) dans le réacteur à neutrons rapides Phénix (France) et Am-1 (Maeda *et al.* 2009) dans le réacteur à neutrons rapides Joyo (Japon).

1.5.2. Transmutation hétérogène

Le mode hétérogène consiste quant à lui à concentrer l'américium en périphérie du cœur, hors du flux U-Pu, pour limiter l'impact neutronique de l'américium sur le cœur. Grâce à cette disposition, des combustibles plus concentrés en américium (10-40%) peuvent être introduits en couverture du cœur des réacteurs et un retraitement spécifique peut leur être réservé. L'américium est placé dans des assemblages spécifiques appelés Couvertures Chargées en Américium (CCAm). Le principe de la transmutation hétérogène est décrit Figure 8.

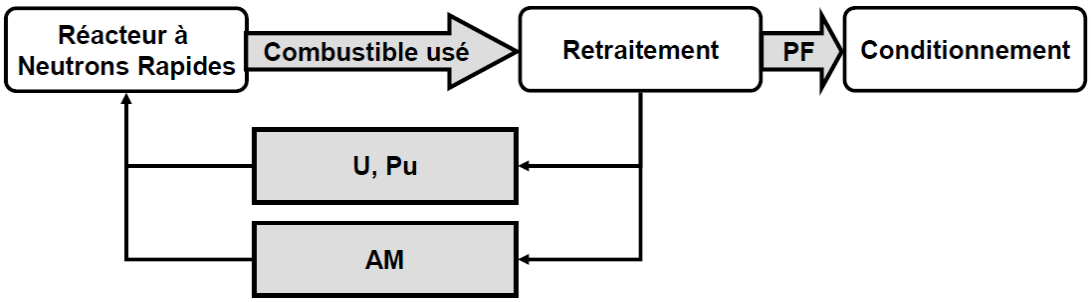


Figure 8 - Transmutation en mode hétérogène.

1.6. Fabrication de Couvertures Chargées en Américium

Les actinides mineurs et a fortiori l'américium sont généralement introduits dans les réacteurs sous leur forme oxyde car elle présente l'avantage d'avoir une meilleure stabilité sous rayonnement que les composés nitrures ou carbures par exemple (Pillon *et al.* 2010). De plus, la forme oxyde bénéficie d'une plus grande expertise acquise au cours du temps sur les composés UOx et MOX. Ainsi, les Couvertures Chargées en Américium envisagées par le CEA seront des oxydes mixtes de composition $U_{1-x}Am_xO_2$ où la teneur en américium pourra varier dans une plage allant de 10 à 20%.

Actuellement deux types de structure sont envisagés pour la transmutation hétérogène (Figure 9) :

- Concept « noyaux durs » dit « SpherePac » ;
- Concept « pastilles ».

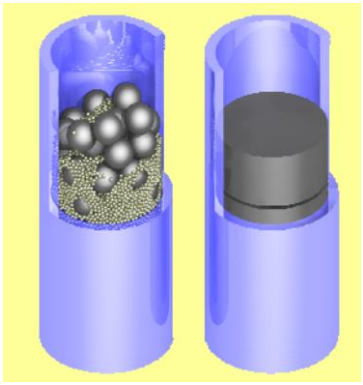


Figure 9 - Concept « noyaux durs » et concept « pastilles » pour les CCAm (Pouchon 2010).

Le concept « noyaux durs » consiste à introduire l'américium dans les gaines de combustibles directement sous la forme de noyaux ou billes denses de taille sub-millimétriques et millimétriques. La densité d'empilement dans les gaines peut être augmentée en réalisant des empilements bimodaux de noyaux (comprenant deux tailles différentes de noyaux). Ce concept est intéressant car il présente l'avantage de supprimer l'étape de mise en forme des pastilles, génératrice de poussières radioactives, mais il existe à ce jour peu de retour d'expérience sur le comportement et la tenue de ces noyaux combustibles sous irradiation (Delage *et al.* 2013).

Un autre concept consiste à introduire l'américium dans les gaines de combustibles sous la forme de pastilles céramiques et c'est la voie qui a été choisie dans ce travail.

1.6.1. Fabrication des pastilles céramiques CCAm

Les pastilles céramiques d'oxyde mixte $U_{1-x}Am_xO_2$ utilisées comme cibles de transmutation sont classiquement produites grâce au procédé conventionnel de métallurgie des poudres. Pour atteindre la pastille finale, la poudre subit une étape de préparation du milieu granulaire, génératrice de poussières fines, contaminantes et irradiantes. Pour supprimer cette étape, des études s'intéressent à l'utilisation de précurseurs sphériques non consolidés, c'est-à-dire ayant une tenue mécanique en compression faible, de tailles millimétriques ou sub-millimétriques (Figure 10). De plus, l'utilisation de précurseurs à géométrie sphérique améliore le processus de remplissage des matrices de compression grâce à une coulabilité plus

efficace par rapport à des précurseurs poudres. La partie suivante s'intéresse donc aux deux voies permettant d'obtenir des pastilles céramiques d'oxydes mixtes $U_{1-x}Am_xO_2$: la voie poudre et la voie sphérule.

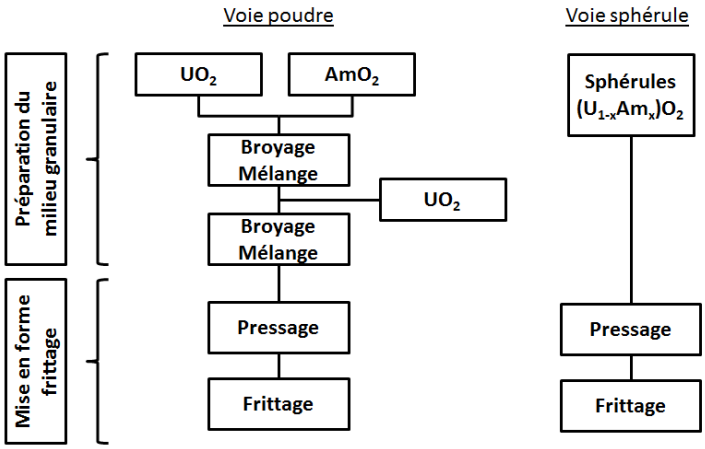


Figure 10 - Procédés d'obtention des pastilles céramiques d'$UAmO_2$ (Remy 2013).

1.6.2. Voie poudre

Les procédés de fabrication des couvertures chargées en américium s'inspirent des procédés utilisés pour la métallurgie des poudres et dérivent du procédé MIMAS utilisé dans l'industrie nucléaire pour produire le combustible MOx (Haas *et al.* 1994). Le principe général du procédé de fabrication de CCAm est décrit Figure 11 :

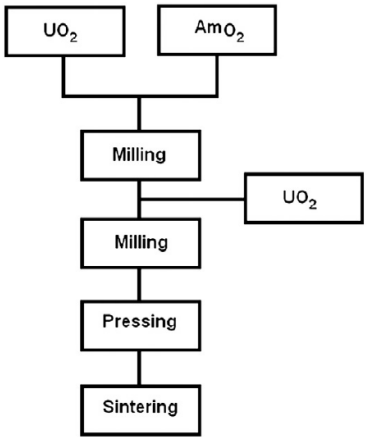


Figure 11 - Procédé de métallurgie des poudres pour la fabrication de pastilles d'$UAmO_2$ (Prieur *et al.* 2011b).

Les poudres d'UO_2 et d'AmO_2 sont dans un premier temps co-broyées avant d'ajuster la composition du mélange en rajoutant de la poudre d'UO_2. Une deuxième étape de co-broyage est ensuite nécessaire avant de réaliser un pressage uniaxial pour obtenir une pastille crue. Une étape de frittage réactif permet la formation de la solution solide (UAm) et la densification du matériau au cours du traitement thermique. Les pastilles obtenues par ce procédé ont des densités après frittage de 92 %DT pour les pastilles d'$U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm\delta}$ (Prieur *et al.* 2011a).

Les densités des pastilles céramiques obtenues par le procédé décrit Figure 11 n'excèdent pas 92 %DT et ne sont pas tout à fait reproductibles, la formation de la solution solide (UAm) et la densification du matériau pourraient entrer en compétition et expliqueraient ce manque de densification.

Ainsi, pour améliorer la densité des pastilles produites et leur qualité, le CEA a développé dans les années 2010 le procédé UMACS (Uranium-Minor Actinide Conventional Sintering) (Delahaye *et al.* 2013a, Delahaye *et al.* 2013b, Lebreton 2014) (Figure 12). Ce procédé s'inspire du procédé conventionnel (Figure 11) dans son ensemble mais prévoit la formation de la solution solide (UAm) avant l'étape de mise en forme pour bien dissocier les deux phénomènes.

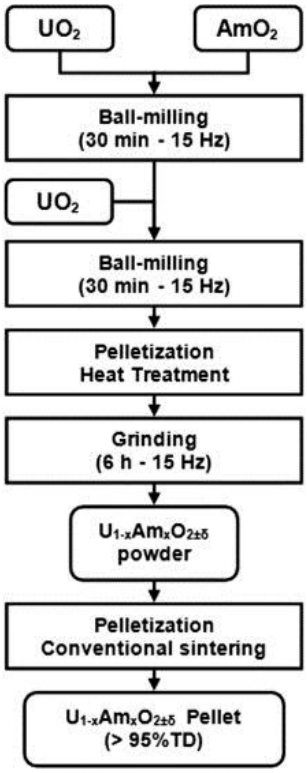


Figure 12 - Description du procédé UMACS (Delahaye *et al.* 2013a).

Par le procédé UMACS, les pastilles céramiques d'$U_{1-x}Am_xO_2$ denses et homogènes d'un point de vue physico-chimique et microstructural ont des densités atteignant près de 94 %DT sur une large plage de composition.

L'utilisation de précurseurs sous forme de poudre pour la fabrication des couvertures chargées peut néanmoins présenter quelques inconvénients dans le milieu nucléaire. L'utilisation de poudres fines et extrêmement radioactives induit des contraintes en termes de manipulation pour le personnel exposé et en termes de propreté radiologique pour les équipements. De plus, la coulabilité des poudres n'est pas optimale et la mise en suspension de matières radioactives lors de certaines étapes comme la préparation du milieu granulaire ou le remplissage des matrices de compression peut poser problème. Afin de limiter les pertes de matières radioactives et d'améliorer la coulabilité des précurseurs, des études s'intéressent à l'utilisation de précurseurs sphériques de tailles millimétriques ou sub-millimétriques pour la fabrication des Couvertures Chargées en Actinides Mineurs.

1.6.3. Voie sphérule

Différentes voies de synthèse permettent d'obtenir des précurseurs à géométrie sphérique :

- Voie sol-gel ;
- Voie sol-gel associée à l'imprégnation ;
- Voie résines échangeuses d'ions.

Le procédé le plus étudié jusqu'à présent pour produire des matériaux à géométrie sphérique est la voie sol-gel par gélification interne (Kanij *et al.* 1974). Dans le cas de la gélification interne, les solutions initiales contenant les métaux souhaités sont mises en présence d'agents gélifiants tels que l'HexaMethylèneTétrAmine (HMTA) et l'urée (Robisson *et al.* 2008). Lorsque la température augmente, l'HMTA se décompose en ammoniaque, le pH augmente entraînant la gélification des gouttelettes de réactifs. Une fois obtenues, les sphérules sont lavées puis traitées thermiquement sous atmosphère réductrice pour obtenir la solution solide. Le procédé sol-gel, initialement développé pour produire des microsphères d'UO_2 (Vaidya *et al.* 1987) a été appliqué à la synthèse de microsphères d'oxydes mixtes U/Nd à différentes concentrations en néodyme (5-40%) (Schreinemachers *et al.* 2014). Schreinemachers et al. ont démontré la faisabilité d'un tel procédé pour produire des oxydes mixtes à partir du procédé sol-gel et avec une géométrie sphérique (Figure 13).

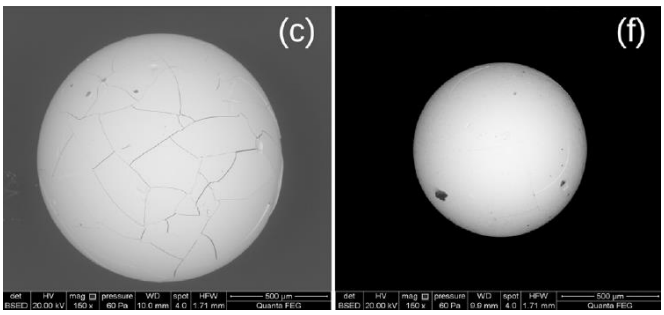


Figure 13 - Observation MEB de microsphères U/Nd obtenues par gélation interne après séchage (gauche) et après calcination à 1300°C (droite) (Schreinemachers *et al.* 2014).

La compaction de matériaux à géométrie sphérique obtenus à partir du procédé sol-gel sous forme de pastilles a été étudiée des années 1970 aux années 1990 et visait la fabrication de pastilles céramiques d'oxydes destinées à la réalisation de combustibles nucléaires. Tiegs et al. ont été les premiers à étudier la mise en forme de microsphères d'oxydes d'uranium, thorium et d'oxydes mixtes uranium–thorium obtenues par le procédé sol-gel (Tiegs *et al.* 1979a, Tiegs *et al.* 1979b). Initialement appelé Sphere-cal, le procédé utilisé pour l'obtention de pastilles céramiques est décrit Figure 14 :

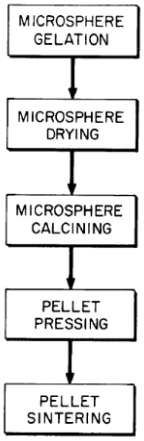
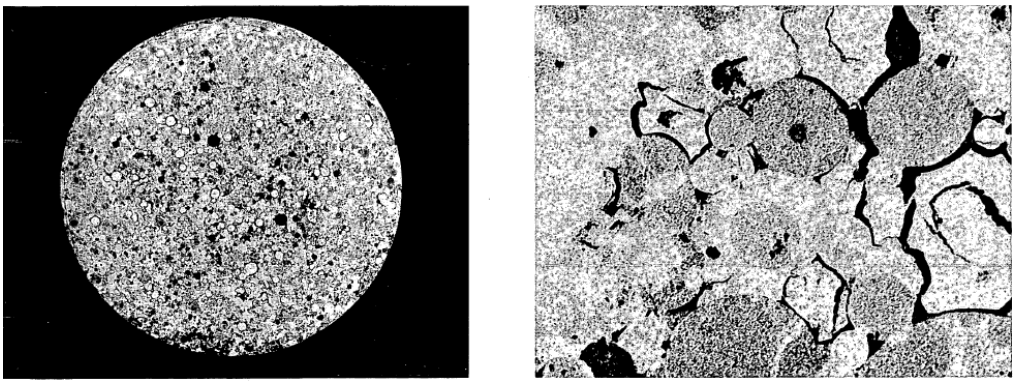


Figure 14 - Principe du Sphere-Cal process (Tiegs *et al.* 1979b).

À partir des années 1980, des chercheurs comme Ganguly et Zimmer (Ganguly *et al.* 1986, Zimmer *et al.* 1988) se sont également intéressés à l'obtention de pastilles dédiées à des applications nucléaires en utilisant des précurseurs sol-gel sous forme sphériques et ont renommé le procédé Sol Gel Microspheres Pelletization (SGMP). L'utilisation de précurseurs sphériques de quelques centaines de micromètres en lieu et place de précurseurs sous forme de poudres permet de s'affranchir de certaines étapes utilisées dans la métallurgie des poudres comme la préparation du milieu granulaire.

Les études menées par Tiegs (Tiegs *et al.* 1979a, Tiegs *et al.* 1979b) et Matthews (Matthews *et al.* 1979) sur l'influence des paramètres de calcination de microsphères obtenues par le procédé sol-gel ont mis en évidence l'importance de la température de calcination des microsphères. Une augmentation de la température finale de calcination influe sur la tenue mécanique des microsphères et ainsi sur leur aptitude à la mise en forme. Lorsque la tenue mécanique des microsphères est trop importante, les microsphères se déforment au pressage mais leur fantôme est toujours visible après compaction et la microstructure est dite « blackberry » (Figure 15). Après pressage des microsphères et obtention des pastilles crues, peu de ponts sont créés entre les microsphères déformées ce qui favorise un frittage intra-sphérule au détriment d'un frittage inter-sphérules, exacerbant la microstructure « blackberry » dans la céramique finale. Les pastilles frittées d'UO_2 ont ainsi des densités faibles après frittage, 87 %DT, et présentent de forts taux de porosité ouverte.



a) b)

Figure 15 - Microstructure d'une pastille frittée d'UO_2 obtenue à partir de précurseurs calcinés à 800°C (Tiegs *et al.* 1979b).

L'application du procédé sol-gel pour la fabrication de matériaux à base d'américium est encore assez limitée et est pour l'instant réduite à la synthèse de petites quantités de matière ne contenant que quelques pourcents d'américium (Prunier *et al.* 1997). La dégradation rapide du gel sous l'effet des irradiations de l'américium bloque pour l'instant le développement de ce procédé pour la fabrication de CCAm (Royet *et al.* 2010).

Un autre procédé permettant de produire des précurseurs sphériques utilise l'imprégnation de microsphères poreuses d'UO_2 obtenues par le procédé sol-gel. Vespa et al. (Vespa *et al.* 2012) ont fixé de l'américium par multi-imprégnation sur des microsphères poreuses d'UO_2 puis calciné les microsphères synthétisées pour obtenir la solution solide (UAm). Les auteurs ont obtenu des précurseurs d'$U_{1-x}Am_xO_2$ avec des teneurs en américium de 10 et 20 mol.%. Ce procédé peut présenter des inconvénients liés à la multiplication des étapes permettant l'obtention des proportions souhaitées en américium mais également du fait que les microsphères poreuses d'UO_2 se dissolvent au contact de la solution acide de nitrate d'américium utilisée pour l'imprégnation, détériorant ainsi la sphéricité des précurseurs (Figure 16). Les densités des pastilles obtenues via ce procédé après frittage à 1650°C sont de 87 %DT et 93 %DT respectivement pour des compositions de 10 et 20 mol% en américium.

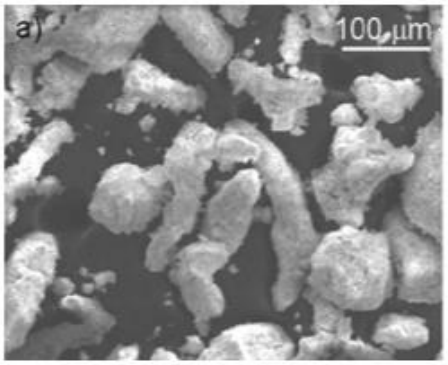


Figure 16 - Observations MEB de microsphères d'$U_{0,9}Am_{0,1}O_{2\pm\delta}$ obtenues par imprégnation de microsphères poreuses d'UO_2 (Vespa *et al.* 2012).

Enfin, un troisième procédé innovant permettant de produire des précurseurs oxydes de géométrie sphérique s'inspire du procédé Weak Acid Resin (WAR) dans lequel les cations métalliques sont fixés sur des perles de résines échangeuses d'ions. Un traitement thermique sous atmosphère contrôlée permet ensuite de transformer la résine chargée en microsphères d'oxyde. Le procédé WAR est le procédé de conversion qui a été exploité tout au long du doctorat et sera détaillé dans la section 0. La fabrication de pastilles céramiques obtenues par pressage puis frittage de microsphères issues du procédé WAR fait appel au procédé Calcined Resin Microspheres Pelletization (CRMP) qui sera détaillé dans la section 4.2 de ce chapitre.

2. Procédé Weak Acid Resin (WAR)

Développé dans les années 1970 par des chercheurs américains pour produire des noyaux de carbures d'uranium destinés à la fabrication de combustible pour les réacteurs Gaz Hautes Températures (Haas 1974, Weber *et al.* 1977, Notz *et al.* 1978), le procédé Weak Acid Resin (WAR) permet de synthétiser des composés de géométrie sphérique et de taille sub-millimétrique en utilisant un support organique sphérique. Ce procédé a été adapté au CEA Marcoule pour produire des microsphères d'oxyde simples de lanthanides et/ou d'actinides (Mokhtari 2008, Picart *et al.* 2010) et d'oxydes mixtes uranium-lanthanides (Remy 2013) et uranium-américium (Remy *et al.* 2014b).

2.1. Principe du procédé

Le principe du procédé WAR repose sur la fixation de cations métalliques sur une résine échangeuse d'ions (REI). Depuis plusieurs années le choix de la résine utilisée au CEA s'est porté sur la résine carboxylique IMAC HP333 (DOW Chemical) dont les caractéristiques en termes de cinétique d'échange et de capacité[2] (Mokhtari 2008, Remy 2013) apparaissent comme optimales par rapport aux autres REI comme la résine macroporeuse Amberlite IRC 72, utilisées notamment par Weber et al. (Weber *et al.* 1977).

Le principe complet du procédé WAR est décrit Figure 17 et se décompose en trois étapes :

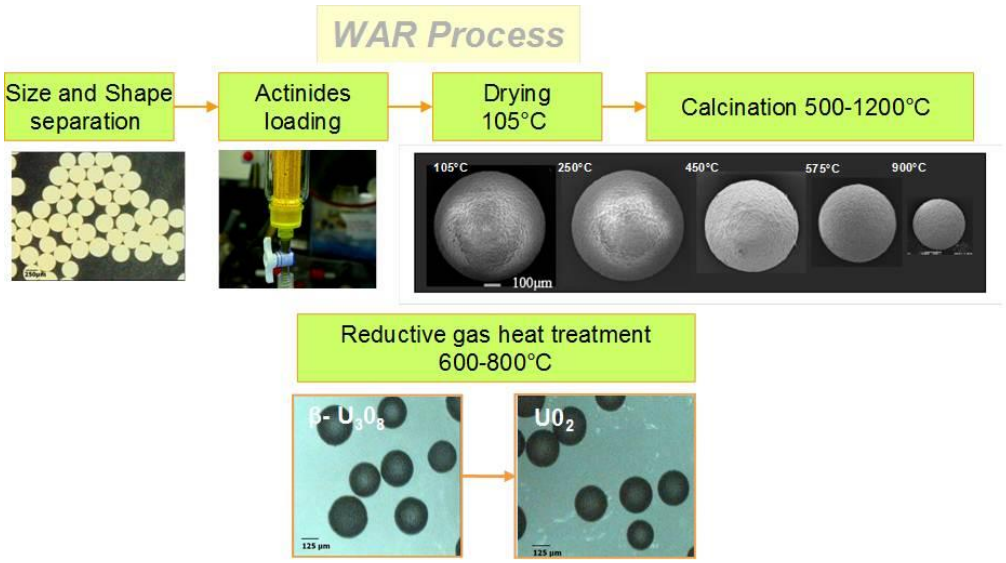


Figure 17 - Principe du procédé WAR appliqué à la synthèse de microsphères d'oxyde d'uranium (Picart *et al.* 2015).

- Préparation de la résine sous forme proton avec des étapes de tri et lavage ;
- Chargement de la résine par échange cationique entre le contre-ion de la fonction carboxylique, le proton, et le cation métallique en solution ;
- Traitement thermique de la résine chargée sous atmosphère contrôlée pour dégrader le squelette carboné et convertir la résine chargée en oxyde métallique. Un traitement réducteur en température est nécessaire dans le cas spécifique de composés à base d'uranium.

[2] La capacité d'échange d'une résine correspond au nombre de groupements fonctionnels échangeables par unité de volume de lit.

Au cours du traitement thermique, la géométrie sphérique initiale de la résine est conservée comme montré Figure 18, ce qui fait l'originalité de ce procédé où la perle de résine joue le rôle de gabarit ou « template ».

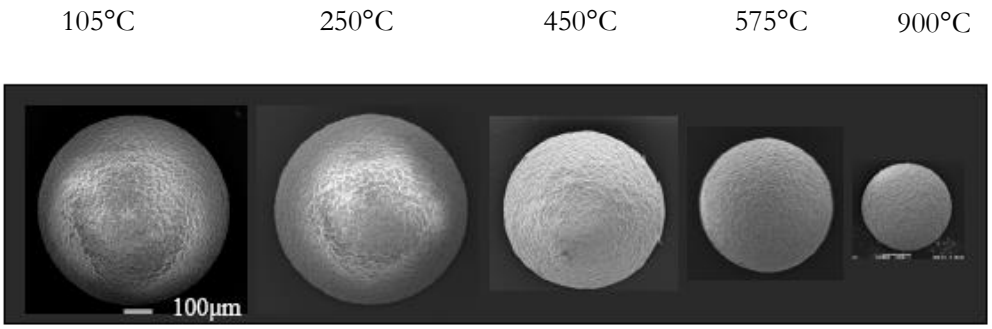


Figure 18 - Observations MEB du traitement thermique d'une microsphère chargée en néodyme (Remy 2013).

2.2. Synthèse de précurseurs sphériques à partir du procédé WAR

Depuis 2004, de nombreux lots de microsphères ont été synthétisés au CEA par le procédé WAR, dans un premier temps sur les lanthanides, simulant les actinides, puis sur l'uranium seul et enfin l'uranium associé à différents lanthanides puis à l'américium. Le chapitre suivant dresse un bilan des études et réalisations récentes qui ont été menées sur l'élaboration de ces précurseurs microsphères.

2.2.1. Les lanthanides : de bons simulants des actinides

Dans le tableau périodique des éléments, la famille des lanthanides et la famille des actinides occupent une place particulière et sont situées juste l'une au-dessus de l'autre.

- Les lanthanides (Ln) ou « terres rares » sont des éléments dont le numéro atomique est compris entre 57 et 71 et sont utilisés dans de nombreux domaines et applications comme par exemple dans les batteries des téléphones portables ou les aimants utilisés dans les éoliennes (Birraux *et al.* 2011) ;
- Les actinides (An) sont les éléments dont le numéro atomique varie entre 89 et 103 et sont principalement d'origine artificielle, seuls l'uranium et le thorium étant présents naturellement à la surface de la terre.

Les propriétés physico-chimiques des éléments dépendent fortement de leur configuration électronique. Les lanthanides et les actinides ont la particularité commune d'avoir un remplissage progressif des sous-couches 4f pour les lanthanides et 5f pour les actinides (Cotton 2006). Les configurations électroniques des éléments lanthanides et actinides sont présentées Tableau 1 et Tableau 2.

Tableau 1 - Configuration électronique des lanthanides et de leurs ions communs (Cotton 2006).

	Atom	Ln^{3+}	Ln^{4+}	Ln^{2+}
La	[Xe] $5d^1$ $6s^2$	[Xe]		
Ce	[Xe] $4f^1$ $5d^1$ $6s^2$	[Xe] $4f^1$	[Xe]	
Pr	[Xe] $4f^3$ $6s^2$	[Xe] $4f^2$	[Xe] $4f^1$	
Nd	[Xe] $4f^4$ $6s^2$	[Xe] $4f^3$	[Xe] $4f^2$	[Xe] $4f^4$
Pm	[Xe] $4f^5$ $6s^2$	[Xe] $4f^4$		
Sm	[Xe] $4f^6$ $6s^2$	[Xe] $4f^5$		[Xe] $4f^6$
Eu	[Xe] $4f^7$ $6s^2$	[Xe] $4f^6$		[Xe] $4f^7$
Gd	[Xe] $4f^7$ $5d^1$ $6s^2$	[Xe] $4f^7$		
Tb	[Xe] $4f^9$ $6s^2$	[Xe] $4f^8$	[Xe] $4f^7$	
Dy	[Xe] $4f^{10}$ $6s^2$	[Xe] $4f^9$	[Xe] $4f^8$	[Xe] $4f^{10}$
Ho	[Xe] $4f^{11}$ $6s^2$	[Xe] $4f^{10}$		
Er	[Xe] $4f^{12}$ $6s^2$	[Xe] $4f^{11}$		
Tm	[Xe] $4f^{13}$ $6s^2$	[Xe] $4f^{12}$		[Xe] $4f^{13}$
Yb	[Xe] $4f^{14}$ $6s^2$	[Xe] $4f^{13}$		[Xe] $4f^{14}$
Lu	[Xe] $4f^{14}$ $5d^1$ $6s^2$	[Xe] $4f^{14}$		
Y	[Kr] $4d^1$ $5s^2$	[Kr]		

Tableau 2 - Configuration électronique des actinides et de leurs ions communs (Cotton 2006).

	M	M^{3+}	M^{4+}
Ac	$6d^1$ $7s^2$		
Th	$6d^2$ $7s^2$	$5f^1$	
Pa	$5f^2$ $6d^1$ $7s^2$	$5f^2$	$5f^1$
U	$5f^3$ $6d^1$ $7s^2$	$5f^3$	$5f^2$
Np	$5f^4$ $6d^1$ $7s^2$	$5f^4$	$5f^3$
Pu	$5f^6$ $7s^2$	$5f^5$	$5f^4$
Am	$5f^7$ $7s^2$	$5f^6$	$5f^5$
Cm	$5f^7$ $6d^1$ $7s^2$	$5f^7$	$5f^6$
Bk	$5f^9$ $7s^2$	$5f^8$	$5f^7$
Cf	$5f^{10}$ $7s^2$	$5f^9$	$5f^8$
Es	$5f^{11}$ $7s^2$	$5f^{10}$	$5f^9$
Fm	$5f^{12}$ $7s^2$	$5f^{11}$	$5f^{10}$
Md[b]	$5f^{13}$ $7s^2$	$5f^{12}$	$5f^{11}$
No[b]	$5f^{14}$ $7s^2$	$5f^{13}$	$5f^{12}$
Lr[b]	$5f^{14}$ $6d^1$ $7s^2$	$5f^{14}$	$5f^{13}$

[a] Configurations are in addition to a radon 'core' $1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s^2$ $3p^6$ $3d^{10}$ $4s^2$ $4p^6$ $4d^{10}$ $4f^{14}$ $5s^2$ $5p^6$ $5d^{10}$ $6s^2$ $6p^6$
[b] Predicted

De par leurs configurations électroniques, les lanthanides perdent facilement deux électrons sur la sous-couche 6s et un électron sur la couche 4f pour se stabiliser. Le degré d'oxydation le plus stable en solution pour tous les lanthanides est le degré d'oxydation +III. Quelques lanthanides sont stables à d'autres degrés d'oxydation comme les éléments Sm, Eu et Yb au degré d'oxydation +II et les éléments Ce, Pr et Tb au degré d'oxydation +IV (Tableau 3).

Tableau 3 - Degré d'oxydation des lanthanides (x degré le plus stable en solution, (x) degré instable en solution) (Seaborg 1993).

Lanthanides													
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
		(2)	(2)		2	2			(2)	(2)		(2)	2	
3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	4	4	(4)					4	(4)					

Concernant la plupart des actinides, les éléments sont stables en solution sous plusieurs degrés d'oxydation, par exemple le plutonium peut exister sous 5 degrés d'oxydation différents (Tableau 4).

Tableau 4 - Degré d'oxydation des actinides (x degré le plus stable en solution, (x) degré instable en solution) (Seaborg 1993).

Actinides														
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
						(2)			(2)	(2)	2	2	2	
3	(3)	(3)	(3)	(3)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	4	4	4	4	4	4	4	4	(4)					
		5	5	5	5	5								
			6	6	6	6								
				7	7									

Les lanthanides et les actinides présentent également des similitudes en termes de rayon ionique comme montré dans le Tableau 5. Les rayons ioniques des éléments lanthanides et actinides ont été évalués par Shannon (Shannon 1976) et David (David 1986) suivant le nombre de coordination et le degré d'oxydation des éléments. Une contraction du rayon ionique est observée le long de la série des lanthanides et des actinides due à l'augmentation de la charge effective du noyau. Certains éléments ont des rayons ioniques proches comme le Ce(III) et le Pu(III) ou encore le Nd(III) et l'Am(III).

Tableau 5 - Rayons ioniques des cations lanthanides et actinides en fonction du nombre de coordination (Shannon 1976, David 1986).

Ion	Rayon ionique (Å)				Ion	Rayon ionique (Å)			
	CN=6	CN=8	CN=9	CN=10		CN=6	CN=8	CN=9	CN=10
				Ions trivalents					
La	1,032	1,160	1,216	1,27	Ac	1,12	1,26		
Ce	1,010	1,143	1,196	1,25					
Nd	0,983	1,109	1,163		U	1,028	1,160		
Pm	0,970	1,093	1,144		Np	1,011	1,141		
Sm	0,958	1,079	1,132		Pu	0,995	1,123		
Eu	0,947	1,066	1,120		Am	0,980	1,106		
Gd	0,938	1,053	1,107		Cm	0,970	1,094		
				Ions tétravalents					
Ce	0,87	0,97			Th	0,932	1,048	1,09	1,13
Tb	0,76	0,88			U	0,889	0,997	1,05	
					Np	0,874	0,980		
					Pu	0,859	0,962		
					Am	0,848	0,950		
					Cm	0,841	0,942		
				Ions pentavalents et hexavalents					
PaO_2^+	0,78				UO_2^{2+}		0,73		
UO_2^+	0,76				NpO_2^{2+}		0,72		
NpO_2^++	0,75				PuO_2^{2+}		0,71		
PuO_2^+	0,74								

De par leurs similitudes en termes de configurations électroniques, de degrés d'oxydation et de rayons ioniques entre autres, les lanthanides, non radioactifs, apparaissent donc comme de bons simulants des actinides et sont fréquemment utilisés comme tels.

2.2.2. Oxydes simples

Le CEA étudie la synthèse de précurseurs sphériques WAR depuis le milieu des années 2000 (Mokhtari 2008). Dans un premier temps, les recherches se sont concentrées sur la synthèse de microsphères d'oxyde simples, c'est-à-dire n'incorporant qu'un seul élément lanthanide ou actinide, pour faciliter la mise en œuvre et l'interprétation des résultats.

Différents lanthanides comme le cérium, le néodyme, l'europium, le gadolinium et le dysprosium ont dans un premier temps été abordés.

La résine utilisée est une résine IMAC HP333 (Dow chemical), un polymère polyacrylique de type gel comportant des fonctions carboxyliques. Pour réaliser la fixation des cations lanthanides, la résine doit préalablement être « lavée » puis convertie sous forme ammonium par contact avec de l'ammoniaque pour réaliser la neutralisation du groupe acide carboxylique et créer le contre-ion ammonium au sein de la résine :

$$RH + NH_3 \rightarrow RNH_4 \qquad \text{Eq. 1}$$

R représentant le motif carboné de la résine dont la masse molaire calculée est égale à 76 g/mol (Mokhtari 2008).

La réaction d'échange pour les résines dites « acide faible », est favorisée lorsque le pH est élevé (pH>4) et est donc dépendante de la basicité du contre-ion utilisé (Helfferich 1962). Plus le contre-ion sera basique et plus la réaction d'échange est quantitative. Ainsi, la réaction d'échange sera plus efficace pour un échange NH_4^+ - Ln(III) plutôt que H^+ - Ln(III). Une fois sous forme ammonium, la résine est mise en contact avec une solution de nitrate de lanthanide pour réaliser l'échange cationique suivant la réaction :

$$3RNH_4 + Ln^{3+} \rightarrow R_3Ln + 3NH_4^+ \qquad \text{Eq. 2}$$

La cinétique de l'échange cationique entre le lanthanide et l'ion ammonium de la résine IMAC HP333 a été étudiée par Mokhtari et est présentée Figure 19 (Mokhtari 2008). La fixation complète est effective au bout d'environ 2h avec une stœchiométrie de la réaction proche de 3 qui confirme la réaction décrite Eq. 2.

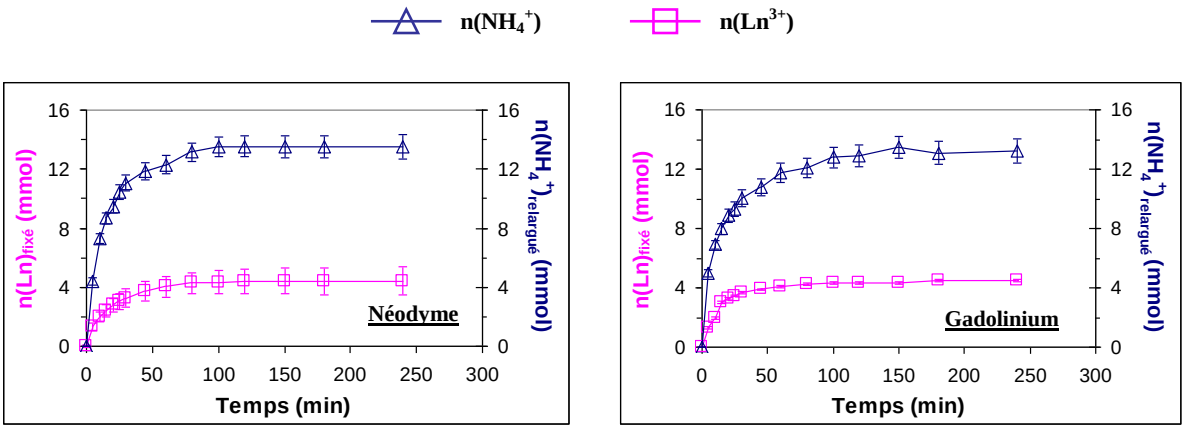


Figure 19 - Suivi cinétique des quantités de lanthanides fixées sur la résine et d'ammonium relarguées en solution (Mokhtari 2008).

Une fois chargées, les résines subissent un traitement thermique sous flux d'air dans un four pour dégrader le squelette carboné et transformer la résine chargée en oxyde de lanthanide (Ln). Les oxydes obtenus sont soit des dioxydes (LnO_2) soit des sesquioxydes (Ln_2O_3) en fonction des lanthanides (Adachi *et al.* 1998). Lors de la calcination, la géométrie sphérique de la résine initiale est conservée comme montré Figure 18.

Pour la fabrication des microsphères d'oxydes à base d'uranium et non plus de simulant, le principe général du procédé est le même que celui utilisé dans le cas des lanthanides mais certains paramètres doivent être ajustés en raison de la spécificité de l'uranium. La résine utilisée pour l'échange n'est plus sous forme ammonium mais sous forme proton. En effet l'utilisation de la forme ammonium de la résine est prohibée car elle peut conduire à des domaines de pH où l'hydrolyse de l'uranium se produit en milieu non complexant (Remy 2013). De plus, la gestion de solutions américiées contenant de l'ammonium peut s'avérer compliquée en milieu radioactif.

Pour éviter la chute du pH en début de fixation avec la libération du contre-ion H^+ et stopper la réaction d'échange, des solutions contenant des formes hydrolysées de l'uranium dites déficientes en acide sont utilisées. Ces solutions dénommées ADUN (Acid-Deficient-Uranyle-Nitrate) (Notz *et al.* 1978) de formule $UO_2(NO_3)_{2-x}(OH)_x$ tamponnent le pH de la solution vers une valeur de 3,5 en neutralisant les protons libérés lors de l'échange.

Suite à l'étape de fixation, le traitement thermique réalisé pour dégrader le squelette carboné et transformer la résine chargée en oxyde se décompose en deux étapes :

- Un premier traitement thermique sous air transforme la résine chargée sous forme de microsphères U_3O_8 ;
- Un deuxième traitement thermique réducteur sous atmosphère réductrice Ar/H_2 permet de réduire les microsphères d'U_3O_8 en UO_2 selon la réaction :

$$U_3O_8 + 2H_2 \rightarrow 3UO_2 + 2H_2O \qquad \text{Eq. 3}$$

2.2.3. Oxydes mixtes

Lorsque le procédé WAR a été maîtrisé pour la synthèse de microsphères d'oxyde simple, les recherches se sont orientées sur la synthèse de composés oxydes mixtes. Toujours dans l'optique d'avancer pas à pas, les études se sont dans un premier temps concentrées sur des systèmes lanthanides-lanthanides comme Nd/Dy (Mokhtari 2008), Ce/Gd (Caisso *et al.* 2014), puis sur des microsphères incorporant l'uranium et un lanthanide ont été synthétisées, U/Nd (Mokhtari 2008), U/Ce (Remy 2013). Finalement, un premier lot de 150 mg de microsphères $U_{0,91}Am_{0,09}O_{2\pm x}$ a été obtenu par Mokhtari en 2007 et un second de 700 mg de type $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm x}$ par Remy (Remy *et al.* 2014b) en 2012 (Figure 20). Plusieurs synthèses ont suivi en 2013, 2014 et 2015 sur des quantités croissantes de microsphères et sur des teneurs en américium plus élevées (jusqu'à 15% en américium).

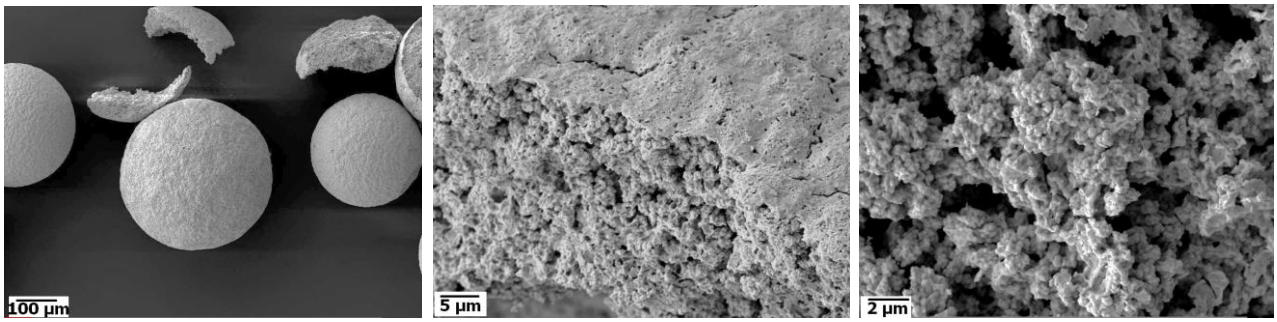


Figure 20 - Observations MEB de microsphères d'$U_{0,9}Am_{0,1}O_{2\pm\delta}$.

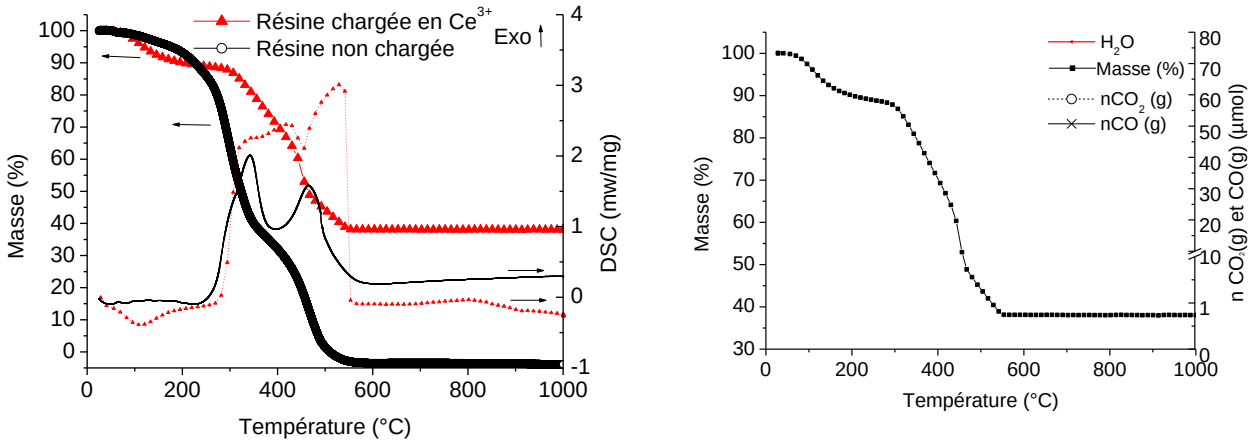
De nombreuses microsphères d'oxyde ont pu être synthétisées à partir du procédé Weak Acid Resin. La géométrie sphérique finale des précurseurs oxydes est directement liée à la géométrie initiale de la résine. Une des étapes clés est le traitement thermique qui permet de transformer la perle de résine chargée en métal en microsphères d'oxyde métallique tout en préservant la sphéricité de la résine initiale : cette étape importante fait l'objet de la section suivante.

2.3. Traitements thermiques

Le traitement thermique des résines chargées en cations métalliques permet de dégrader le squelette carboné de la résine pour obtenir des microsphères d'oxyde. Des analyses thermogravimétriques (ATG-DSC) ont été menées sur les différentes microsphères chargées en lanthanides et/ou actinides pour étudier leur transformation au cours du traitement thermique.

Une courbe d'analyse thermogravimétrique (ATG) couplée à une analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) et une analyse chromatographique gaz (µGC) sont montrées Figure 21. La Figure 21a présente l'évolution de la perte de masse et des différences d'échanges de flux de chaleur entre l'échantillon et la référence en fonction de la température. Dans le cas du cérium, on observe une première perte de masse entre 100°C et 280°C de l'ordre d'une dizaine de pourcents et qui est associée à un pic endothermique maximal autour de 120°C. Cette perte de masse correspond à une étape de déshydratation de la résine et est confirmée sur la courbe d'ATG couplée µGC (Figure 21b) par un dégagement d'eau. Une perte de masse plus importante associée à un pic fortement exothermique est observée entre 280°C et 550°C et correspond à la décomposition du squelette carboné de la résine. Cette décomposition du squelette carboné est confirmée par le dégagement des gaz CO_2, CO et H_2O observé par l'analyse µGC (Figure 21b). Le fort dégagement de chaleur observé lors de la décomposition de la résine chargée en cérium

a également été observé par Arabaci et al. (Arabaci *et al.* 2012) lors d'études sur la décomposition thermique d'acétate de cérium (III). Au-delà de 600°C, toute la résine chargée a été transformée en oxyde.



a) b)

Figure 21 - Analyse ATG-DSC (gauche) de la résine non chargée et de la résine chargée en cérium et ATG-µGC (droite) de la résine chargée en cérium sur la tranche granulométrique 630-800 µm (5°C/min) (Remy 2013).

Dans le cas du néodyme (Figure 22), la conversion de la résine chargée en oxyde de néodyme est un processus multi-étapes faisant intervenir un intermédiaire carbonate (Hale 1971, Mokhtari 2008). Après une étape de déshydratation de la résine comme dans le cas du cérium, la décomposition du squelette carboné débute vers 400°C par une réaction exothermique jusqu'à environ 600°C conduisant à la forme oxy-carbonate du néodyme ($Nd_2O_2CO_3$). À partir de 600°C une réaction faiblement endothermique s'opère pour transformer l'oxy-carbonate en sesquioxyde Nd_2O_3 comme montré par Hussein et al. (Hussein 1996).

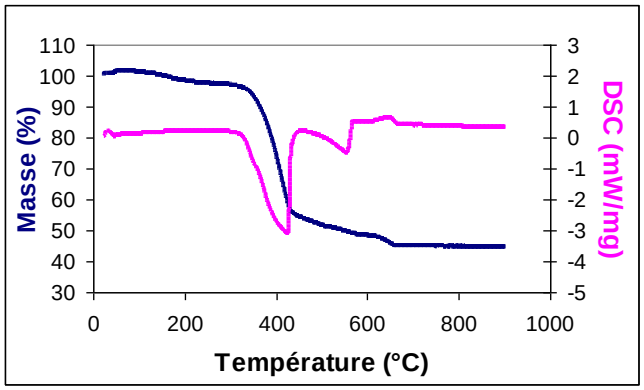


Figure 22 - Analyse ATG-DSC de la résine chargée en néodyme sur la tranche granulométrique 630-800 µm (2°C/min) (exo vers le bas) (Mokhtari 2008).

Dans le cas de l'uranium, la courbe représentée Figure 23 montre une première perte de masse d'environ 10% entre 25 et 250°C due à l'évacuation de l'eau associée aux cations d'uranyle dans la structure de la résine. La perte de masse la plus importante (d'environ 60%) se produit entre 250°C et 530°C et est associée à un pic exothermique centré autour de 405°C. Cette perte de masse correspond à la dégradation du squelette carboné et à la transformation de la résine chargée en uranium en octaoxyde de triuranium (U_3O_8).

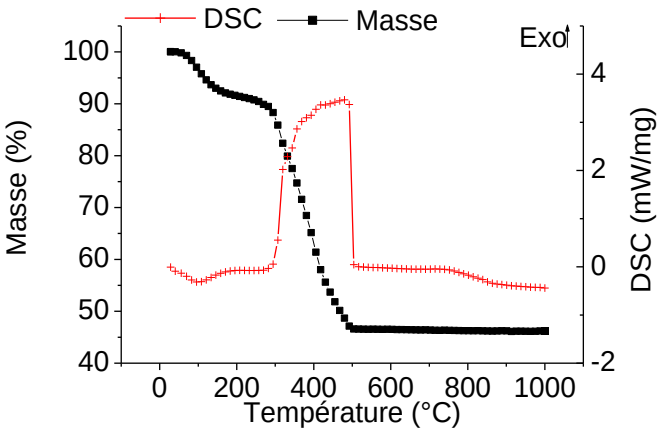


Figure 23 - Analyse ATG-DSC de la résine chargée en uranium sur la tranche granulométrique 630-800 µm (5°C/min) (Remy 2013).

Enfin dans le cas d'une résine chargée avec deux cations métalliques (U/Am), les courbes ATG-DSC sont représentées Figure 24. Une première perte de masse d'environ 9% est observée entre 25°C et 250°C et est associée à la déshydratation de la résine chargée. Puis une perte de masse plus importante entre 250-300°C et 450°C liée à la dégradation du squelette carboné est observée et associée à un fort dégagement de chaleur.

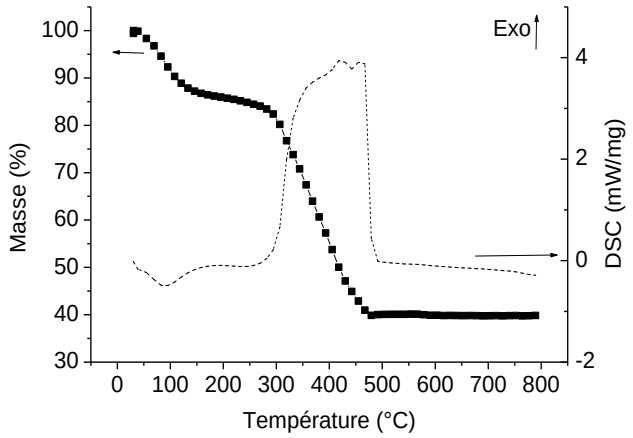


Figure 24 - Analyse ATG-DSC de la résine chargée en uranium et américium sur la tranche granulométrique 630-800 µm (5°C/min) (Remy 2013).

3. Caractérisations des précurseurs microsphères WAR

Les propriétés structurales et microstructurales des précurseurs sphériques ont fait l'objet de diverses caractérisations qui sont décrites dans la section suivante.

3.1. Analyses structurales

La structure cristalline des différents oxydes formés a été caractérisée par des analyses de diffraction par rayon X (DRX) sur poudres.

À l'exception du cérium, du praséodyme et du terbium qui peuvent être des oxydes de cations divalents ou tétravalents, les lanthanides (Ln), majoritairement trivalents lorsqu'ils sont en solution, conduisent à des

oxydes de cations trivalents ou sesquioxydes de formule générale Ln_2O_3 (Adachi *et al.* 1998). Les sesquioxydes de lanthanides peuvent cristalliser dans trois types de structures : hexagonale, cubique ou monoclinique, selon la température à laquelle l'oxyde a été synthétisé et en fonction du lanthanide étudié (voir Figure 25).

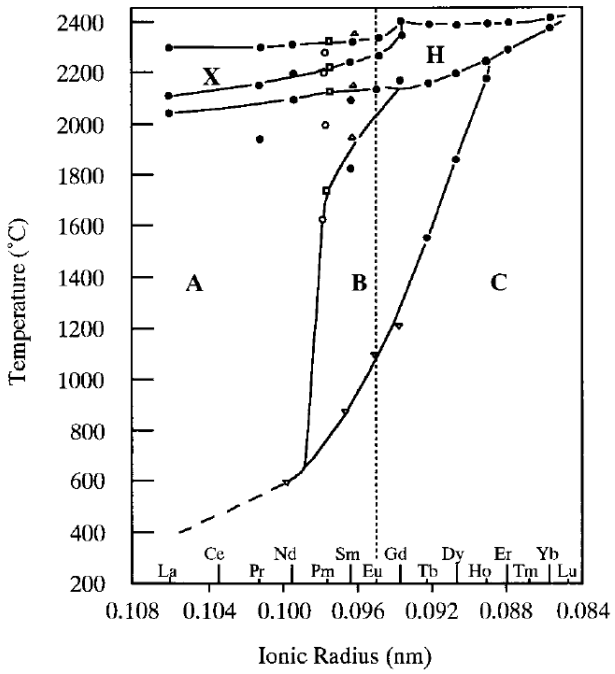


Figure 25 - Domaine d'existence des structures cristallographiques pour les sesquioxydes A : hexagonale, B : monoclinique, C : cubique (Adachi *et al.* 1998).

Dans le cas de précurseurs issus du procédé WAR, Mokhtari (Mokhtari 2008) a montré que des sesquioxydes pouvaient être synthétisés. Dans les conditions de travail décrites par l'auteur, c'est-à-dire à une température de calcination d'environ 800-900°C, l'oxyde de néodyme cristallise dans une phase hexagonale sous la forme Nd_2O_3.

Dans le cas du cérium, après un traitement thermique à 800°C, l'oxyde de cérium se présente sous forme de dioxyde de cérium cristallisant dans une structure fluorine. Le paramètre de maille affiné par la méthode de Le Bail (Le Bail 2005) est de 5,4109(5) Å (Remy 2013) et est en accord avec le paramètre théorique de la phase cérine de 5,4114(12) Å (Artini *et al.* 2012). Le diffractogramme obtenu est présenté Figure 26.

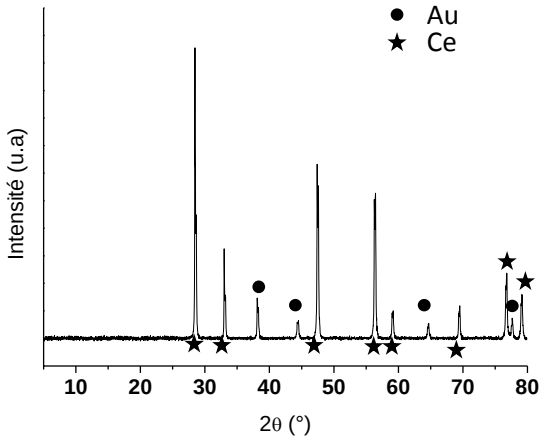


Figure 26 - Diffractogramme de CeO_2 obtenu à 800°C en présence d'un étalon interne Au (Remy 2013) (fiche JCPDS 00-034-0394).

Remy a montré grâce à des études XAS (X-Ray Absorption Spectroscopy) sur synchrotron sur le seuil L3 d'absorption X du cérium, que lors du traitement thermique le cérium change de degré d'oxydation en passant de l'état +III à l'état +IV. Sur la Figure 27 on remarque qu'à partir de 400°C, le cérium qui était à l'état +III dans la résine chargée est passé à l'état +IV. Cette oxydation du cérium pourrait être à l'origine du fort dégagement de chaleur observé sur les courbes ATG-DSC des résines chargées en cérium.

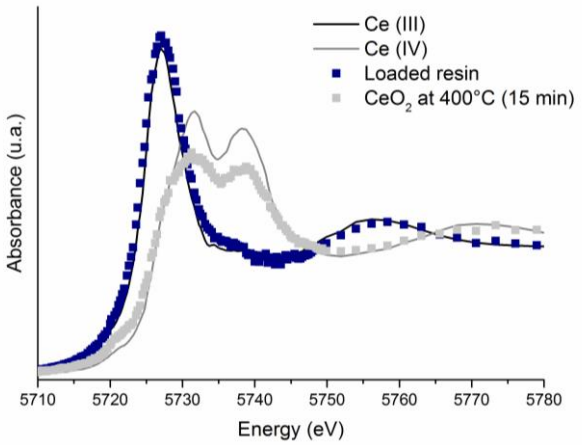


Figure 27 - Spectre XAS de la résine chargée en cérium et de microsphères d'oxyde de cérium calcinées à 400°C.

Pour les composés mixtes cérium/gadolinium, Caisso (Caisso *et al.* 2014) a montré que les composés $Ce_{0,8}Gd_{0,2}$ cristallisent dans une structure fluorine et ont un paramètre de maille de 5,425(1) Å. L'auteur explique que la différence de valeur entre ce paramètre de maille et celui de CeO_2 (5,4114(12) Å) (Artini *et al.* 2012) est due à la substitution du cérium par le gadolinium (Grover *et al.* 2004) qui a un rayon ionique supérieur (1,053 Å pour le gadolinium contre 0,970 Å pour le cérium (Shannon 1976)). De plus le gadolinium étant uniquement sous forme trivalente, la substitution du cérium par le gadolinium entraine la formation de lacunes d'oxygène pour assurer l'électroneutralité de la structure mais fait augmenter également le paramètre de maille (Minervini *et al.* 1999). En prenant en compte les lacunes d'oxygènes, les oxydes sont de forme $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9\pm0,1}$.

Dans le cas des microsphères à base d'uranium, Remy a montré que l'uranium cristallise dans une structure fluorine (Remy *et al.* 2014a). Le paramètre de maille obtenu de 5,466(2) Å est légèrement inférieur à la

valeur théorique de 5,4704 Å (Gronvold 1955) et pourrait venir d'une sur-stoechimétrie en oxygène de l'UO_2 (Remy 2013). Pour les oxydes mixtes uranium américium $U_{0,9}Am_{0,1}$, ceux-ci cristallisent dans une structure fluorite (Remy *et al.* 2014b) avec une paramètre de maille de 5,4511(2) Å légèrement inférieur aux valeurs théoriques trouvées pour des oxydes $U_{0,9}Am_{0,1}O_{2\pm\delta}$ (5,469 Å) (Prieur *et al.* 2011c, Prieur *et al.* 2011d) et pourrait indiquer une sur-stœchiométrie en oxygène.

3.2. Analyses microstructurales

La densité apparente (ρ_{app}) des microsphères d'oxydes a été caractérisée par microscopie optique et permet de rendre compte de l'état de porosité du matériau. Cette densité correspond au rapport entre la masse des microsphères (m) et leur volume apparent ou géométrique (V_{app}) qui est facilement estimé grâce à la bonne sphéricité des microsphères. Cette densité prend en compte la porosité ouverte et fermée présente dans les microsphères et peut être calculée comme suit :

$$\rho_{app} = \frac{m}{V_{app}} \qquad \text{Eq. 4}$$

La densité réelle ($\rho_{réelle}$) des microsphères est quant à elle mesurée par pycnométrie hélium. Cette densité correspond au rapport entre la masse des microsphères et le volume occupé par la matière ainsi que celui de la porosité fermée non accessible au gaz hélium. À partir de ces résultats, le pourcentage de porosité ouverte ($P_{ouverte}$) et fermée ($P_{fermée}$) peut être exprimé en utilisant les relations données par Lowell et al. (Lowell *et al.* 2004) :

$$\%P_{ouverte} = (1 - \frac{\rho_{app}}{\rho_{réelle}}) \times 100 \qquad \text{Eq. 5}$$

$$\%P_{fermée} = \%P_{totale} - \%P_{ouverte} \qquad \text{Eq. 6}$$

Avec $\%P_{totale}$ le pourcentage de porosité totale dans la microsphère ($\%P_{totale}$= (1- ρ_{app} /ρ_{th}) x 100).

Pour pouvoir comparer les densités les unes avec les autres, toutes les densités sont normalisées par rapport à la masse volumique théorique (notée DT) de l'oxyde. Les masses volumiques théoriques des oxydes sont de 7,216 g/cm^3 pour CeO_2 ; 10,96 g/cm^3 pour UO_2 (Haynes *et al.* 1990) ; 10,62 g/cm^3 pour $U_{0,9}Ce_{0,1}O_{2\pm\delta}$ (Remy 2013) ; 7,229 g/cm^3 pour $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1,9\pm\delta}$ (Caisso *et al.* 2014).

Les résultats obtenus sur les différents précurseurs WAR sont présentés Tableau 6 :

Tableau 6 - Propriétés des microsphères calcinées à 800°C.

Référence	CeO_2 (Remy *et al.* 2012)	UO_2 (Remy *et al.* 2014a)	$Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1,9\pm\delta}$ (Caisso *et al.* 2014)	$U_{0.9}Ce_{0.1}O_{2\pm\delta}$ (Remy 2013)	$U_{0.9}Am_{0.1}O_{2\pm\delta}$ (Remy *et al.* 2014b)
D_{moyen} (µm)	470 ± 20	345 ± 5	-	329 ± 39	375 ± 50
ρ_{app} (%DT)	16 ± 1	33 ± 3	31	41 ± 1	24 ± 1
$\rho_{réelle}$ (%DT)	96 ± 1	-	91	95 ± 1	-
$P_{ouverte}$ (%)	83 ± 1	-	66 ± 1	57 ± 1	-
$P_{fermée}$ (%)	1 ± 1	-	3 ± 1	2 ± 1	-

On remarque que les microsphères issues du procédé WAR sont très poreuses et possèdent jusqu'à 84% de porosité dans le cas de CeO_2. Cette porosité exacerbée dans le cas du cérium pourrait s'expliquer par l'oxydation au cours du traitement thermique du Ce(III) dans la résine au Ce(IV) dans l'oxyde (Figure 27) et qui s'accompagne d'un dégagement de chaleur important accélérant la réaction de combustion et libérant une quantité importante de gaz pour générer une forte porosité dans le matériau.

Dans le cas des autres microsphères d'oxyde à base d'uranium ou mixtes, on remarque que la densité apparente des microsphères est plus élevée que pour l'oxyde de cérium (33%DT contre 16%DT) mais reste néanmoins relativement faible. On peut noter que la quasi-totalité de la porosité présente dans les microsphères est ouverte.

L'observation microscopique de la microstructure interne des microsphères permet de déterminer la taille des particules constituant les microsphères et de vérifier l'homogénéité de la microstructure. Remy (Remy 2013) a montré que, dans le cas d'une microsphère de cérium calcinée à 800°C, la microstructure interne est composée d'un assemblage d'agrégats de tailles micrométriques (1-2 µm) eux-mêmes constitués de grains de tailles nanométriques (quelques dizaines de nm) comme montré Figure 28.

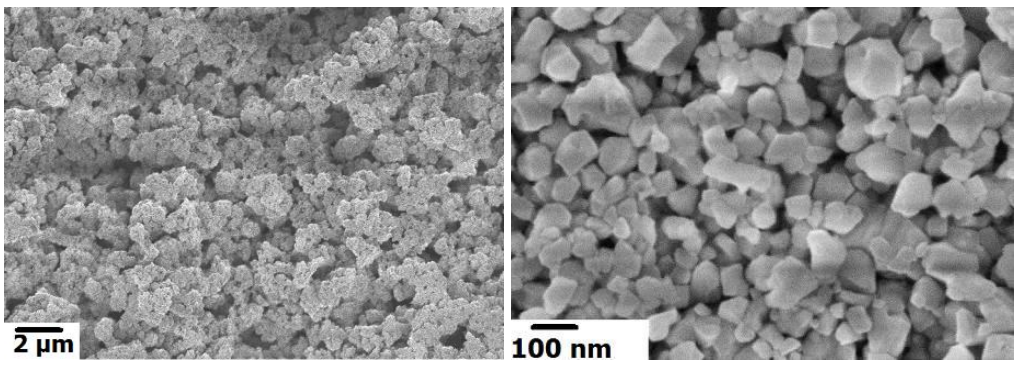
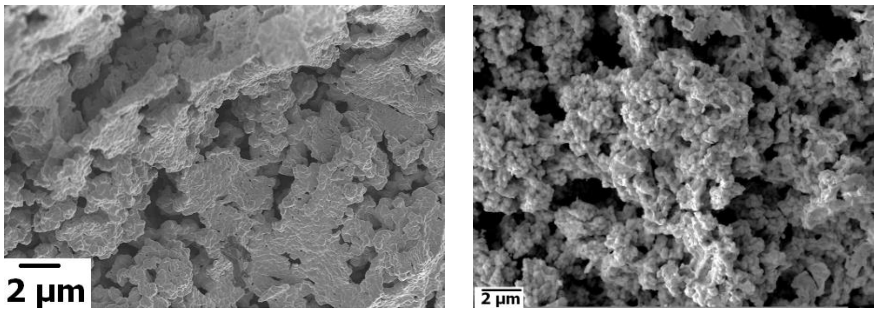


Figure 28 - Images MEB d'une microsphère d'oxyde de cérium calcinée à 800°C pendant 4h (Remy 2013).

La microstructure observée dans le cas de microsphères d'oxydes de cérium (Figure 28) est typique de la microstructure interne générale des microsphères d'oxydes d'uranium simples ou mixtes obtenues par le

procédé WAR comme montré Figure 29. On observe sur les différents clichés MEB une microstructure composée d'agrégats micrométriques.



a) b)

Figure 29 - Images MEB d'une microsphère a) UO_2 réduites à 700°C (Remy *et al.* 2014a) et b) $U_{0,9}Am_{0,1}O_{2\pm\delta}$ réduites à 700°C (Remy *et al.* 2014b).

Cette forte porosité présente dans les microsphères oxydes issues du procédé WAR a été étudiée par porosimétrie mercure sur des microsphères de CeO_2 (Figure 30). Les mesures de porosimétrie mercure ont été réalisées sur un empilement de microsphères d'oxyde et montrent une organisation multi-échelle de la porosité selon plusieurs classes :

- La porosité de taille supérieure à 100 µm qui correspond à l'empilement des microsphères et au vide interstitiel entre microsphères ;
- La porosité inhérente aux microsphères (taille de pores inférieure à 100 µm). Les microsphères présentent alors deux types de porosité : de la mésoporosité et de la macroporosité.
    - La macroposité qui correspond à la porosité inter-agrégats et dont la taille de pores est proche de 1 µm est la plus importante et correspond à environ 76% de la porosité totale des microsphères ;
    - La mésoporosité quant à elle correspond à la porosité intra-agrégats et à une taille de pores de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres, elle représente environ 24% de la porosité totale des microsphères.

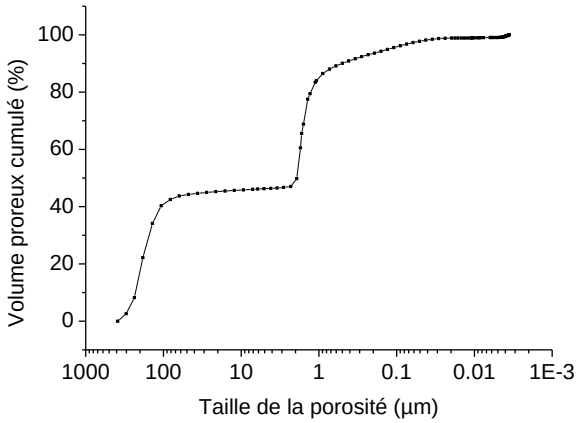


Figure 30 - Porosimétrie mercure de microsphères d'oxyde de cérium (Remy 2013).

Pour compléter l'analyse microstructurale des microsphères, des mesures de surface spécifique ont été réalisées grâce à des mesures BET (méthode Brunauer, Emett et Teller) (Brunauer *et al.* 1938). La taille moyenne des grains peut ainsi être estimée à partir de la surface spécifique des microsphères grâce à la relation :

$$d_{grains} = \frac{6}{\rho_{th} \times S_{spé}} \qquad \text{Eq. 7}$$

avec d_{grains} la taille moyenne des grains en µm, ρ_{th} la masse volumique théorique des oxydes et $S_{spé}$ la surface spécifique exprimée en m^2/g.

Les résultats obtenus sur les microsphères d'oxydes calcinées à 800°C sont regroupés dans le Tableau 7 :

Tableau 7 - Surfaces spécifiques et tailles de grains des microsphères d'oxydes.

	CeO_2	UO_2	$Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2\pm\delta}$	$U_{0.9}Ce_{0.1}O_{2\pm\delta}$
Référence	**(Remy *et al.* 2012)**	**(Remy *et al.* 2014a)**	**(Caisso *et al.* 2014)**	**(Remy 2013)**
$S_{spé}$ (m^2/g)	8,2 ± 0,1	1,3 ± 0,2	15	2,0 ± 0,2
d_{grains} (µm)	0,1	0,4	0,06	0,3

La surface spécifique des microsphères obtenues par le procédé WAR est de l'ordre de quelques m^2/g et la taille de grains de quelques centaines de nanomètres. Dans le cas du cérium, le diamètre des grains calculé grâce à l'Eq. 7 est cohérent avec celui observé par microscopie électronique (Figure 28) d'environ 100 nm.

L'influence de la température de calcination des microsphères d'oxydes de cérium sur la densité et sur la microstructure a ensuite été étudiée. Différentes températures entre 600°C et 1400°C ont été testées et les résultats sont regroupés dans le Tableau 8 et présentés Figure 31 :

Tableau 8 - Propriétés des microsphères d'oxydes de cérium en fonction de la température de calcination (Remy 2013).

Température (°C)	ρ_{app} (%DT) ± 1 %	$\rho_{réelle}$ (%DT) ± 1 %	$P_{ouverte}$ (%) (± 3%)	$P_{fermée}$ (%) (± 0,2%)	Teneur carbone (ppm)U_r= ± 8 %
600	19	85	81	2,9	1031
700	17	87	81	2,4	638
800	16	92	82	1,5	570
900	22	94	77	1,3	532
1100	27	95	71	1,5	202
1400	31	95	67	1,6	-

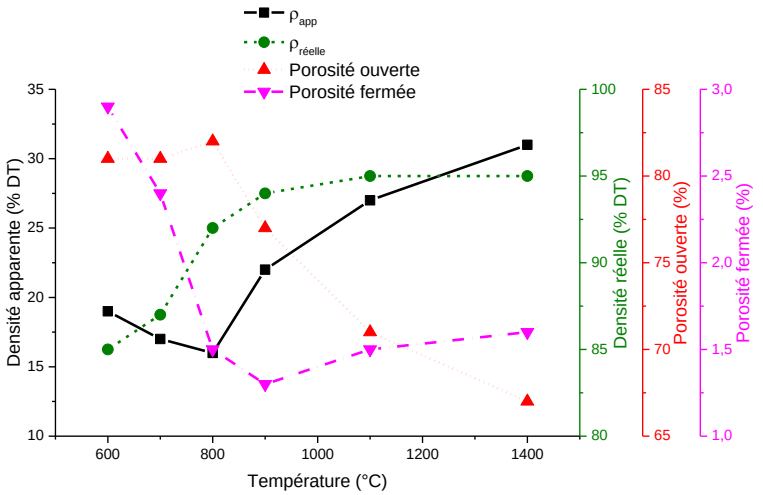
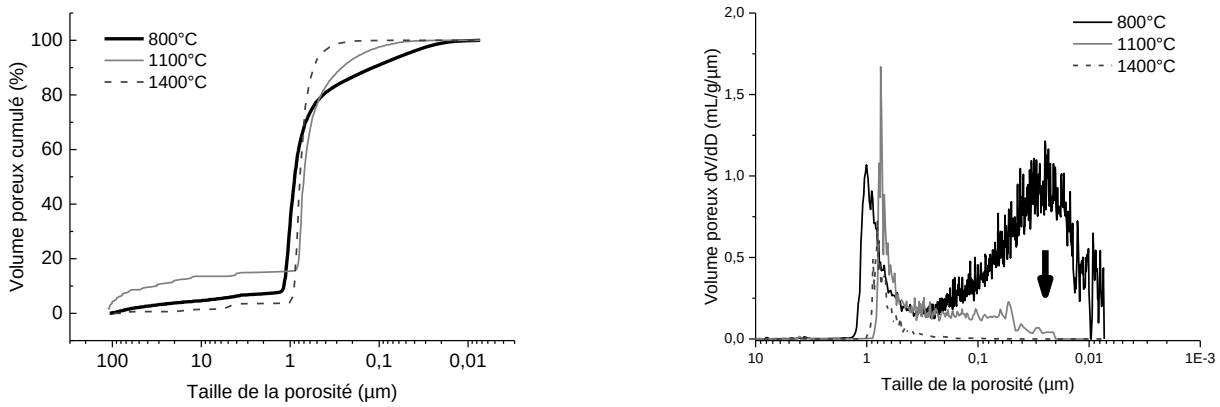


Figure 31 - Évolution de la densité apparente, densité réelle, porosité ouverte et porosité fermée de microsphères de CeO_2 calcinées à différentes températures.

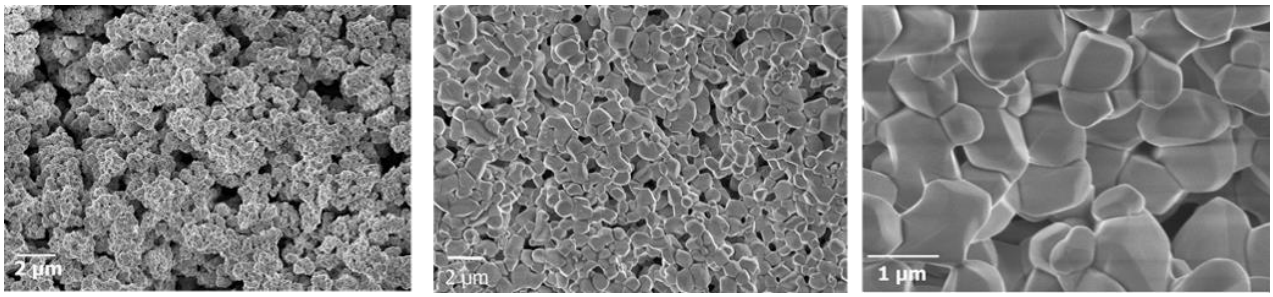
Les densités apparentes et réelles augmentent avec la température de calcination. La densité apparente pour les microsphères de CeO_2 passe de 16%DT à 31%DT entre 800°C et 1400°C. Cette densification est associée à une résorption de la mésoporosité. Les mesures de densité ont été complétées par des mesures de porosimétrie mercure à 1100°C et 1400°C. La mésoporosité (pores de quelques dizaines de nanomètres) a tendance à disparaître lorsque la température de calcination augmente, laissant uniquement la macroporosité entre agrégats (Figure 32).



a) b)

Figure 32 - Distribution du volume poreux et de la taille des pores pour des microsphères CeO_2 obtenues à différentes températures.

Le changement de température de calcination influe également sur la microstructure interne des microsphères dont l'évolution est observée par analyse MEB (Figure 33).



a) b) c)

Figure 33 - Microstructure des microsphères d'oxydes de cérium calcinées 4h à a) 600°C ; b) et c) 1400°C (Remy 2013).

À 600°C, la microstructure poreuse est composée d'agrégats micrométriques qui sont eux-mêmes constitués de grains d'environ 100 à 500 nm (Figure 33a). Cette microstructure est similaire à la microstructure observée pour des microsphères de cérium calcinées à 800°C (Figure 28). Lorsque la température augmente jusqu'à 1400°C, la croissance des grains conduit à la coalescence des particules élémentaires nanométriques et transforme les agrégats en particules élémentaires de taille micrométrique (Figure 33b et c). La microstructure observée pour une température de calcination de 1400°C est typique d'une microstructure observée après frittage des matériaux avec des grains de géométrie polyédrique.

3.3. Propriétés mécaniques des microsphères

Les propriétés mécaniques des matériaux peuvent être étudiées et décrites en évaluant leur résistance à la rupture. Lors d'essais mécaniques sur des matériaux, deux types de rupture macroscopique peuvent être observés :

- Rupture fragile : déformation essentiellement élastique avant rupture (ex : céramiques, verres)
- Rupture ductile : déformation élastique et plastique avant rupture (ex : acier)

Généralement, les propriétés mécaniques des matériaux sont obtenues en réalisant des essais de traction sur des éprouvettes pour déterminer les propriétés élastiques des matériaux comme par exemple le module d'Young (noté E).

Dans les cas où la géométrie des matériaux ne permet pas d'effectuer des essais de traction facilement, les propriétés mécaniques peuvent être obtenues grâce à des essais de compression. Par exemple, Sikong et al. (Sikong *et al.* 1990) ont eu recours à ce type d'essais pour évaluer les propriétés mécaniques de particules fines de minéraux fragiles et de charbon et ont utilisé l'équation de Hiramatsu et Oka (Eq. 8) (Hiramatsu *et al.* 1966) pour caractériser la résistance à la rupture des matériaux.

Lorsqu'une pression est appliquée sur une sphère par l'intermédiaire d'un piston, les zones situées sous les poinçons sont des zones soumises à des forces de compression tandis que l'intérieur de la microsphère est soumis à des forces de traction (Figure 34). On retrouve un état de contrainte similaire lors de l'essai de compression diamétrale (essai brésilien) sur des échantillons cylindriques, très classique pour obtenir les propriétés à rupture de matériaux fragiles (Fahad 1996).

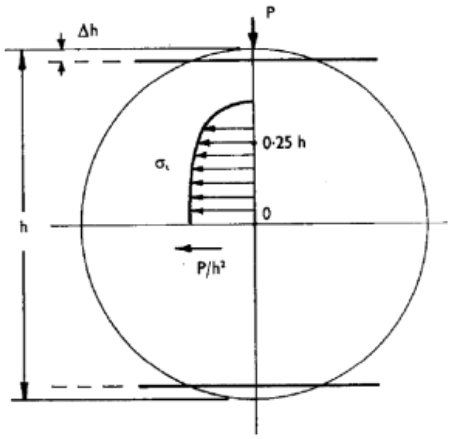


Figure 34 - Schéma du champ des contraintes à l'intérieur d'une sphère (Verrall 1976).

Hiramatsu et Oka ont mis en évidences de manière théorique et empirique que la résistance à la traction (notée σ_t) est fonction de la force maximale appliquée (F_{max}), et du rayon des sphères (r) dans le cas d'une sphère parfaitement fragile :

$$\sigma_t \approx \frac{0{,}7 \times F_{max}}{\pi r^2} \qquad \text{Eq. 8}$$

Cette équation permet d'avoir une estimation simple de la valeur de la contrainte à rupture en traction des microsphères. D'autres études se sont penchées sur cette équation pour en améliorer la solution analytique (Darvell 1990, Shipway *et al.* 1993) mais n'y ont pas apporté de modifications significatives.

Des études de compaction sur des noyaux d'oxydes mixtes uranium-thorium (Th, 5%U)O_2 synthétisés par procédé sol-gel ont été menées par Ferreira et al. (Ferreira *et al.* 2006). Ces essais avaient pour but de préciser le lien entre le comportement mécanique d'un noyau unique et le comportement mécanique de plusieurs centaines de ces noyaux dans l'étape de mise en forme. L'objectif était d'aider au développement de nouveaux précurseurs de combustibles et d'optimiser la microstructure des pastilles. Les essais de compaction de noyau unique ont été réalisés à l'aide d'une presse à faible charge équipée de capteurs de force et de déplacement (Figure 35) et en appliquant une vitesse de déplacement constante au poinçon supérieur (0,005 cm/min).

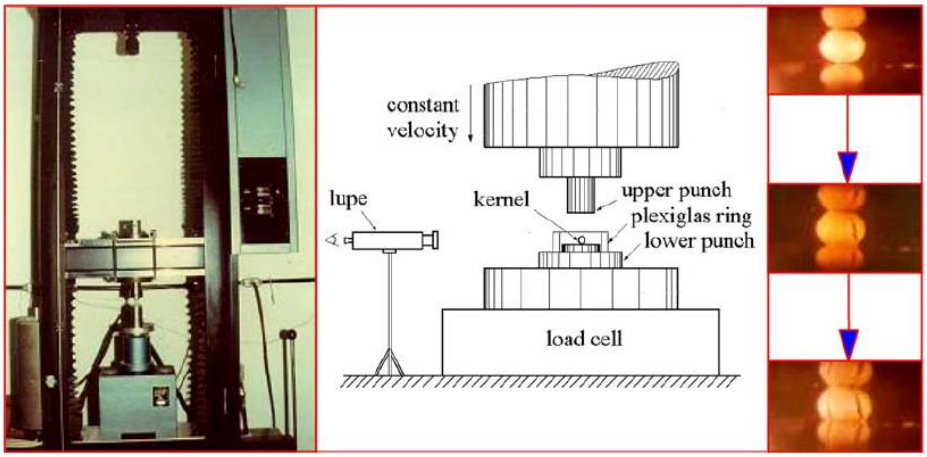


Figure 35 - Système permettant de déterminer la résistance à la rupture de microsphères d'oxydes (Ferreira *et al.* 2006).

L'enregistrement numérique et visuel de l'écrasement permet de retracer une courbe typique d'écrasement force en fonction du déplacement et également de visualiser et comprendre les étapes qui surviennent lors de ces essais (Figure 36). Plusieurs points caractéristiques peuvent être identifiés sur les courbes force-déplacement :

- Le point 1 correspond au moment où le contact est réalisé entre le poinçon supérieur et le noyau sphérique. À partir de ce moment-là, la force enregistrée par le capteur augmente ;
- Le point 2, où une rupture nette de la courbe est observée, est associé à l'apparition d'une première fissure fragile ;
- Entre les points 2 et 4, la courbe force-déplacement est marquée par des successions de charges et décharges qui peuvent être associées à des phénomènes de réarrangement sous les poinçons mais également à la création de nouvelles fissures dites secondaires ;
- Le point 4, montre une baisse significative de la force pour atteindre quasiment la valeur de la force initiale et peut être associé à la disparition de cohésion dans le matériau ;
- Lorsque la force augmente à nouveau par la suite, ceci est associé à l'écrasement total du noyau entre les deux poinçons (points 5 puis 6).

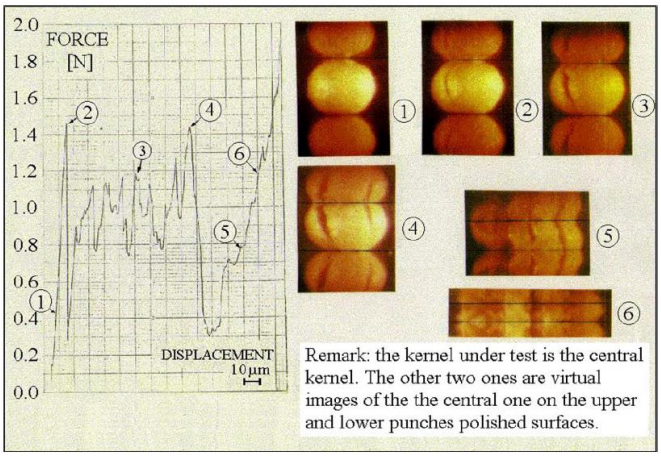


Figure 36 - Courbe d'écrasement d'une microsphère d'oxyde (Ferreira *et al.* 2006).

Le diamètre des microsphères est d'environ quelques centaines de micromètres. Les auteurs ont mesuré des forces à rupture de l'ordre de 1 à 6 N pour des densités relatives allant de 2,3 à 3,6 g.cm^{-3} et ont montré que la force à rupture augmente avec la densité des microsphères, cette dernière croissant avec la température et le temps de calcination (Figure 37).

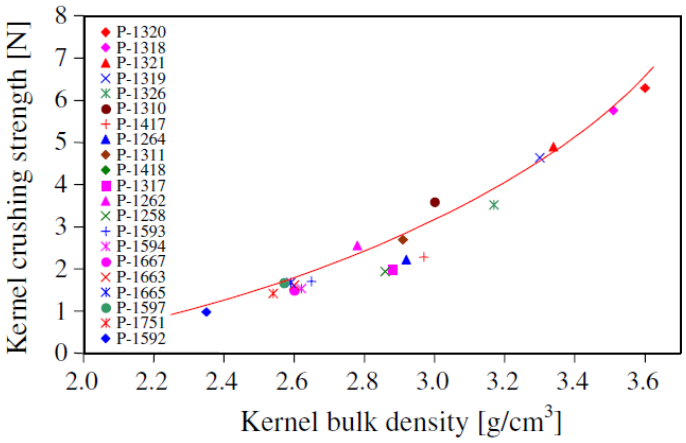
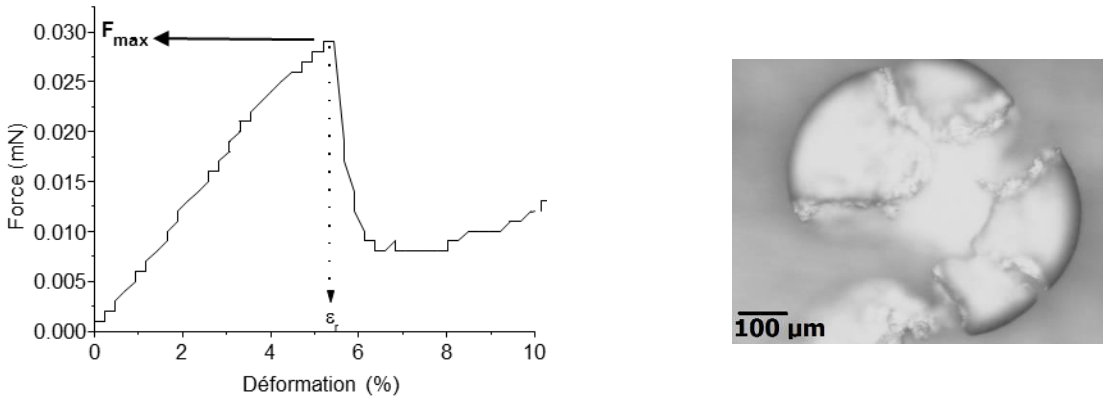


Figure 37 - Évolution de la force à rupture des microsphères de (Th, 5%U)O_2 en fonction de leur densité apparente (Ferreira *et al.* 2006).

Remy (Remy 2013) a étudié le comportement mécanique de microsphères de CeO_2 synthétisées par le procédé WAR à l'aide d'une presse instrumentée et de tests de compression similaires à ceux de Ferreira et al. Une courbe d'écrasement d'une microsphère unique d'oxyde de cérium et l'observation microscopique de la microsphère après rupture sont montrées Figure 38. La microsphère se fracture en 3 ou 4 parties.



a) b)

Figure 38 - Microsphère d'oxyde de CeO_2 calcinée à 800°C a) Courbe d'écrasement et b) Image MEB (Remy 2013).

Le comportement mécanique des microsphères d'oxyde de cérium est caractérisé par la force à rupture notée ici F_{max} et par la déformation associée (ε) qui correspond, en première approximation, pour des petites déformations au rapport entre le déplacement (Δd) et le diamètre initial (d_0) des microsphères.

$$\varepsilon = \ln\left(1 + \frac{\Delta d}{d_0}\right) \approx \frac{\Delta d}{d_0} \qquad \text{Eq. 9}$$

La rupture des microsphères est une rupture fragile avec une force maximale d'environ 30 mN. Caisso (Caisso *et al.* 2014) a quant à elle obtenu des valeurs de forces à rupture de 41 mN pour l'écrasement de microsphères de $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9\pm\delta}$ issues du procédé WAR.

L'influence de la température de calcination sur le comportement mécanique des microsphères a ensuite été étudiée. Les valeurs moyennes obtenues sont regroupées dans le Tableau 9 :

Tableau 9 - Comportement mécanique des microsphères d'oxydes de cérium calcinées à différentes températures.

Température (°C)	Fr (mN) Ur= ± 9 %	ε_r (%) Ur= ± 8 %
600	30	6,5
700	33	6,6
800	34	6,7
900	60	8,1
1100	183	8,7
1400	1013	8,6

La déformation des microsphères au moment de la rupture est de l'ordre de 6 à 8% quelle que soit la température de calcination. La force à rupture quant à elle augmente avec la température de calcination. La valeur de la force à rupture varie d'environ 30 mN pour des microsphères calcinées à des températures inférieures à 800°C jusqu'à des valeurs de l'ordre du Newton pour des microsphères obtenues à 1400°C et s'explique par les processus de densification et de consolidation du matériau avec la température comme l'avaient observé Ferreira et al. (Ferreira *et al.* 2006). Pour les microsphères de dioxyde de cérium produites par le procédé WAR, lorsque la température de calcination augmente, la densité des microsphères augmente et la valeur de la force à rupture également (Figure 39).

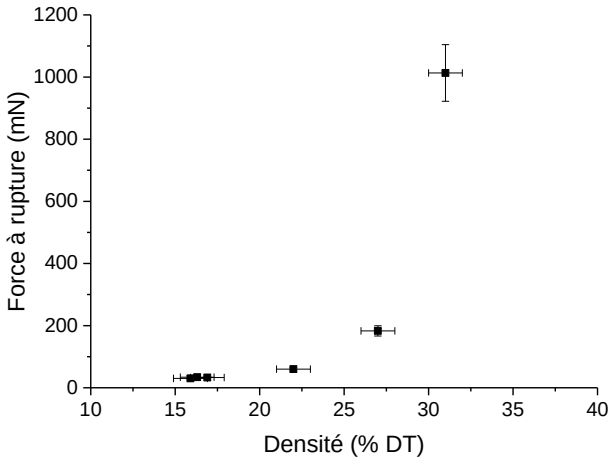


Figure 39 - Évolution de la densité et de la force à rupture des microsphères de CeO_2 en fonction de la densité.

Ce résultat semble général : pour une géométrie donnée, la force à rupture dépend essentiellement de la densité relative de la microsphère (Ferreira *et al.* 2006).

4. Mise en forme des précurseurs WAR

4.1. Cas général de la compaction

La mise en forme des matériaux fragiles en matrice permet de produire des composés avec une géométrie ou une forme particulière. Dans le cas d'une compression uniaxiale, quatre étapes successives permettent d'obtenir la pièce finale :

- le remplissage de la matrice ;
- la compression ;
- la décharge ;
- l'éjection de la pièce.

Après éjection de la matrice, le composé est dit « cru » ou « à vert ».

Les courbes de compressibilité, densité en fonction de la pression appliquée, sont les courbes caractéristiques d'un essai de compression. Le processus de compaction peut se décomposer en trois stades successifs comme décrits par Haussonne dans le cadre de poudres céramiques (Haussonne 2005).

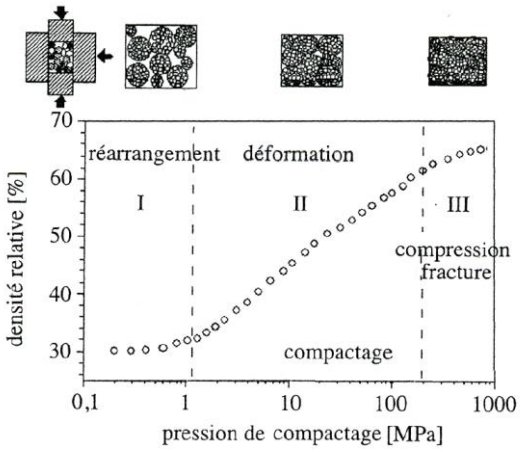


Figure 40 - Courbe de compressibilité de poudres céramiques et observation des différents stades de compaction (Haussonne 2005).

- Le premier stade correspond au réarrangement des granules dans la matrice lorsque les pressions appliquées sont encore faibles. Lors de cette étape, la densité relative augmente peu par rapport à la densité d'empilement initialement présente dans la matrice ;
- Le second stade correspond au début de la densification du matériau en raison de la déformation des granules au-delà d'une certaine pression appliquée, notée P_y (pour Yield Pressure). Cette densification se traduit par une augmentation conséquente de la densité relative et est le résultat d'une diminution de la porosité inter-granulaire ;
- Le dernier stade débute pour des pressions relativement élevées (supérieures à 100 MPa) et correspond à la fracturation des granules et à une disparition de la porosité intra-granulaire.

Cette description phénoménologique des étapes de la compaction a essentiellement le mérite d'être simple. Suivant ce que recoupe le vocable granule (agrégat ou agglomérat), la forme de la courbe présentée Figure 40 peut être substantiellement modifiée (Kong *et al.* 2000, Nam *et al.* 2004).

4.2. Le procédé Calcined Resin Miscropheres Pelletization

Le procédé Calcined Resin Microspheres Pelletization (CRMP), développé depuis les années 2010 au CEA (Remy *et al.* 2012), s'inspire du procédé SGMP pour la production de pastilles en utilisant des précurseurs sphériques issus du procédé WAR (Haas 1974). L'avantage d'utiliser des microsphères obtenues par le procédé WAR réside dans le fait que les précurseurs présentent une porosité et une fragilité supérieures par rapport à des microsphères obtenues par le procédé sol-gel par exemple, ce qui facilite leur mise en forme par compaction et permet l'obtention de pastilles crues de microstructure plus homogène (Remy *et al.* 2012).

Le principe général du procédé CRMP est décrit Figure 41.

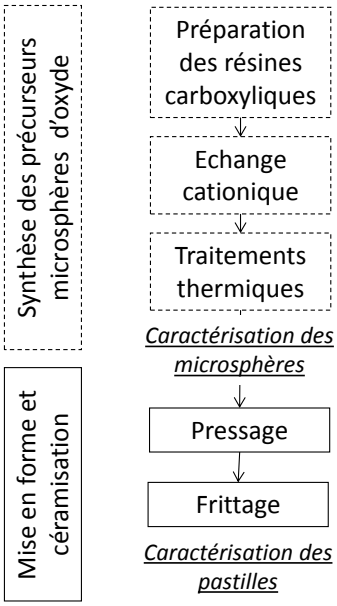


Figure 41 - Principe du procédé Calcined Resin Microspheres Pelletization (Remy 2013).

Les microsphères sont synthétisées par le procédé aux résines (WAR), comme décrit dans la section 0 de ce chapitre et sont pressées pour obtenir la pastille crue. Le comprimé est ensuite fritté pour obtenir la pastille céramique finale.

4.2.1. Étude de la compaction de précurseurs « WAR »

L'utilisation par Remy (Remy 2013) d'une presse instrumentée simple effet pour la compaction de précurseurs WAR a permis de suivre en fonction de la pression appliquée, la densité sous charge d'oxydes de cérium obtenus à partir de microsphères d'oxydes calcinées à différentes températures (Figure 42).

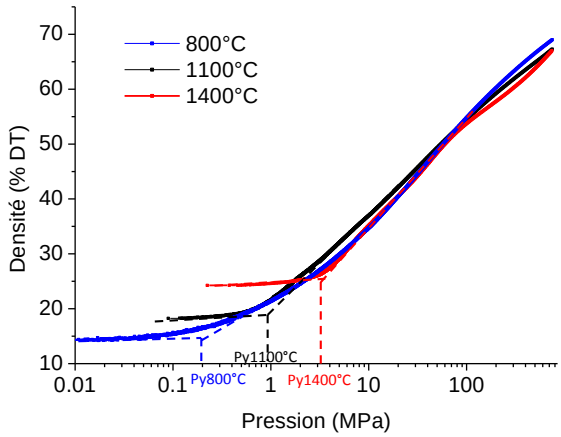
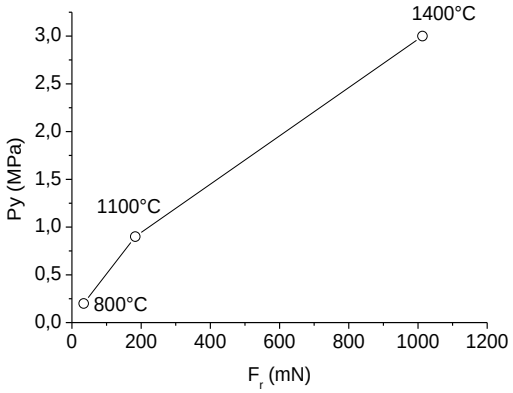


Figure 42 - Courbe de compressibilité pour des microsphères de CeO_2 calcinées à différentes températures (Remy 2013).

La densité d'empilement est plus élevée lorsque la température augmente. Une diminution de la taille corrélée avec une augmentation de la densité des microsphères est observée entraînant donc une densification de l'empilement initial.

L'allure globale des courbes de compressibilité montrées Figure 42 est similaire à la courbe de compressibilité illustrée par Haussone (Figure 40).

- Le premier stade de la compaction correspond aux réarrangements des microsphères dans la matrice. Ce stade est marqué par une faible augmentation de la densité jusqu'à la contrainte P_y ;
- À partir de la contrainte P_y, la densité augmente brutalement et marque le changement entre le stade I et le stade II. Cette densification est due à des phénomènes de déformations et fracturations des microsphères qui viennent combler la porosité présente. La pression de début du stade II augmente avec la température de calcination et concorde avec le fait que la valeur de la force à rupture des microsphères augmente avec la température (Figure 43). Les densités des pastilles obtenues à partir de microsphères calcinées à 800°C et 1100°C puis pressées à 750 MPa sont respectivement de 66,4 et 65,7 %DT tandis que la pastille obtenue à partir de microsphères calcinées à 1400°C était trop fragile pour être manipulée. Les microsphères, trop dures, ne se sont pas assez fracturées pour créer une cohésion suffisante au maintien de la pastille ;
- Le stade III correspondant à la fracturation des granules proposé par Haussonne ne semble pas être observé ici.



T_{calc} (°C)	P_y (MPa)
800	0,2
1100	0,9
1400	3,0

Figure 43 - Évolution de la contrainte *Py* en fonction de la force à rupture des microsphères CeO_2 calcinées à différentes températures (Remy 2013).

D'autres pastilles ont été obtenues sur une presse ENERPAC à des pressions plus faibles d'environ 500 MPa (±50 MPa). Les densités des pastilles crues ont été obtenues en mesurant le diamètre et la hauteur des différentes pastilles soit à l'aide d'un pied à coulisse soit à l'aide d'un profilomètre laser et sont regroupées dans le Tableau 10.

Tableau 10 - Densités des pastilles crues de microsphères calcinées à 800°C, pressées à 500 ± 50 MPa.

	CeO_2	UO_2	$U_{0.9}Ce_{0.1}O_{2\pm\delta}$	$U_{0.8}Ce_{0.2}O_{2\pm\delta}$	$U_{0.9}Am_{0.1}O_{2\pm\delta}$
Référence	**(Remy *et al.* 2012)**	**(Remy *et al.* 2014a)**	**(Remy 2013)**	**(Remy 2013)**	**(Remy *et al.* 2014b)**
ρ_{crue} (%DT)	62 ± 1	57 ± 1	48,7 ± 0,5	52,2 ± 0,5	49,4 ± 0,5

Les pastilles obtenues par pressage de microsphères d'oxyde calcinées à 800°C (700°C pour celles d'U/Am) ont des densités comprises entre 49 et 62 %DT. Les pastilles crues compactées à partir de microsphères d'oxydes simples, ont des densités plus élevées que les pastilles obtenues à partir de microsphères d'oxydes mixtes.

La microstructure des pastilles a été observée par microscopie électronique (Figure 44).

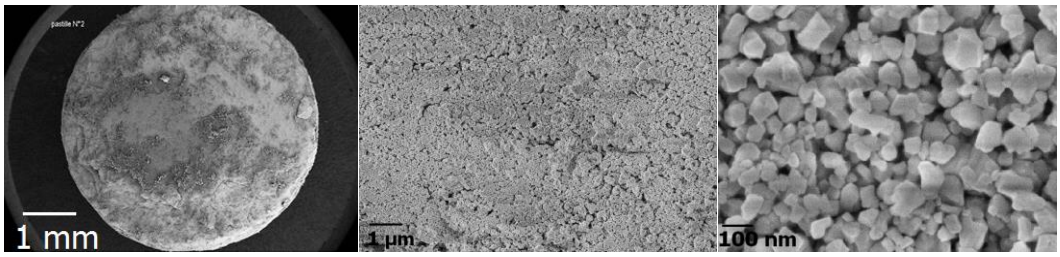


Figure 44 - Images MEB de la surface d'une pastille en crue de CeO_2 calciné à 800°C (Remy 2013).

Sur le cliché MEB présentant la surface de la pastille dans son ensemble, les microsphères ne sont plus visibles après compaction à 500 MPa. Au plus fort grossissement, on observe une microstructure composée de grains ayant une taille de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres identique à celle observée pour la

microsphère unique. Ces observations microstructurales sont similaires pour la microstructure interne de la pastille Figure 45.

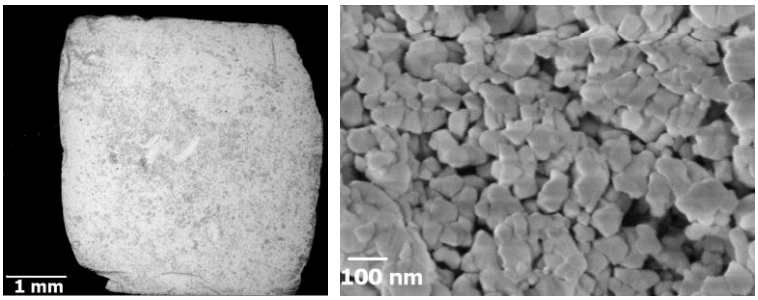


Figure 45 - Images MEB de la microstructure interne d'une pastille crue de CeO_2, calcination à 800°C (Remy 2013).

4.2.2. Frittage des comprimés obtenus par le procédé CRMP

Le frittage des pastilles crues a été étudié par dilatométrie pour déterminer la température optimale de frittage. Dans le cas du cérium, une courbe dilatométrique est représentée Figure 46.

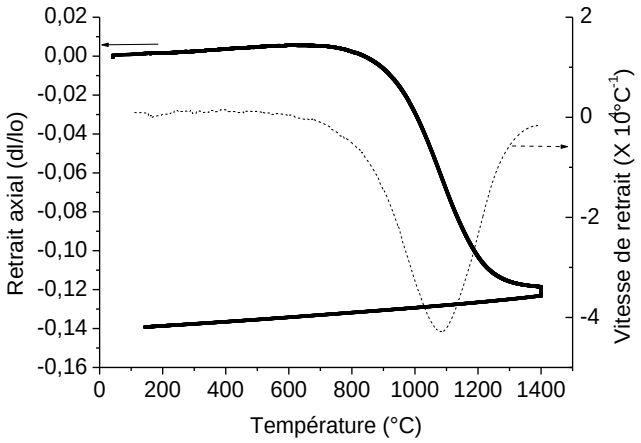


Figure 46 - Analyse dilatométrique d'une pastille crue de CeO_2, calcination à 800°C (61,8 %DT) (Remy 2013).

La courbe de vitesse de retrait montre un début de frittage vers 800°C avec un maximum de densification pour une température d'environ 1100°C. À cette température la densification est optimale. Pour des températures supérieures à 1100°C, la vitesse de densification diminue. À 1400°C et après un palier de 4h le retrait axial est d'environ 14%.

Les densités des différentes pastilles frittées obtenues par le procédé CRMP sont regroupées dans le Tableau 11.

Tableau 11 - Densités des pastilles frittées de microsphères calcinées à 800°C, pressées à 500 ± 50 MPa.

	CeO_2	UO_2	$U_{0.9}Ce_{0.1}O_{2\pm\delta}$	$U_{0.8}Ce_{0.2}O_{2\pm\delta}$	$U_{0.9}Am_{0.1}O_{2\pm\delta}$
Référence	**(Remy 2013)**	**(Remy *et al.* 2014a)**	**(Remy 2013)**	**(Remy 2013)**	**(Remy *et al.* 2014b)**
$\rho_{frittée}$ (%DT)	96 ± 1	93 ± 1	93,2 ± 0,5	91,3 ± 0,05	95 ± 1

Les pastilles fabriquées par le procédé CRMP sont denses avec des densités supérieures à 91 %DT quel que soit le précurseur utilisé. Dans le cas des oxydes mixtes $U_{0,9}Am_{0,1}O_{2\pm\delta}$ la densité des pastilles frittées est de 95 %DT.

La microstructure des pastilles frittées de dioxyde de cérium (Figure 47) apparaît homogène et composée de grains polyédriques d'environ 5 µm. Par comparaison avec les microstructures observées sur les pastilles crues, la taille des grains observée sur les pastilles frittées traduit une croissance cristalline avancée et corrobore les densités élevées obtenues après frittage (95 %DT dans le cas du CeO_2).

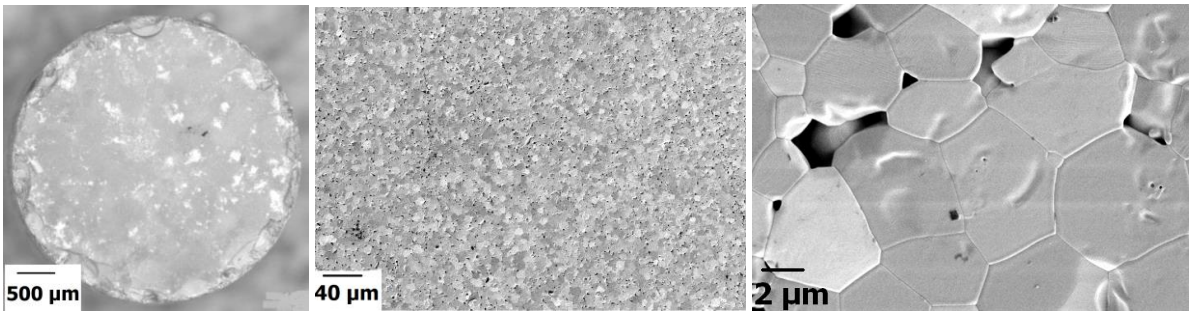


Figure 47 - Images MEB de la surface d'une pastille frittée de CeO_2, calcination à 800°C (Remy 2013).

Dans le cas de l'UO_2 où la densité des microsphères est supérieure à celle du CeO_2 (33 %DT vs 17 %DT), la microstructure interne des pastilles apparaît plus hétérogène que la microstructure du cérium, le « fantôme » des microsphères étant toujours observé après pressage et frittage (Figure 48).

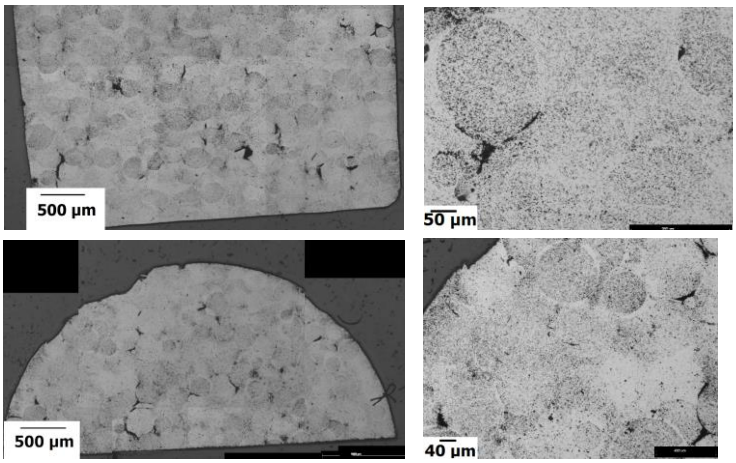


Figure 48 - Images MEB axiales (haut) et transversales (bas) de la microstructure interne d'une pastille frittée d'UO_2 (Remy 2013).

Cette microstructure hétérogène est également observée pour les pastilles d'oxydes mixtes U/Ce (Figure 49) où la morphologie sphérique initiale des microsphères apparaît inchangée après pressage puis frittage. La

taille des microsphères s'est néanmoins réduite du fait de la compression et du frittage et est de l'ordre d'une centaine de micromètres.

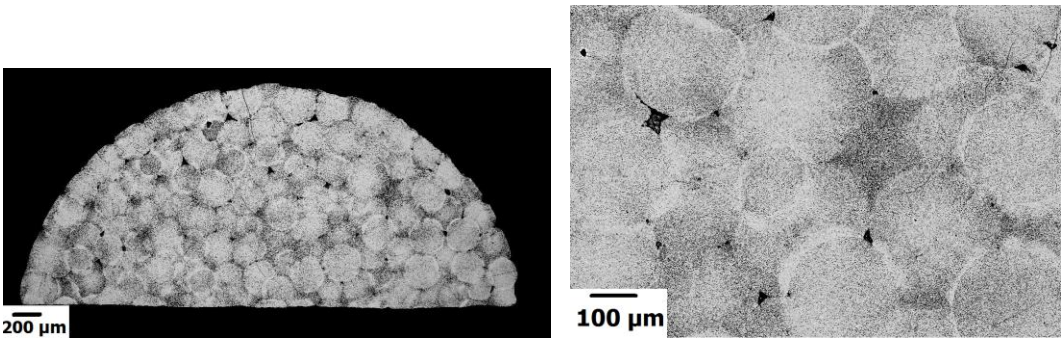


Figure 49 - Images MEB de la microstructure interne d'une pastille frittée de $U_{0,8}Ce_{0,2}O_2$ (Remy 2013).

5. Bilan du Chapitre 1

L'une des options envisagées pour la gestion des déchets de Haute Activité concerne la transmutation de l'américium dans les réacteurs à neutrons rapides pour transformer l'américium en radionucléides à vie plus courte. La voie retenue jusqu'à présent pour la transmutation de l'américium est le mode hétérogène dans lequel l'américium est concentré dans des Couvertures Chargées en Américium (CCAm) situées en périphérie du cœur des réacteurs sous la forme d'oxydes mixtes d'uranium et d'américium. L'une des possibilités pour la transmutation de l'américium consiste à introduire dans le cœur des réacteurs ces oxydes mixtes sous la forme de pastilles céramiques.

Actuellement, les pastilles céramiques destinées à l'industrie nucléaire sont produites grâce aux procédés issus de la métallurgie des poudres comme pour les UOx ou les MOx. Dans le but de supprimer l'étape de préparation du milieu granulaire au cours de laquelle des particules fines peuvent être mises en suspension, des études sont menées pour utiliser des précurseurs sous forme de microsphères millimétriques non consolidées, c'est-à-dire ayant une tenue mécanique au pressage faible mais suffisante pour leur manipulation et transfert.

Différents procédés permettent l'obtention de précurseurs sphériques, comme le procédé Weak Acid Resin (WAR) sur lequel notre étude est basée. Depuis le milieu des années 2000, de nombreuses études ont été menées au CEA sur la synthèse de microsphères oxyde à partir du procédé WAR, dans un premier temps sur des composés « simples » puis sur des composés « mixtes ».

Les précurseurs sphériques synthétisés par le procédé WAR sont de tailles sub-millimétriques dont la microstructure poreuse peut être représentée par une description multi-échelle. Les microsphères (≈500 µm) sont composées d'agrégats (≈2 µm) eux-mêmes composés d'un assemblage de grains (≈100 nm). La microstructure de ces précurseurs est également décrite par deux classes de porosité, de la macroporosité (porosité inter-agrégats) et de la mésoporosité (porosité intra-agrégats).

Les caractérisations des microsphères montrent que les composés sont très poreux, jusqu'à 84 %DT dans le cas de microsphères de CeO_2 et que leurs tenues mécaniques à la compression sont relativement faibles dans le cas du CeO_2 et du $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9\pm\delta}$ (quelques dizaines de milliNewton).

L'obtention des pastilles céramiques est réalisée grâce au procédé Calcined Resin Microspheres Pelletization (CRMP) au cours duquel les microsphères sont pressées en matrice puis frittées pour consolider la microstructure. L'étude de courbes de compressibilité a permis de décomposer la densification de la matière en différents stades. Un premier stade correspond au réarrangement des microsphères, puis à partir d'une pression P_y, la densité augmente en raison de phénomènes de déformations/fracturations des microsphères.

6. Objectifs de la thèse

Les objectifs de cette thèse peuvent se décliner en fonction de l'échelle de taille considérée :

À l'échelle des microsphères il s'agira de comprendre le comportement mécanique d'une ou deux microsphères :

Au cours de la compaction, les microsphères subissent des contraintes qui mènent à leur rupture. La fracture des microsphères est l'un des principaux mécanismes pour combler les porosités du comprimé. Il est donc important de bien analyser les processus qui mènent à la rupture d'un objet sphérique poreux et architecturé sur deux échelles de taille (grains et agrégats). Cette analyse sera menée à l'échelle d'une seule (ou de deux) microsphère(s) pour identifier plus clairement ces processus. Elle conduira naturellement à la question : quels sont les paramètres qui pilotent la fracture d'une microsphère ? Nous étudierons en particulier l'influence des paramètres matériaux comme la composition ou la densité des microsphères et des paramètres de procédé comme la température de calcination sur les propriétés mécaniques des microsphères.

Les propriétés mécaniques des microsphères poreuses dépendent essentiellement de leur densité relative. Peut-on affiner ce constat en reliant les propriétés à rupture des microsphères à leur architecture interne (défaut, tenue mécanique des agrégats, liaison entre agrégats …) au-delà de la simple densité relative ?

À l'échelle des pastilles il s'agira de comprendre la compaction des microsphères d'oxyde en matrice :

Généralement les poudres céramiques sont composées de grains, d'agrégats et d'agglomérats. Ici la microsphère peut être vue comme un super agglomérat parfaitement sphérique dont l'étude de la compaction est originale. Comment les microsphères d'oxyde en interaction mécaniques les unes avec les autres se compactent-elles ? Restent-elles sous forme de microsphères ou au contraire se comportent-elles comme de la poudre après compaction ? Dans quelles conditions la signature initiale des microsphères est-elle conservée lors de la compaction ?

Dans le cas des Couvertures Chargées en Américium, les pastilles de combustibles doivent être denses et homogènes après frittage pour optimiser la transmutation de l'américium. Quelle est la tenue mécanique optimale des microsphères pour garantir leur intégrité lors de leur manipulation ou lors de l'écoulement dans la matrice tout en assurant un comprimé final homogène après l'étape de compaction ?

Quelle que soit l'échelle considérée, il s'agira en parallèle des études expérimentales de s'appuyer sur les simulations numériques pour représenter les microsphères :

Les simulations discrètes permettent de prendre en compte de manière explicite le caractère granulaire du matériau à mettre en forme. Ce caractère granulaire s'exprime fortement pour notre matériau à toutes les échelles pertinentes (grains, agrégats, microsphères). Au-delà d'un simple outil de compréhension, les simulations discrètes peuvent-elles démontrer des qualités prédictives ? Dans quelles conditions pourraient-elles aider à terme à appuyer une démarche de type « material by design » ?

Les différents objectifs énumérés ci-dessus vont être traités dans les quatre chapitres suivants.

Chapitre 2

Synthèses et caractérisations de microsphères poreuses d'oxydes de lanthanides

Table des matières Chapitre 2

Chapitre 2. Synthèses et caractérisations de microsphères poreuses d'oxydes de lanthanides 71

1. Synthèses de précurseurs d'oxyde WAR 71
   - 1.1. Préparation des résines carboxyliques 71
   - 1.2. Préparation des charges pour la fixation 73
     - 1.2.1. Charges mono-élément : cérium ou gadolinium 73
     - 1.2.2. Solutions mixtes cérium-gadolinium 73
     - 1.2.3. Vérification des concentrations des solutions initiales 74
   - 1.3. Fixation de cations lanthanides sur les résines 75
   - 1.4. Analyse élémentaire des résines chargées 76
   - 1.5. Traitement thermique des microsphères de résines chargées en métal 78
     - 1.5.1. Analyse thermogravimétrique de la dégradation thermique de résines chargées en métal 78
     - 1.5.2. Calcination des résines R_3Ce, R_3Gd et $R_3(Ce_{1-x}Gd_x)$ 83
2. Caractérisations des précurseurs WAR 84
   - 2.1. Caractérisations structurales des microsphères d'oxydes 84
   - 2.2. Densités et surfaces spécifiques des oxydes 86
   - 2.3. Microstructure interne des microsphères calcinées à 800°C 87
     - 2.3.1. Observations microstructurales par microscopie 87
     - 2.3.2. Observations microstructurales par tomographie X 89
     - 2.3.3. Porosimétrie mercure 90
   - 2.4. Obtention de microsphères denses de gadolinium 93
3. Influence de certains paramètres de synthèse sur les propriétés des microsphères d'oxyde 95
   - 3.1. Influence de la granulométrie initiale de la résine 95
   - 3.2. Influence de la composition des résines 97
   - 3.3. Influence de la température de calcination 101
4. Bilan du Chapitre 2 105

Chapitre 2. Synthèses et caractérisations de microsphères poreuses d'oxydes de lanthanides

La première partie de ce travail a consisté à synthétiser des précurseurs de céramique sous la forme de microsphères d'oxyde de lanthanides. Ces précurseurs sont dédiés à la fabrication de pastilles céramiques d'oxyde de lanthanides, denses et homogènes, simulant le combustible nucléaire d'oxyde d'uranium et la couverture de transmutation d'oxyde mixte uranium-américium. Dans un premier temps, la synthèse de précurseurs d'oxyde simples, c'est-à-dire n'incorporant qu'un seul élément lanthanide, a été abordée afin de définir le meilleur simulant de l'uranium. Puis dans un second temps, la synthèse de composés dits « mixtes » a été réalisée pour simuler au mieux le comportement des oxydes mixtes uranium-américium présents dans les Couvertures Chargées en Américium.

1. Synthèses de précurseurs d'oxyde WAR

Les précurseurs oxydes de lanthanides sont synthétisés via le procédé Weak Acid Resin (WAR) qui emploie des perles de résines échangeuses d'ions pour fixer les cations métalliques et jouer le rôle de « template » organique de sphérules et qui donnera, après traitement thermique, les microsphères d'oxyde.

Pour rappel le procédé WAR se décompose en 3 étapes :

- Tri et lavage de la résine ;
- Fixation des cations sur la résine ;
- Calcination des résines chargées.

1.1. Préparation des résines carboxyliques

La résine utilisée pour les synthèses des précurseurs est une résine carboxylique dite « acide faible », IMAC HP333, commercialisée par Dow Chemical Company et qui présente un bon compromis entre cinétique d'échange et densité de sites échangeables (Mokhtari 2008). Cette résine, de géométrie sphérique, est fournie non triée avec des diamètres variant de 100 µm à plus de 1 mm. La première étape du procédé WAR consiste à réaliser un tri de la résine pour séparer par tranches granulométriques les classes de résines. Le tri granulométrique s'effectue sur une résine humide à l'aide d'un plateau vibrant et avec des tamis dont les maillages sont de 1000 µm, 800 µm, 630 µm, 400 µm, 250 µm et 100 µm. Une fois triées, les classes de résine humide sont isolées et volumées : la distribution granulométrique obtenue après l'étape de tri a l'allure d'une gaussienne (Figure 50). La tranche granulométrique la plus importante en volume est la tranche 630-800 µm et sera sélectionnée pour les travaux sur résine triée.

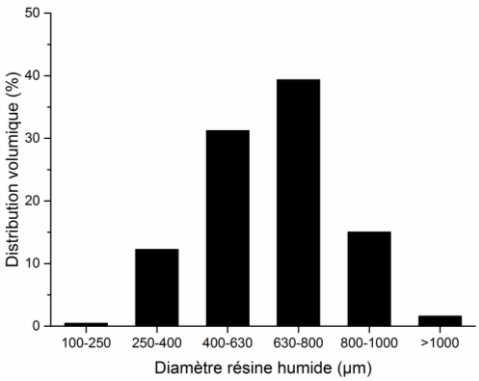


Figure 50 - Distribution granulométrique de la résine IMAC HP333 humide.

La résine IMAC HP333, utilisée dans cette étude, est fournie sous forme H^+ en présence également de quelques impuretés sous forme Na^+. Pour éliminer ces impuretés, la résine est lavée dans une colonne de percolation, deux cycles de lavages successifs sont effectués et chacun des cycles comprend :

- Une percolation avec de l'acide nitrique (1 mol/L) pour éliminer les impuretés comme le sodium lors du premier lavage et protoner toutes les fonctions carboxyliques suivant la réaction :

$$RNa + H^+ + NO_3^- \rightarrow RH + Na^+ + NO_3^- \qquad \text{Eq. 10}$$

Avec R le motif de la résine.

Le lavage à l'acide nitrique est suivi d'un lavage à l'eau.

- Une percolation avec une solution aqueuse d'ammoniaque (1 mol/L) pour réaliser la neutralisation du groupe acide carboxylique et la création du contre-ion ammonium. Lors de la percolation avec la solution d'ammoniaque, une augmentation du volume du lit de résine d'environ 40% est observée.

$$RH + NH_3 \rightarrow RNH_4 \qquad \text{Eq. 11}$$

Le lavage à l'ammoniaque est suivi d'un lavage à l'eau.

Le cycle de lavage décrit précédemment est réalisé une seconde fois pour obtenir *in fine* une résine convertie sous forme ammonium. Le choix d'utiliser la résine sous forme ammonium pour réaliser la conversion se justifie par le fait que la réaction d'échange mettant en jeu des résines dites « acide faible » n'est opérante que si le pH du milieu d'échange est maintenu supérieur à 4, de manière à conserver la forme ionisée du groupement carboxylate : le tampon nitrate d'ammonium qui se forme au fur et à mesure de l'échange permet de créer ces conditions (cf. Chapitre 1). Une fois lavée, la résine est stockée humide sous forme ammonium car sous cette forme la résine sèche se dégrade.

Le titrage des solutions de lavage et de rinçage permet de déterminer la capacité d'échange volumique[3] de la résine sous forme ammonium ($Qvol_{RNH_4}$) qui est égale à 2,60 méq/mL. La capacité d'échange massique de la résine sous forme proton (Qm_{RH}) est égale à 12,60 méq/g_{RH}.

[3] La capacité d'échange des résines échangeuses d'ion, exprimée en équivalents par mL (éq/mL), correspond au nombre de moles de groupements fonctionnels échangeables (monochargés) par millilitre de lit de résine. Pour un cation lanthanide (Ln^{3+}) on a $n^{éq}=3xn^{mol}$, ce qui signifie qu'il faut trois groupements fonctionnels libres pour la fixation d'un cation Ln^{3+}.

La seconde étape du procédé WAR concerne la fixation des cations métalliques sur la résine carboxylique, notée de manière simplifiée RNH_4. Dans le cadre de cette thèse, le cérium et le gadolinium ont été étudiés comme simulants de l'uranium et de l'américium respectivement et la préparation des solutions servant à la réaction d'échange fait l'objet de la section suivante.

1.2. Préparation des charges pour la fixation

1.2.1. Charges mono-élément : cérium ou gadolinium

Les charges initiales ont été préparées par dissolution dans de l'eau déminéralisée (résistivité > 18 MΩ.cm) de nitrate de cérium hexahydraté ($Ce(NO_3)3{\cdot}6H_2O$) (Alfa Aesar, pureté 99,5 %) et de nitrate de gadolinium hexahydraté ($Gd(NO_3)3{\cdot}6H_2O$) (Acros, pureté 99,9%). La concentration des charges initiales est fixée à 0,25 mol/L pour être en accord avec les études préalables menées sur la fixation de cations lanthanides (III) sur résines carboxyliques (Mokhtari 2008, Remy 2013). Les volumes utilisés pour la fixation des cations lanthanides dépendent du volume de lit de résine sous forme ammonium noté V_{RNH_4} et de la capacité volumique de la résine sous forme ammonium ($Qvol_{RNH_4}$).

Pour un chargement efficace, le volume de charge initiale (noté V_{charge}) mis en jeu doit au moins être supérieur à deux fois le volume nécessaire à l'échange de la totalité des contre-ions de la résine. Le volume nécessaire, noté V_{min}, est calculé comme suit :

$$V_{min} = \frac{V_{RNH_4} \times Qvol_{RNH_4}}{[Ln] \times Charge_{Ln}} \qquad \text{Eq. 12}$$

Avec $Qvol_{RNH_4}$ la capacité volumique de la résine sous forme ammonium (en éq/L), $[Ln]$ la concentration de la charge initiale (en mol/L) et $Charge_{Ln}$ le degré d'oxydation du lanthanide. Dans notre cas $[Ln] = 0{,}25\ mol/L$ et $Charge_{Ln} = 3$.

À titre d'exemple, dans le cas d'un volume de résine sous forme ammonium égal à environ 75 mL, le volume de charge initiale à mettre en jeu est égal à :

$$V_{charge} = 2 \times V_{min} = 2 \times \frac{V_{RNH_4} \times Qvol_{RNH_4}}{[Ln] \times Charge_{Ln}} = 2 \times \frac{75 \times 2{,}60}{0{,}25 \times 3} = 520\ mL$$

1.2.2. Solutions mixtes cérium-gadolinium

Des précurseurs mixtes Ce-Gd ont également été synthétisés à partir de solutions aqueuses de nitrates de cérium et gadolinium. Différentes solutions avec différents ratio de lanthanides ont été préparées pour réaliser les fixations. La structure finale des oxydes mixtes souhaitée doit être proche de la structure fluorine du CeO_2. Dans cette optique, les proportions de gadolinium mis en jeu dans les oxydes mixtes ne doivent pas excéder 30-40% (Tianshu *et al.* 2002, Grover *et al.* 2004) et il a donc été décidé de travailler sur des composés ayant les rapports $(Ce/Gd)_{théorique}$ suivants :

$$\left(\frac{n_{Ce}/n_{tot}}{n_{Gd}/n_{tot}}\right)_{théorique} = \left(\frac{\%Ce}{\%Gd}\right)_{théorique} = \frac{90}{10} / \frac{80}{20} / \frac{70}{30} / \frac{60}{40}$$

Où n_{Ce}, n_{Gd} et n_{tot} représentent respectivement le nombre de moles de cérium, de gadolinium et total dans la solution de chargement.

Quatre colonnes de percolation ont été utilisées pour réaliser les expériences dans lesquelles environ 70 mL de lit de résine sous forme ammonium et humide sont introduits. La concentration en lanthanides de la solution mixte souhaitée est fixée à 0,25 mol/L, le volume de charge nécessaire à la libération de la totalité des contre-ions de la résine est donc de $V_{charge} = 180$ mL.

Dans un premier temps, des solutions mères de nitrate de cérium hexahydraté ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) (Alfa Aesar, pureté 99,5 %) et de nitrate de gadolinium hexahydraté ($Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) (Acros, pureté 99,9%) à 0,25 mol/L ont été préparées comme décrit dans la section 1.2.1. Une fois les solutions mères de cérium et gadolinium préparées, des mélanges de ces solutions sont effectués pour obtenir des solutions finales à 0,25 mol/L et d'un volume égal à 200 mL. Les volumes mis en jeu pour réaliser le volume de charge sont regroupés dans le Tableau 12 :

Tableau 12 - Volumes mis en jeu pour la préparation des solutions mixtes de fixation.

$(\%Ce/\%Gd)_{théorique}$	V_{Ce} (mL)	V_{Gd} (mL)	[solution finale] (mol/L)
90 / 10	180	20	0,25
80 / 20	160	40	0,25
70 / 30	140	60	0,25
60 / 40	120	80	0,25

1.2.3. Vérification des concentrations des solutions initiales

La concentration des solutions mixtes initiales a été vérifiée par analyses spectrométriques d'émission atomique (ICP-AES). Les résultats obtenus sur la composition des solutions initiales suite aux analyses ICP-AES sont regroupés dans le Tableau 13 :

Tableau 13 - Rapports expérimentaux n_{Ce}/n_{Gd} dans les solutions de chargement.

$(\%Ce/\%Gd)_{théorique}$	n_{Ce} (mole)	n_{Gd} (mole)	$(\%Ce/\%Gd)_{charge}$
90 / 10	44,3 ± 1,2	4,6 ± 0,2	90,6 / 9,4 ± 0,1
80 / 20	39,7 ± 0,2	9,6 ± 0,2	80,4 / 19,6 ± 0,1
70 / 30	35,1 ± 0,6	14,7 ± 0,1	70,6 / 29,4 ± 0,1
60 / 40	29,6 ± 0,3	19,3 ± 0,7	60,5 / 39,5 ± 0,1

Après analyses ICP-AES, les rapports Ce/Gd présents dans les solutions de chargement sont relativement proches des valeurs visées mais un léger excès en cérium est observé dans les solutions de chargement, probablement lié aux incertitudes de l'état d'hydratation des nitrates de lanthanides.

1.3. Fixation de cations lanthanides sur les résines

La fixation des lanthanides sur les perles de résine est réalisée en trois étapes :

- Fixation des lanthanides par échange cationique ;
- Rinçage de la résine chargée avec de l'eau déminéralisée et essorage ;
- Séchage.

Dans le but de faciliter les opérations de rinçage et séchage ultérieures, la fixation des lanthanides par échange cationique sur les perles de résines est réalisée dans une colonne par percolation avec une circulation fermée des charges.

Dans un premier temps la résine est réhumidifiée dans un bécher à l'aide d'eau déminéralisée pour une période d'au moins 4 h puis est introduite dans une colonne Bio-Rad d'un diamètre de 2,5 cm et d'une hauteur de 30 cm. La hauteur du lit de résine humide est mesurée avant le début de la fixation. La charge initiale est maintenue sous agitation et est recirculée à l'aide d'une pompe péristaltique à un débit de 12 mL/min. La fixation dure environ 5-6 h jusqu'à stabilisation du pH, dont le contrôle est assuré en continu dans le récipient de la charge (Figure 51)

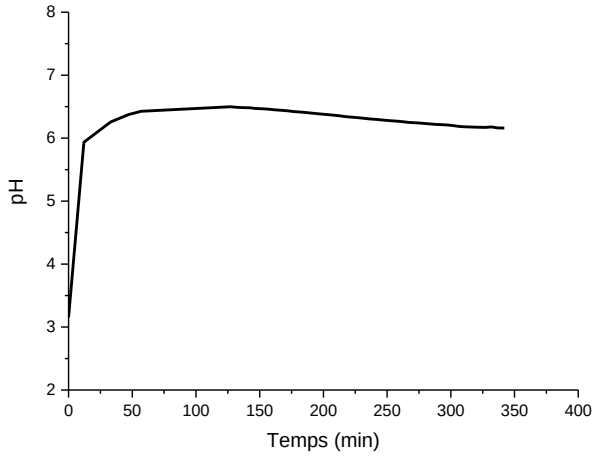


Figure 51 - Évolution du pH de la charge au cours de la fixation d'une solution de nitrate de cérium(III) 0,25 mol/L sur une résine carboxylique IMAC HP333 (distribution granulométrique 630-800 µm).

Une augmentation du pH est observée dans les premières minutes de la fixation : il passe de 3,2 à 6,5 dans la première heure. Cette augmentation du pH est le résultat de l'échange entre les cations lanthanides et le contre-ion ammonium, ce dernier imposant le pH. Au-delà de cette première phase de la fixation, le pH de la charge a tendance à se stabiliser autour d'une valeur proche de 6 et marque l'équilibre entre la solution et la résine. Au bout de 300 min, le pH n'évolue plus et la réaction est considérée comme achevée.

Le principe de la fixation des solutions mixtes sur la résine est le même que pour les solutions simples. Quatre colonnes de percolation Bio-Rad sont utilisées en parallèle avec une pompe péristaltique ayant un débit de 12 mL/min comme montré sur la Figure 52. Dans chaque colonne, environ 14 mL de résine sous forme ammonium sont introduits, le volume de solution à faire passer est d'environ 200 mL.

Figure 52 - Montage en parallèle utilisé pour la fixation des solutions mixtes.

La réaction de fixation des cations lanthanides peut être simplifiée par :

$$3RNH_4 + Ln(III)^{3+} \rightarrow R_3Ln + 3NH_4^+$$

Avec *Ln* le lanthanide fixé.

Après l'étape de fixation, la résine s'est contractée en diamètre sous l'effet polarisant des cations lanthanides vis-à-vis des groupes carboxylates et se manifeste par un tassement du lit. Ce dernier est ensuite lavé à l'eau déminéralisée pour chasser l'excès de charge encore en contact avec la résine et est finalement essoré en tirant sous vide le bas de la colonne. Les microsphères de résines chargées et pré-séchées (environ 20-30% d'eau encore présents) sont extraites de la colonne et mises à l'étuve à 110°C durant au minimum 12h pour éliminer l'eau résiduelle contenue dans les pores. Les diamètres des résines chargées et séchées sont regroupés dans le Tableau 14 :

Tableau 14 - Diamètres moyens des résines chargées R_3Ce, R_3Gd et $R_3(Ce_{0,8}Gd_{0,2})$.

	R_3Ce	R_3Gd	$R_3(Ce_{0,8}Gd_{0,2})$
Diamètre moyen (µm)	600 ± 30	570 ± 20	590 ± 20

À la suite de la fixation, les résines sont chargées en cérium, gadolinium ou cérium/gadolinium et sont notées R_3Ce, R_3Gd et $R_3(Ce_{1-x}Gd_x)$ avec x représentant la teneur en gadolinium dans les solutions initiales. L'étape suivante a consisté à caractériser les résines chargées.

1.4. Analyse élémentaire des résines chargées

L'analyse élémentaire de la résine chargée permet de contrôler le rendement de la fixation et de déterminer dans le cas de composés mixtes, le ratio Ce/Gd réellement fixé. Le principe de cette analyse consiste à libérer les cations métalliques fixés sur la résine par élution avec de l'acide nitrique, le proton possédant une meilleure affinité pour la résine que les cations lanthanides. Pour effectuer cette analyse, environ 100 mg de résine chargée sont séchés à l'étuve à 110°C, pesés et placés dans des colonnes chromatographiques.

Après réhumidification avec de l'eau déminéralisée, des contacts successifs sont effectués pour libérer les lanthanides fixés selon les étapes suivantes :

- 5 lavages de 5 mL d'acide nitrique (1 mol/L) pour éluer les cations métalliques des microsphères ;
- 5 rinçages de 5 mL d'eau pour laver les pores de la résine.

Les solutions d'élution sont recueillies dans des fioles de 50 mL et sont analysées par ICP-AES. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 15 :

Tableau 15 - Bilan de la fixation de lanthanides sur la résine. Expression de la capacité utile de la résine pour chaque fixation.

$(\%Ce/\%Gd)_{théo}$	m_{RLn} (mg)	m_{RH} (mg)	n_{Ce} (µmol)	n_{Gd} (µmol)	Qm_{RH} (méq/g_{RH})
100/0	101,5	62,2	248 ± 4	-	11,95
90/10	100,9	61,9	220 ± 4	29 ± 3	12,09
80/20	101,5	61,9	188 ± 6	57 ± 12	11,84
70/30	101,1	62,0	161 ± 3	82 ± 32	11,80
60/40	103,0	63,5	136 ± 4	108 ± 36	11,52
0/100	101,3	56,2	-	246 ± 4	12,91

Avec

$$Qm_{RH} = \frac{3 \times n_{Ce} + 3 \times n_{Gd}}{m_{RH}} \qquad \text{Eq. 13}$$

Sachant que la capacité d'échange massique de la résine est de 12,60 méq/g_{RH} (Remy 2013), les analyses élémentaires des résines chargées en cérium et gadolinium montrent donc que les rendements des fixations sont proches de 95% et de presque 100% pour le gadolinium seul.

Le rapport n_{Ce}/n_{Gd} dans la résine chargée en métal est trouvé inférieur au rapport initial dans les solutions de chargement (Tableau 16). La quantité de gadolinium fixée sur la résine est supérieure à celle attendue traduisant une affinité légèrement supérieure du gadolinium pour la résine par rapport au cérium.

Tableau 16 - Rapports n_{Ce}/n_{Gd} fixés sur les résines IMAC HP333.

$(\%Ce/\%Gd)_{charge}$	$(\%Ce/\%Gd)_{fixé\ sur\ résine}$
90,6 / 9,4 ± 0,1	88,4 / 11,6
80,4 / 19,6 ± 0,1	76,8 / 23,2
70,6 / 29,4 ± 0,1	66,2 / 33,8
60,5 / 39,5 ± 0,1	55,7 / 44,3

Cette légère affinité du gadolinium avec la résine a été représentée sur le tracé de la courbe d'isotherme d'échange ionique (Figure 53) qui présente le pourcentage de cérium fixé sur la résine en fonction du pourcentage de cérium présent en solution. La droite en pointillé représente la bissectrice de congruence. Les points représentant le pourcentage de cérium dans la résine sont situés en dessous de la bissectrice. Le gadolinium se fixe mieux sur la résine que le cérium et peut avoir pour origine la différence de rayon entre le Ce^{3+} et le Gd^{3+} connue sous le nom de contraction lanthanidique conduisant à une interaction plus forte avec le groupement carboxylate pour le cation gadolinium qui est le plus polarisé (Helfferich 1962). Cet écart à la congruence d'un élément vis-à-vis d'un autre n'avait pas été mis en évidence pour le couple néodyme-dysprosium par Mokhtari (Mokhtari 2008).

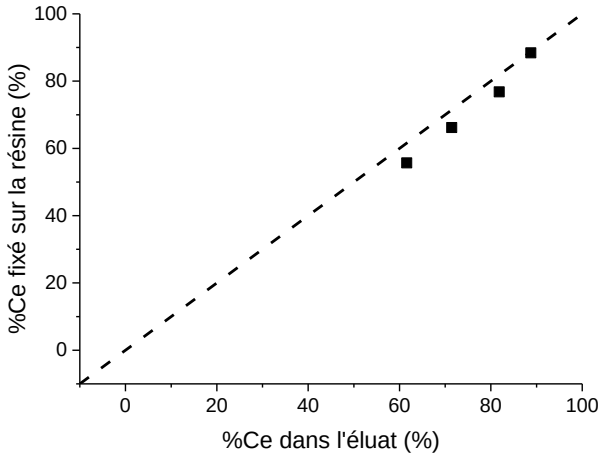


Figure 53 - Isotherme de fixation du cérium sur les résines.

Les résines chargées en cérium pur et gadolinium pur ont été dans un premier temps caractérisées. Compte tenu des études précédentes sur les résines $RCe_{0,8}Gd_{0,2}$ (Caisso *et al.* 2014), les résines chargées avec ce ratio de cérium et gadolinium seront comparées aux résines de cérium et gadolinium. L'influence de la teneur des différents éléments dans les résines puis les oxydes sera développée dans la section 3.2 de ce chapitre.

1.5. Traitement thermique des microsphères de résines chargées en métal

À la suite des étapes de tri/lavage puis de fixation des cations métalliques sur les perles de résines, la dernière étape du procédé WAR conduisant aux précurseurs oxydes consiste en l'élimination par traitement thermique du squelette carboné pour transformer les perles de résine chargée en microsphères d'oxyde.

Pour une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeu au cours de la calcination, des analyses thermogravimétriques couplées à la calorimétrie différentielle ont été réalisées préalablement à des calcinations de matière en plus grande quantité dans des fours.

1.5.1. Analyse thermogravimétrique de la dégradation thermique de résines chargées en métal

L'analyse thermogravimétrique couplée à la calorimétrie différentielle (ATG-DSC) permet au cours d'une montée en température de suivre à la fois la perte de masse de l'échantillon et les échanges de flux de chaleur. Les mesures d'ATG-DSC ont été réalisées sur une thermobalance STA 449 C (Netzsch). Environ

20 mg de résine chargée sont placés dans un creuset en alumine et une montée en température de 2°C/min jusqu'à 800°C est réalisée (le creuset référence est également en alumine et est vide de matière).

Préalablement à l'analyse thermogravimétrique des résines chargées en métal, la calcination de la résine sous forme proton est réalisée (Figure 54). Une dégradation du squelette carboné est observée entre 200°C et 550°C en deux étapes. Une première étape entre 200°C et 400°C correspondant à une perte de masse de 63,7% suivie d'une deuxième entre 400°C et 550°C et correspondant à une perte de masse de 36,3%. Ces deux pertes de masse sont associées à deux pics exothermiques et émettent une énergie de -16,6kJ/g.

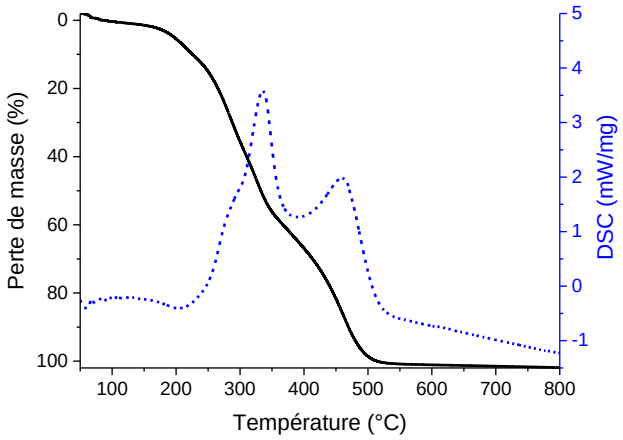


Figure 54 - Analyse ATG-DSC de la résine IMAC HP333 à 2°C/min.

Les courbes ATG-DSC pour les résines RCe, RGd et $RCe_{0,8}Gd_{0,2}$ sont présentées Figure 55.

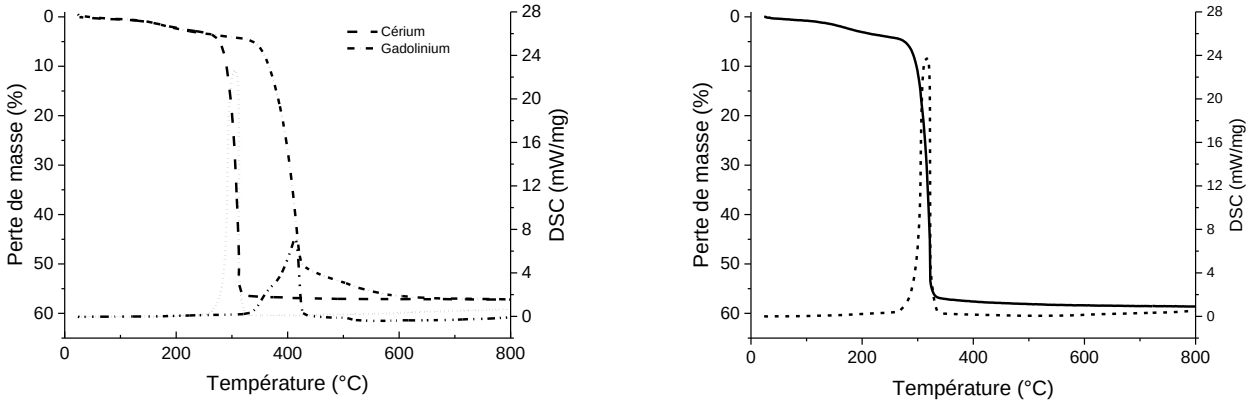


Figure 55 - Analyses ATG-DSC de résines a) *RCe*, *RGd* et b) $RCe_{0,8}Gd_{0,2}$ à 2°C/min.

Au cours de la montée en température, différentes étapes se produisent comme observé Figure 55. Que ce soit pour les microsphères chargées en cérium, gadolinium ou mixtes, une première étape est observée dans les premiers degrés du traitement thermique (jusqu'à environ 200°C) et est liée à l'évacuation de l'eau de

cristallisation associée au métal et non éliminée lors du séchage. Cette étape de déshydratation de la résine chargée a été identifiée par Remy (Remy 2013) à l'aide d'analyses ATG couplée µGC (cf. Chapitre 1).

La différence principale entre les résines chargées est observable au moment de la dégradation du squelette carboné. En analysant les courbes de perte de masse, on peut distinguer deux comportements différents :

- Celui des résines RCe et $RCe_{0,8}Gd_{0,2}$ qui présentent une dégradation très rapide du squelette carboné entre 280 et 330°C associée à une perte de masse d'environ 52,0% dans le cas des résines RCe et 50,7% dans le cas des résines $RCe_{0,8}Gd_{0,2}$;
- Celui des résines chargées en gadolinium pur dont la dégradation du squelette carboné au cours du traitement thermique est un processus de conversion multi-étapes (cf. Chapitre 1). Une première étape, plus haute en température que dans le cas RCe et $RCe_{0,8}Gd_{0,2}$, se produit entre 340 et 430°C associée à une perte de masse de 45,4% correspondant à la transformation de la résine chargée en oxo-carbonates de gadolinium ($Gd_2O_2CO_3$). Cette première transformation est suivie d'une seconde étape sur une gamme de température plus large, entre 430 et 600°C, associée à une perte de masse d'environ 5,0% et qui correspond à la conversion du carbonate de gadolinium en oxyde de gadolinium.

Au-delà de 600°C la quasi-totalité du carbone a été évacué et la perte de masse finale pour le cérium et le gadolinium est de l'ordre de 56-57%. L'ensemble des pertes de masse est regroupé dans le Tableau 17 :

Tableau 17 - Pertes de masse observées lors d'analyses ATG de résines chargées en métal.

	RCe	$R_3(Ce_{0,8}Gd_{0,2})$	R_3Gd
Première perte de masse	0-200°C	0-200°C	0-200°C
	4,6%	5,3%	5,3%
Deuxième perte de masse	280-330°C	280-330°C	340-430°C
	52,0%	50,7%	45,8%
Troisième perte de masse	-	-	430-600°C
			5,0%
Perte de masse totale	56,6%	56,0%	56,1%

Cette décomposition multi-étapes du gadolinium pour l'obtention de l'oxyde final est classique dans le cas des lanthanides conduisant après conversion thermique à des sesquioxydes. Hussein a montré que la décomposition des acétates de gadolinium et d'autres lanthanides conduisant à des sesquioxydes, comme par exemple le lanthane ou le samarium, passait également par un intermédiaire oxo-carbonate ($Ln_2O_2CO_3$) avant l'obtention finale de l'oxyde (Hussein 1994, Hussein 1996). Dans le cas de précurseurs WAR, Mokhtari a également identifié le composé intermédiaire ($Nd_2O_2CO_3$) lors de la décomposition de résines chargées en néodyme en sesquioxyde de néodyme (Mokhtari 2008).

Le processus de décomposition thermique des résines chargées peut donc être schématisé comme suit (Figure 56), selon que le composé final soit un dioxyde ou un sesquioxyde.

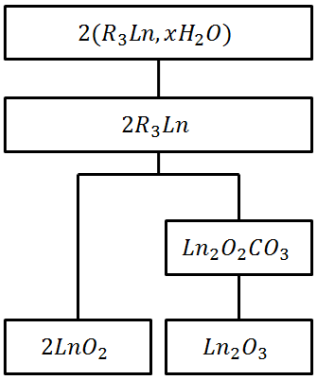


Figure 56 - Processus de décomposition des résines chargées en lanthanides.

Pour confirmer les processus de décomposition proposés Figure 56, les pertes de masse théoriques et expérimentales sont comparées. Dans le cas des résines IMAC HP 333, la capacité massique effective des résines a été mesurée lors de la conversion H^+/NH_4^+ et vaut 12,60 méq/g_{RH} (Remy 2013). Ainsi il est possible de déterminer une masse molaire "effective" du motif de la résine R comme étant l'inverse de la capacité effective. On a :

$$M_{effective} = \frac{1}{Qm_{RH}} = \frac{1}{12{,}60 \times 10^{-3}} \approx 79{,}4\ g/mol \qquad \text{Eq. 14}$$

Cette masse molaire, inférieure à la masse molaire théorique du motif de la résine égale à 76 g/mol (Mokhtari 2008), correspond à la masse molaire des sites réellement accessibles aux cations lanthanides.

Les pertes de masse données dans le Tableau 17 sont exprimées en fonction de la masse initiale de résine chargée hydratée (R_3Ln, xH_2O). Pour exprimer les pertes de masse intermédiaires intervenant à chaque étape réactionnelle et les comparer à la théorie, il est nécessaire de rapporter ces pertes de masse à la masse de résine chargée déshydratée.

Ainsi dans le cas du cérium par exemple, la perte de masse lors de la réaction $R_3Ce \rightarrow CeO_2$ est égale à :

$$\Delta m_{\exp(R_3Ce \rightarrow CeO_2)} = \frac{52{,}0}{100 - 4{,}6} = 54{,}5\% \pm 0{,}5$$

Par comparaison, en prenant R=79,4 g/mol, la perte de masse théorique pour la réaction $R_3Ce \rightarrow CeO_2$ peut être calculée comme suit :

$$\Delta m_{\text{théorique}(R_3Ce \rightarrow CeO_2)} = 1 - \frac{M_{CeO_2}}{M_{R_3Ce}} = 1 - \frac{172}{378{,}2} = 54{,}5\%$$

Avec M_{CeO_2} et M_{R_3Ce} les masses molaires respectives des composés CeO_2 et R_3Ce.

Dans cet exemple, la similitude entre la perte de masse théorique et expérimentale confirme la réaction de décomposition proposée et indique que le rendement de la réaction d'échange est proche de 100%, c'est-à-dire que quasiment tous les sites accessibles de la résine sont occupés par les cations lanthanides.

Ainsi, les pertes de masse théoriques et expérimentales pour les calcinations des résines *RCe*, *RGd* et $RCe_{0,8}Gd_{0,2}$ ont été comparées et sont présentées dans le Tableau 18 en fonction des réactions proposées à la Figure 56 et en distinguant les composés conduisant à des dioxydes de ceux conduisant à des sesquioxydes.

Tableau 18 - Pertes de masse expérimentales et théoriques lors des réactions de décompositions thermiques de résines *RCe*, *RGd* et $RCe_{0,8}Gd_{0,2}$.

Résines	Réactions	Δm_{exp} (%)	$\Delta m_{\text{théorique}}$ (%)
R_3Ce	$R_3Ce \rightarrow CeO_2$	54,5 ± 0,5	54,5
$R_3(Ce_{0,8}Gd_{0,2})$[4]	$R_3Ce_{0,8}Gd_{0,2} \rightarrow (Ce_{0,8}Gd_{0,2})O_{1,9\pm\delta}$	53,5 ± 0,5	54,3
R_3Gd	$2R_3Gd \rightarrow Gd_2O_2CO_3$	47,9 ± 0,5	48,6
	$Gd_2O_2CO_3 \rightarrow Gd_2O_3$	5,3 ± 0,5	5,6

Avec *R*=79,4 g/mol.

Les pertes de masse théoriques et expérimentales lors des différentes réactions supposées ne sont pas significativement différentes et valident donc les processus de décomposition des résines proposés Figure 56. Le passage par un intermédiaire oxo-carbonate dans le cas de la décomposition de résines chargées en gadolinium est ainsi confirmé à l'aide des courbes ATG-DSC et des calculs de perte de masse.

La seconde différence entre la calcination des trois résines chargées vient du signal DSC. Dans le cas de la calcination des résines R_3Ce et $R_3(Ce_{0,8}Gd_{0,2})$, on observe un pic exothermique de forte puissance (22 mW/mg) durant la dégradation du squelette carboné. Comme montré dans le Chapitre 1, ceci serait lié à l'oxydation du cérium de l'état +III à l'état +IV durant le traitement thermique tandis que le gadolinium reste à l'état +III, ainsi qu'à la catalyse de la combustion du squelette carboné par le dioxyde de cérium finement divisé au sein du polymère en cours de transformation (Arabaci *et al.* 2012, Remy *et al.* 2012).

Dans le cas de la résine RGd, la transformation de la résine en carbonate de gadolinium (entre 340 et 430°C) est également associée à un pic exothermique mais avec une importance moindre (7 mW/mg). La transformation finale en oxyde de gadolinium est faiblement exothermique et est centrée autour de 500°C, la puissance émise durant la calcination du gadolinium est 4 fois moins importante que la puissance délivrée lors de la calcination du cérium.

Dans le cas des résines R_3Ce et $R_3(Ce_{0,8}Gd_{0,2})$, la calcination débute aux alentours de 300°C tandis que dans le cas de résines R_3Gd, elle ne commence qu'à partir de 375°C environ. La plage de température 200-600°C constitue donc la partie clé de la calcination dans notre étude (cérium et gadolinium confondus) et le cycle de calcination réalisé dans les fours devra en tenir compte.

[4] Le calcul des pertes de masse est réalisé en tenant compte de la composition exacte des microsphères à savoir $R_3(Ce_{0,768}Gd_{0,232})$.

1.5.2. Calcination des résines R_3Ce, R_3Gd et $R_3(Ce_{1-x}Gd_x)$

Le four utilisé pour réaliser les calcinations est un four à moufle Nabertherm sous air statique. D'après les courbes ATG-DSC observées dans la partie 1.5.1, la plage de température clé, là où la dégradation du squelette carboné intervient, se situe entre 200 et 600°C.

Remy (Remy *et al.* 2012, Remy 2013) a montré que la vitesse de chauffe lors de l'étape de calcination avait une forte influence sur les propriétés des précurseurs oxyde obtenus. Une vitesse de chauffe trop rapide au moment de l'étape de transformation de la résine chargée en microsphère d'oxyde, provoque une montée en pression des microsphères d'oxydes en raison de la mauvaise évacuation des gaz de calcination (CO_2, CO et H_2O) et provoque l'éclatement des microsphères ou la présence de défauts d'arrachement en surface. L'auteur préconise donc d'adopter une vitesse de chauffe maximale de 1°C/min lors de la transformation de la résine chargée en précurseurs oxyde (Remy *et al.* 2012). Le programme de calcination a été ainsi optimisé comme suit :

- $0 \rightarrow 200$°C en 35 min à 5°C/min ;
- $200 \rightarrow 600$°C en 6h40 à 1°C/min ;
- $600 \rightarrow 800$°C en 1h à 3°C/min ;
- $800 \rightarrow 800$°C palier pendant 4h ;
- Le retour à température ambiante se fait suivant l'inertie du four.

Les résines chargées sont positionnées de manière homogène dans des creusets en alumine en s'assurant de ne mettre qu'une ou deux couches de perles de résine chargées maximum pour garantir l'homogénéité de la calcination. Les résultats de calcination sont présentés dans le Tableau 19 :

Tableau 19 - Calcinations réalisées sur des résines *RCe*, *RGd* et $RCe_{0,8}Gd_{0,2}$.

Résines chargées	m_{RLn} (g)	m_{oxyde} (g)	Δm_{exp} (%)	$\Delta m_{théorique}$ (%)
$\boldsymbol{RCe}$	1,527	0,640	58,1	54,4
$\boldsymbol{RGd}$	1,505	0,621	58,7	54,0
$\boldsymbol{RCe_{0,8}Gd_{0,2}}$	1,507	0,631	58,1	54,3

Une perte de masse d'environ 58% est observée lors des calcinations des résines chargées dans le four. La différence entre la perte de masse observée expérimentalement lors de la calcination (Δm_{exp}) et la valeur théorique ($\Delta m_{\mathrm{théorique}}$) est due à la présence de molécules d'eau dans la résine chargée qui s'évacue entre 0 et 200°C comme montré sur les courbes ATG-DSC. La géométrie initiale des résines carboxyliques utilisées est préservée après l'étape de traitement thermique comme montré Figure 57.

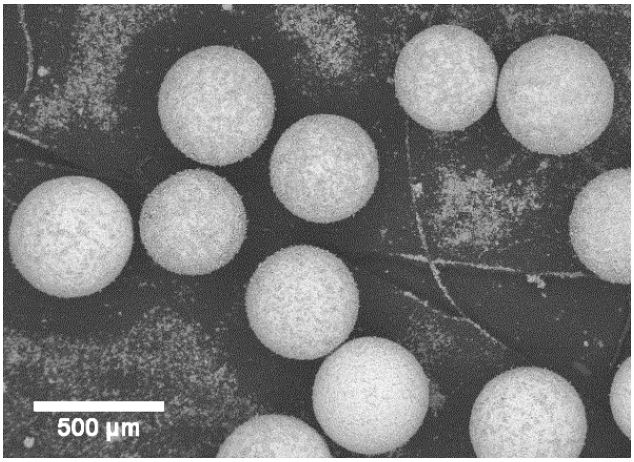


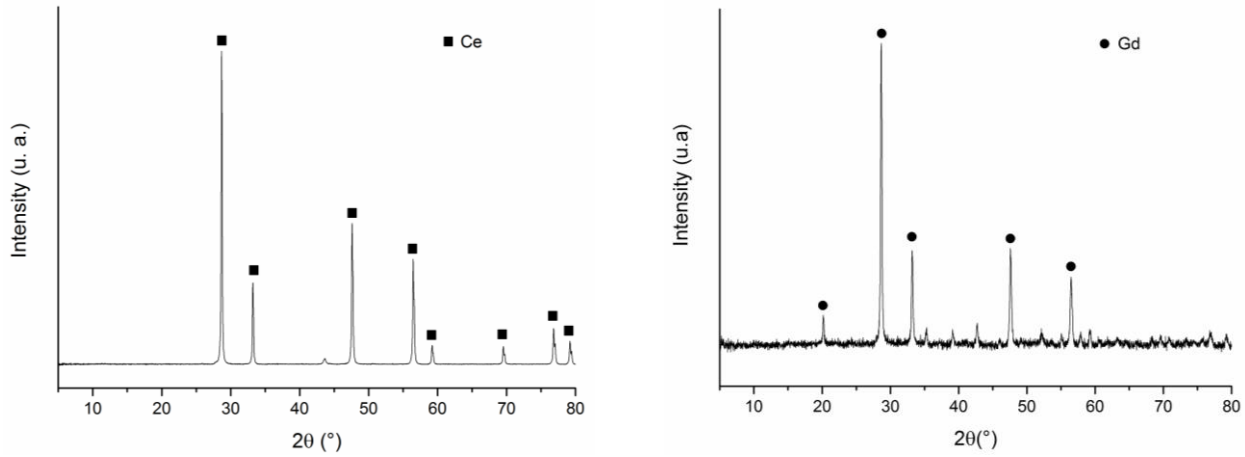
Figure 57 - Observation MEB de microsphères de CeO_2 obtenues après une calcination à 800°C dans un four à moufle.

Les précurseurs oxydes obtenus à partir du procédé WAR ont ensuite été caractérisés suivant différentes techniques pour déterminer leurs propriétés structurales, microstructurales ainsi que leurs morphologies.

2. Caractérisations des précurseurs WAR

2.1. Caractérisations structurales des microsphères d'oxydes

Les analyses structurales des oxydes simples ont été menées par Diffraction des Rayons X (DRX) sur poudre des composés issus de calcination à 800°C. Les diffractogrammes DRX ont été réalisés sur un diffractomètre D8 advanced Brucker équipé d'une anticathode de cuivre (λ ($K^{Cu}_{\alpha1}$) = 1,54056 Å, $\lambda(K^{Cu}_{\alpha2})$ = 1,54439 Å, $\lambda\alpha1/\lambda\alpha2$=0,5). Les microsphères d'oxydes sont broyées à l'aide d'un mortier en agathe avant de réaliser les analyses DRX. Les diffractogrammes enregistrés pour les microsphères de cérium et gadolinium sont présentés respectivement Figure 58a et b.



a) b)

Figure 58 - Diffractogrammes obtenus après broyage de microsphères a) de cérium (fiche JCPDS 00-034-0394) et b) de gadolinium (fiche JCPDS 00-012-0797) calcinées à 800°C de granulométrie 630-800 µm.

Les phases identifiées sont le dioxyde de cérium CeO_2 cristallisant dans une structure fluorine (groupe d'espace Fm-3m) et le sesquioxyde de gadolinium Gd_2O_3 cristallisant dans une structure cubique centrée

(groupe d'espace Ia-3). Les paramètres de maille ont été affinés à l'aide du logiciel Topas par la méthode de Le Bail (Le Bail 2005).

Dans le cas de l'oxyde de cérium, la valeur du paramètre de maille obtenue pour l'oxyde est a = 5,41041(3) Å et est en accord avec le paramètre théorique a = 5,411 Å (fiche JCPDS 00-034-0394). Dans le cas de l'oxyde de gadolinium le paramètre de maille de l'oxyde obtenu est a = 10,8152(5) Å et est également en accord avec le paramètre théorique de Gd_2O_3 a = 10,813 Å (fiche JCPDS 00-012-0797).

Pour les résines $R_3(Ce_{0,8}Gd_{0,2})$, l'oxyde obtenu après calcination à 800°C cristallise dans une structure fluorine. Le paramètre de maille obtenu (a = 5,42685(9) Å) est en accord avec les valeurs de paramètres de maille obtenues sur ce genre de composés (a = 5,426 Å (Caisso *et al.* 2014)) et est supérieur au paramètre de maille de CeO_2. La substitution du cérium par du gadolinium, uniquement sous forme trivalente et ayant un rayon ionique plus élevé que celui du cérium (Shannon 1976), fait augmenter également le paramètre de maille (Minervini *et al.* 1999) et entraine la formation de lacunes d'oxygène pour assurer l'électroneutralité de la structure. La formule de l'oxyde obtenu est du type $(Ce_{0,768}Gd_{0,232})O_{1,884\pm\delta}$ d'après les résultats d'analyses élémentaires et sera approximée pour plus de clarté à $(Ce_{0,8}Gd_{0,2})O_{1,9\pm\delta}$.

Les masses volumiques théoriques des oxydes peuvent être données par la relation :

$$\rho_{théorique} = \frac{ZM}{N_a V} \qquad \text{Eq. 15}$$

Avec *Z* le nombre de motif par maille, N_a le nombre d'Avogadro, *a* le paramètre de maille et *M* la masse molaire de l'oxyde.

Les paramètres de maille et les masses volumiques théoriques obtenues à partir des analyses DRX sont regroupés dans le Tableau 20 :

Tableau 20 - Paramètres de maille et masses volumiques théoriques des oxydes CeO_2, $(Ce_{0,8}Gd_{0,2})O_{1,9}$ et Gd_2O_3.

	a (Å)	$\rho_{théorique}$ (g/cm^3)	Structure
CeO_2	5,41041(3)	7,216	Fluorine
$(Ce_{0,8}Gd_{0,2})O_{1,9\pm\delta}$	5,42685(9)	7,229	Fluorine
Gd_2O_3	10,8152(5)	7,613	Cubique

La masse volumique théorique de l'oxyde de cérium calculée grâce à l'Eq. 15 est identique à la masse volumique théorique de CeO_2 trouvée dans la littérature (7,216 g/cm^3) (Haynes *et al.* 1990). Pour l'oxyde mixte $(Ce_{0,8}Gd_{0,2})O_{1,9\pm\delta}$ la masse volumique théorique calculée est de 7,229 g/cm^3, intermédiaire entre la masse volumique théorique de CeO_2 et Gd_2O_3. Cette masse volumique théorique sera prise pour le reste des études sur ces composés. La masse volumique théorique du Gd_2O_3 est quant à elle légèrement supérieure à celle décrite dans la littérature (7,407 g/cm^3) (Haynes *et al.* 1990)[5].

[5] Toutes les densités Gd_2O_3 ont été normalisées en utilisant comme masse volumique théorique 7,407 g/cm^3. Il est possible de normaliser également les densités de Gd_2O_3 avec 7,613 g/cm^3, la différence entre les deux valeurs sera d'environ 1,5%DT.

2.2. Densités et surfaces spécifiques des oxydes

Des mesures de densité apparente et de densité réelle ainsi que de surfaces spécifiques des oxydes de CeO_2, $(Ce_{0,8}Gd_{0,2})O_{1,9\pm\delta}$ et Gd_2O_3 obtenus après calcination dans un four à moufle à 800°C et issus d'une granulométrie initiale 630-800 µm sont présentées dans le Tableau 21.

La densité apparente d'un matériau correspond à une densité géométrique et est calculée comme étant le rapport entre la masse du matériau et son volume apparent mesuré par analyse d'image, le tout rapporté à la masse volumique théorique du matériau (cf. Chapitre 1, Eq. 4). En considérant les résines comme parfaitement sphériques, le volume apparent est calculé à partir du périmètre de la projection des billes. Le volume apparent correspond au volume de solide auquel s'ajoute le volume de la porosité totale du matériau (ouverte et fermée).

La densité réelle des matériaux, notée $\rho_{réelle}$, a quant à elle été mesurée par pycnométrie hélium à l'aide du pycnomètre Accupyc 1330 de Micromeritics, et correspond au rapport entre la masse du matériau et le volume réel du matériau. Ce volume prend en compte le volume de solide et celui de la porosité fermée, la porosité ouverte étant accessible à l'hélium. Avant de réaliser des mesures de pycnométrie hélium, les échantillons sont préalablement dégazés sous vide pour permettre à l'hélium d'accéder à la totalité de la porosité ouverte.

Les calculs de porosité ouverte et fermée ont été réalisés en utilisant les relations de Lowell et al. (Lowell *et al.* 2004) décrites dans le Chapitre 1 (section 3.2).

La surface spécifique des résines chargées a également été mesurée sur un appareil Tristar II de Micromeritics et en utilisant la méthode BET de Brunauer-Emmet-Teller (Brunauer *et al.* 1938) par adsorption de krypton ou d'azote. Préalablement aux mesures, les échantillons sont dégazés pour éliminer tous les gaz adsorbés. Un premier dégazage sous balayage d'hélium et à température ambiante est réalisé pendant 12h suivi d'un deuxième dégazage à 150°C. Une fois les dégazages effectués, les échantillons sont analysés.

Tableau 21 - Diamètres moyens, densités, porosités et surfaces spécifiques des microsphères oxyde.

	CeO_2	$(Ce_{0,8}Gd_{0,2})O_{1,9\pm\delta}$	Gd_2O_3 (poreuses)
D_{moyen} (µm)	490 ± 10	480 ± 10	380 ± 10
$\rho_{apparente}$ (%DT)	17 ± 2	22 ± 2	37 ± 3
$\rho_{réelle}$ (%DT)	93 ± 1	96 ± 1	100 ± 1
$P_{ouverte}$ (%)	82 ± 3	78 ± 1	63 ± 3
$P_{fermée}$ (%)	1,2 ± 0,2	0,5 ± 0,2	0,0 + 0,2
$S_{spé}$ (m^2/g)	8,2 ± 0,1	8,5 ± 0,1	6,6 ± 0,1

Avec les masses volumiques théoriques suivantes : 7,216 g/cm^3 pour CeO_2 ; 7,407 g/cm^3 pour Gd_2O_3 et 7,229 g/cm^3 pour $(Ce_{0,8}Gd_{0,2})O_{1,9\pm\delta}$.

La différence importante entre les valeurs de densité apparente et réelle des oxydes (CeO_2, $(Ce_{0,8}Gd_{0,2})O_{1,9\pm\delta}$ et Gd_2O_3 (poreuses)) traduit la présence d'un fort pourcentage de porosité ouverte dans la microstructure des microsphères tandis qu'à contrario la valeur élevée de densité réelle indique l'absence de porosité fermée.

Les microsphères synthétisées peuvent être séparées en deux classes :

- Les microsphères très poreuses avec des taux de porosité importants comme dans le cas des microsphères de CeO_2 (80%) et $(Ce_{0,8}Gd_{0,2})O_{2\pm\delta}$ (77%) ;
- Les microsphères poreuses de gadolinium, avec une porosité importante (63% de porosité) mais moindre comparée aux oxydes à base de cérium ;

La similarité en termes de densité et de porosité des microsphères à base de cérium induit par conséquence des surfaces spécifiques quasi identiques (8,2 m^2/g dans le cas du CeO_2 et 8,5 m^2/g dans le cas du $(Ce_{0,8}Gd_{0,2})O_{1,9\pm\delta}$) et supérieures à celle observée dans le cas de microsphères de Gd_2O_3 poreuses (6,6 m^2/g).

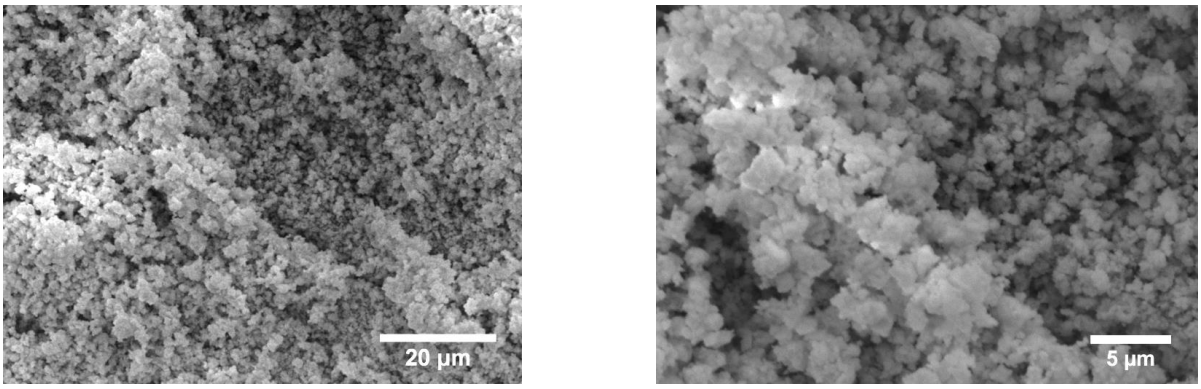
Les microsphères d'oxydes de CeO_2 apparaissent donc très poreuses par rapport aux microsphères de gadolinium et aux microsphères d'oxydes d'actinides (33% DT pour UO_2, 24% pour $U_{0.9}Am_{0.1}O_{2\pm\delta}$) obtenues par le procédé WAR (cf. Chapitre 1). Cette forte porosité présente dans le cas de microsphères à base de cérium (83% de porosité pour CeO_2) aurait pour origine l'activité catalytique de CeO_2 sur la calcination du polymère acrylique qui conduit à un brusque dégagement de chaleur et de gaz de calcination (CO_2, CO, H_2O) générant une forte porosité à l'intérieur des microsphères (Remy 2013). Effectivement, l'oxydation de Ce(III) en Ce(IV) a été démontrée par analyse XANES dès 400°C (Remy 2013) et est concomitante avec l'oxydation du polymère et le dégagement de gaz carbonés (CO_2 et CO) et d'eau.

2.3. Microstructure interne des microsphères calcinées à 800°C

2.3.1. Observations microstructurales par microscopie

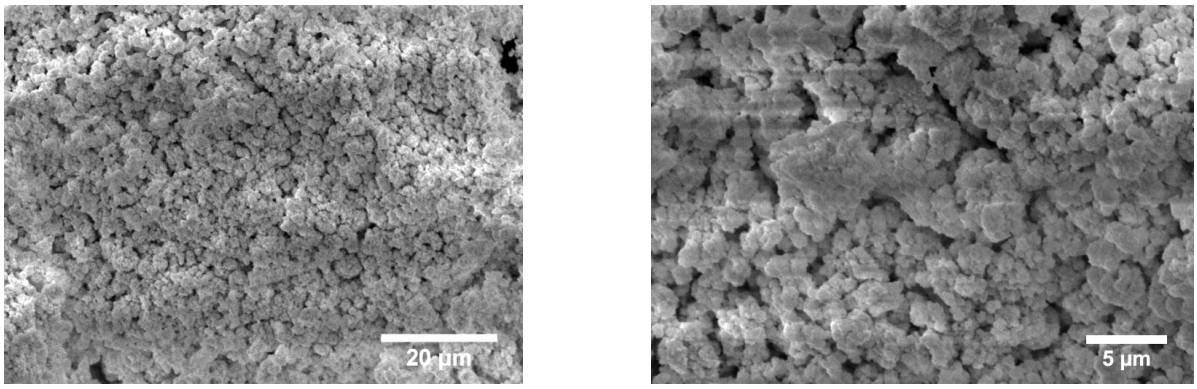
La microstructure interne des microsphères oxyde a été observée par microscopie électronique à balayage (MEB) à l'aide d'un microscope de marque Hirox SH-3500MB. Les observations sont présentées Figure 59, Figure 60 et Figure 61.

Les observations MEB d'une microsphère de CeO_2 mettent en évidence une description multi-échelle de la microstructure interne des microsphères, déjà observée par Remy dans le cas de microsphères de CeO_2 (Remy 2013). Les microsphères sont composées d'agrégats allant de 1 à 5 µm de diamètre (Figure 59b) composés eux-mêmes de grains ayant des tailles submicroniques. Les mêmes observations peuvent être faites sur les microsphères de Gd_2O_3 et $(Ce_{0,8}Gd_{0,2})O_{2\pm\delta}$ (Figure 60 et Figure 61).



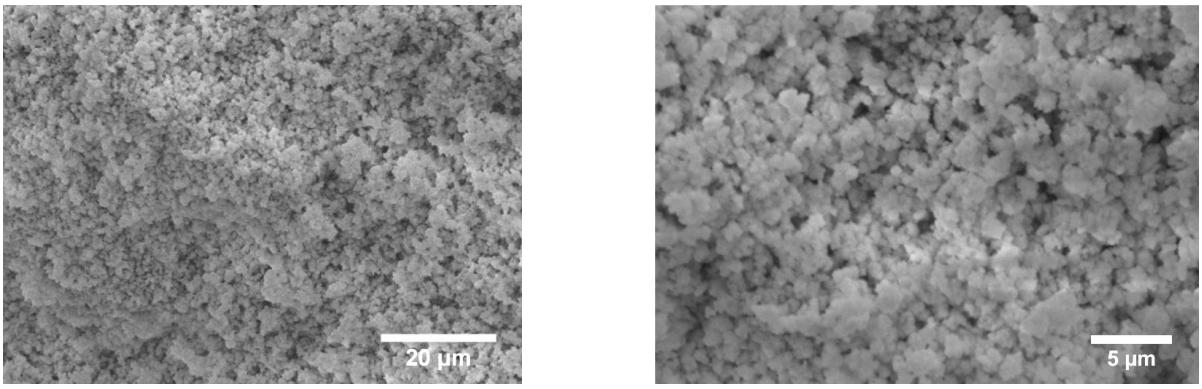
a) b)

Figure 59 - Observations MEB de la microstructure d'une microsphère CeO_2 calcinée à 800°C.



a) b)

Figure 60 - Observations MEB de la microstructure d'une microsphère Gd_2O_3 calcinée à 800°C.



a) b)

Figure 61 - Observations MEB de la microstructure d'une microsphère $(Ce_{0,8}Gd_{0,2})O_{1,9\pm\delta}$ calcinée à 800°C.

Dans le cas de microsphères avec du cérium, CeO_2 et $(Ce_{0,8}Gd_{0,2})O_{1,9\pm\delta}$, les agrégats constituant la microstructure semblent moins cohésifs et plus divisés ainsi que les grains les constituants également par

rapport aux microsphères de gadolinium. Cette différence au niveau des liaisons entre les agrégats dans le cas de microsphères à base de cérium, résultant de la forte porosité de ces microsphères, aura des conséquences sur la tenue mécanique des microsphères lors d'essais de compression qui seront développés notamment dans les Chapitres 4 et 5.

2.3.2. Observations microstructurales par tomographie X

La microstructure interne des microsphères a ensuite été étudiée par tomographie par adsorption de rayons X. Cette technique permet la reconstruction en trois dimensions d'un objet à partir d'images en coupe de l'échantillon. L'interaction des rayons X avec la matière est enregistrée à l'aide de détecteurs captant le rayonnement transmis après passage au travers de l'objet. À l'aide des données collectées, une image numérique est calculée et reconstruite en niveau de gris correspondant au coefficient d'atténuation local. Les tomographies ont été réalisées au laboratoire SIMaP à Grenoble sur un nanotomographe de laboratoire (RX Solutions). La taille du pixel est de l'ordre de 200 nm ce qui correspond à une résolution submicronique. Cette résolution est suffisante pour imager le défaut en détail.

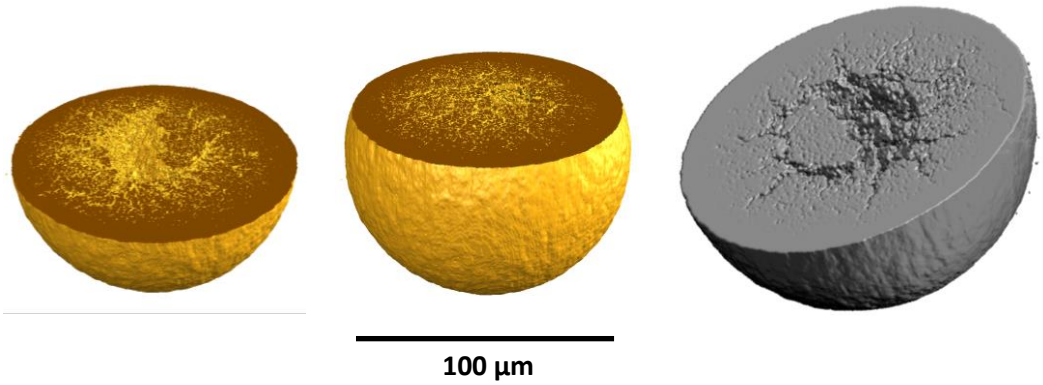


Figure 62 - Images de tomographie X d'une microsphère de Gd_2O_3 calcinées à 800°C. Taille du pixel=200 nm.

La présence d'une cavité centrale est observée sur les images de tomographie X. Remy (Remy 2013) a montré que la présence de ces défauts à l'intérieur des microsphères pouvait être inhérente à la préparation de la résine et était conservée durant la transformation en microsphères d'oxyde.

Le défaut observé en tomographie X (Figure 62) sur la microsphère de gadolinium calcinée à 800°C a également été observé sur des microsphères mixtes $(Ce_{0,8}Gd_{0,2})O_{2\pm\delta}$ par microscopie électronique sur des microsphères cassées. Le trou central observé Figure 63 semble avoir une forme ellipsoïdale avec une longueur correspondant à 30% du diamètre de la microsphère et une largeur d'à peine 6% du diamètre. Le volume total occupé par le défaut central apparaît donc faible au regard du volume total de la microsphère.

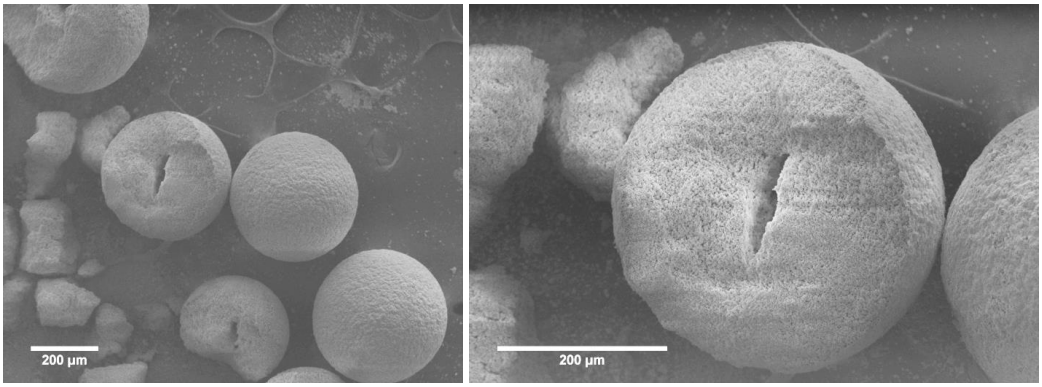


Figure 63 - Observations MEB de microsphères $(Ce_{0,8}Gd_{0,2})O_{1,9\pm\delta}$ calcinées à 800°C.

La présence de défauts dans la microstructure des microsphères d'oxyde synthétisées par le procédé WAR semble récurrente quel que soit le matériau considéré.

2.3.3. Porosimétrie mercure

Les observations de la microstructure des microsphères ont été complétées dans le cas de microsphères de Gd_2O_3 et $(Ce_{0,8}Gd_{0,2})O_{2\pm\delta}$ par des analyses de porosimétrie mercure réalisées à l'Institut Européen des Membranes (IEM) à Montpellier. Des mesures de porosimétrie mercure sur des microsphères de CeO_2 ont déjà été réalisées par Remy (Remy 2013) et seront comparées ultérieurement aux résultats de cette étude.

Le principe des mesures de porosimétrie mercure consiste à suivre le volume de mercure introduit dans la porosité de l'échantillon en fonction de la pression appliquée. Le mercure a la particularité de ne pas mouiller ou dissoudre la surface des solides et l'angle de contact du mercure avec n'importe quel solide est compris entre 135 et 140°. Pour faire pénétrer le mercure dans les pores des échantillons il est donc nécessaire d'appliquer une pression et par application de l'équation de Washburn, le rayon des pores noté r est relié à la pression selon l'équation :

$$r = \frac{0{,}736}{P} \qquad \text{Eq. 16}$$

Avec P la pression appliquée exprimée en MPa et r le rayon des pores exprimé en µm et sous condition que l'angle de contact soit proche de 140°.

Le graphe présenté Figure 64 représente le volume poreux cumulé en fonction de la taille des pores pour des microsphères de Gd_2O_3 calcinées à 800°C pendant 4h.

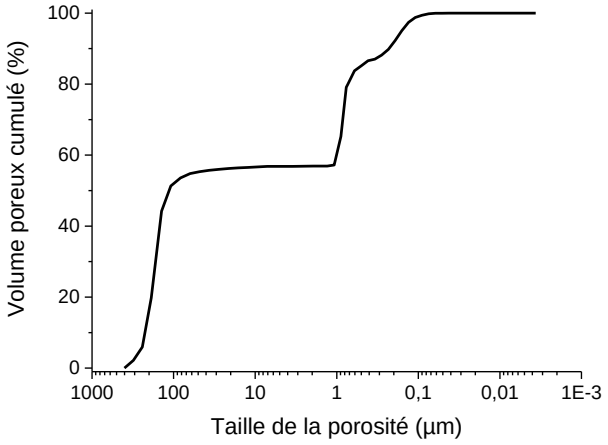


Figure 64 - Distribution du volume poreux en fonction de la taille de la porosité pour des microsphères Gd_2O_3 (poreuses) calcinées à 800°C.

La Figure 64 permet de confirmer la description multi-échelle de la microstructure des précurseurs oxydes obtenus par le procédé WAR et observée par microscopie.

Dans le cas de microsphères de Gd_2O_3 trois tailles de pores sont distinguées. La première taille de pore entre 100 et 200 µm correspond au volume interstitiel d'empilement des microsphères et représente près de 57% de la porosité totale observée lors de la mesure.

En-deçà de 100 µm, on distingue deux classes de porosité, inhérentes aux microsphères. La deuxième taille de pores centrée autour de 900 nm correspond à la porosité inter-agrégats et représente 30% de la porosité totale et est appelée macroporosité. Enfin un dernier type de porosité est présent entre 200 nm et 50 nm et correspond à la porosité intra-agrégat ou mésoporosité. Cette porosité occupe 13% de la porosité totale. Ainsi dans un empilement de microsphères de Gd_2O_3, trois types de porosité existent :

- Porosité inter-microsphères (57% de la porosité totale) ;
- Porosité inter-agrégats = macroporosité (30% de la porosité totale) ;
- Porosité intra-agrégats = mésoporosité (13% de la porosité totale).

En ne considérant que la porosité intra-microsphères, c'est-à-dire la porosité inter-agrégats + intra-agrégats, la macroporosité occupe 70% de la porosité totale et la mésoporosité 30%.

Les mesures de porosimétrie mercure sur les microsphères de $(Ce_{0,8}Gd_{0,2})O_{1,9\pm\delta}$, indiquent là aussi une description multi-échelle de la microstructure et montrent que la macroporosité occupe 65% (centrée autour de 1µm) de la porosité et la mésoporosité 35% (centrée autour de 500 nm)(Figure 65).

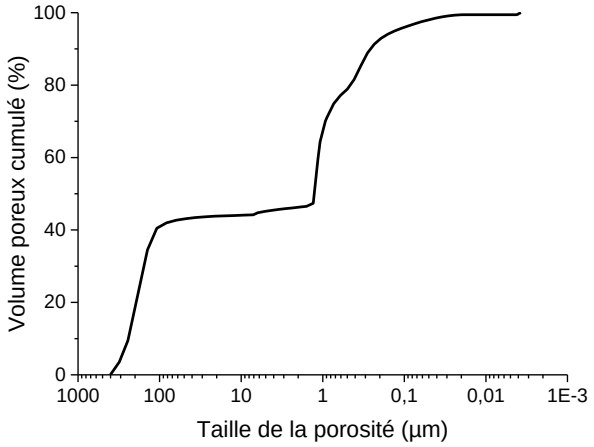


Figure 65 - Distribution du volume poreux en fonction de la taille de la porosité pour des microsphères $(Ce_{0,8}Gd_{0,2})O_{2\pm\delta}$ calcinées à 800°C.

Cette description multi-échelle de la porosité avait été observée par Remy (Remy 2013) pour des microsphères CeO_2 également calcinées à 800°C et des proportions de 76% de macroporosité et 24% de mésoporosité avaient été mesurées. La taille des porosités des microsphères de cérium est du même ordre de grandeur que celle des microsphères de gadolinium. L'ensemble des résultats sur les mesures de porosimétrie mercure est regroupé dans le Tableau 22.

Tableau 22 - Distribution de la porosité et taille de pores pour les microsphères de Gd_2O_3, $(Ce_{0,8}Gd_{0,2})O_{1,9\pm\delta}$ et CeO_2.

	Macroporosité		**Mésoporosité**	
	$\%Vol_{macro}$	Taille de pores (µm)	$\%Vol_{méso}$	Taille de pores (µm)
Gd_2O_3 (poreuses)	65	0,9	35	0,05 - 0,2
$Ce_{0,8}Gd_{0,2})O_{1,9\pm\delta}$	70	1	30	0,1 - 0,5
CeO_2 (Remy 2013)	76	1-2	24	0,04 - 1

Il a été montré dans la section 2.3.2 de ce chapitre que des défauts étaient présents dans beaucoup de microsphères d'oxyde. Ces défauts comptant comme de la porosité sont difficilement quantifiables par porosimétrie mercure.

2.4. Obtention de microsphères denses de gadolinium

Dans l'optique d'obtenir des microsphères de Gd_2O_3 plus denses pour élargir le spectre des propriétés des microsphères, certaines microsphères de R_3Gd ont été calcinées dans un four tubulaire Nabertherm (HTRH 100-300) sous balayage d'air reconstitué (Air Liquide, Alphagaz 1 Air Smartop, 20 vol.% oxygène, 80 vol.% azote). La différence principale entre le four tubulaire et le four à moufle utilisé précédemment réside dans le balayage d'air reconstitué au moment de la calcination. Les microsphères obtenues par calcination dans ce four seront appelées Gd_2O_3 (denses) et celles dans le four à moufle Gd_2O_3 (poreuses)

Les densités des microsphères d'oxyde obtenues après calcination à 800°C dans un four tubulaire sont reportées dans le Tableau 23 et sont comparées avec les densités des microsphères obtenues après calcination dans le four à moufle.

Tableau 23 - Diamètres moyens et densités apparentes des microsphères d'oxyde Gd_2O_3 dans un four à moufle et dans un four tubulaire.

	Gd_2O_3 (poreuses)	**Gd_2O_3 (denses)**
	Four à moufle	Four tubulaire
D_{moyen} (µm)	380 ± 10	310 ± 25
$\rho_{apparente}$ (%DT)	37 ± 3	55 ± 7
$\rho_{réelle}$ (%DT)	100 ± 1	100 ± 1
$P_{ouverte}$ (%)	63 ± 3	45 ± 7
$P_{fermée}$ (%)	0,0 + 0,2	0,0 + 0,2

La calcination des microsphères R_3Gd dans un four tubulaire entraine une densification de la microstructure grâce à une meilleure évacuation des gaz au cours de la calcination. Cette différence de densité impliquera probablement des différences de comportement mécanique des microsphères et sera développée dans le Chapitre 4.

Des mesures de porosimétrie mercure sur des microsphères de gadolinium calcinées dans le four tubulaire ont ensuite été réalisées comme montré Figure 66 et sont comparées à celles obtenues pour une calcination dans le four à moufle. Le volume poreux correspondant à l'empilement des microsphères pour la mesure n'est pas présenté, seules sont présentées la macroporosité et la mésoporosité.

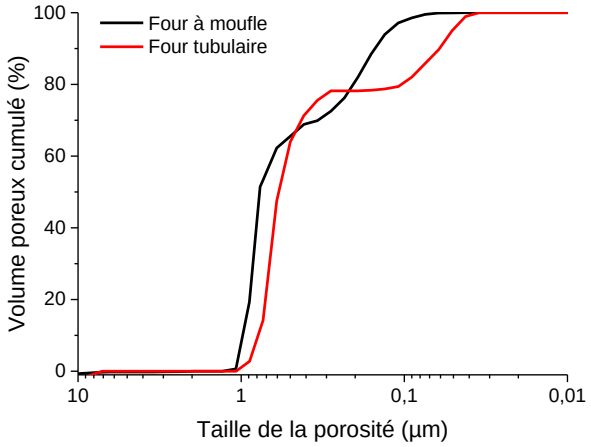


Figure 66 - Distribution du volume poreux en fonction de la taille de la porosité pour des microsphères Gd_2O_3 calcinées dans un four à moufle et dans un four tubulaire à 800°C.

La macroporosité a une taille de pores d'environ 650 nm correspondant à 78% de la porosité totale présente dans les microsphères Gd_2O_3 (denses) calcinées dans un four tubulaire. La mésoporosité est centrée autour de 60 nm et représente 22% de la porosité totale des microsphères de Gd_2O_3. Les tailles de pores ainsi que la distribution du volume poreux pour les calcinations faites dans le four tubulaire et dans le four à moufle sont comparées dans le Tableau 24 :

Tableau 24 - Taille des pores et volume poreux de la macroporosité et de la mésoporosité pour des microsphères Gd_2O_3 calcinées à 800°C dans un four à moufle et dans un four tubulaire.

	Macroporosité		**Mésoporosité**	
	$\%Vol_{macro}$	Taille des pores (µm)	$\%Vol_{méso}$	Taille des pores (µm)
Four à moufle - Gd_2O_3 (poreuses)	70	0,9	30	0,2
Four tubulaire - Gd_2O_3 (denses)	78	0,65	22	0 ,06

Lors des calcinations dans le four tubulaire, les tailles de pores sont plus faibles que dans le cas de calcinations dans un four à moufle. De plus, le pourcentage de volume poreux n'est pas réparti de la même manière en fonction du four utilisé. Lors d'une calcination dans un four tubulaire, le rapport $\%Vol_{macro}/\%Vol_{méso}$ est proche de 4 tandis que dans le cas d'une calcination dans un four à moufle il est plutôt de l'ordre de 2 à 2,5. Le balayage d'air reconstitué présent dans le four tubulaire a donc tendance à réduire la taille des porosités et à mieux évacuer la porosité présente dans les agrégats.

La microstructure interne de microsphères de Gd_2O_3 calcinées dans un four tubulaire a été observée par tomographie X (Figure 67) avec là aussi présence d'un défaut dans la microstructure ce qui semble confirmer que ce défaut est présent dans quasiment toutes les microsphères d'oxyde.

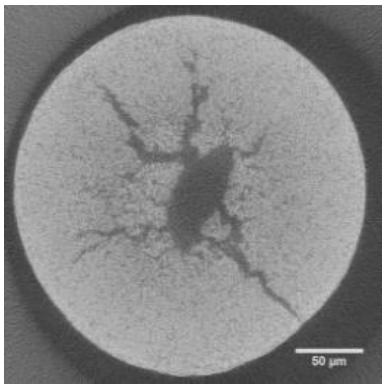


Figure 67 - Image de tomographie X d'une microsphère Gd_2O_3 (dense) calcinée dans un four tubulaire à 800°C.

Dans le cas présenté sur la Figure 67, le défaut localisé au centre de la microsphère est observé avec des fissures partant de ce défaut et qui se propagent et atteignent dans certains cas la surface de la microsphère. La géométrie de ce défaut ne peut pas être généralisée à l'ensemble des microsphères de gadolinium mais de telles fissures pourraient avoir des conséquences sur les propriétés mécaniques des microsphères ce qui sera abordé au Chapitre 4.

3. Influence de certains paramètres de synthèse sur les propriétés des microsphères d'oxyde

Une fois les microsphères de CeO_2, $(Ce_{0,8}Gd_{0,2})O_{1,9\pm\delta}$ et Gd_2O_3 issues de la granulométrie initiale 630-800 µm (calcinées à 800°C) caractérisées, l'influence de certains paramètres sur les propriétés des microsphères a été étudiée. Ainsi, l'influence de la granulométrie de la résine initiale, de la composition métallique des résines ainsi que de la température de calcination a été investiguée.

3.1. Influence de la granulométrie initiale de la résine

Les études précédentes (Mokhtari 2008, Remy 2013) ont été menées sur des résines triées issues de la tranche 630-800 µm pour avoir une distribution des diamètres homogène et étroite des microsphères oxydes résultantes. Dans cette étude, l'impact de l'absence de tri a été étudié afin de déterminer son influence sur les différentes propriétés des précurseurs oxydes.

Les distributions granulométriques des perles de résines non triées chargées en gadolinium avant calcination et des microsphères d'oxyde Gd_2O_3 après calcination sont de type gaussiennes (Figure 68), cohérentes avec la distribution granulométrique observée pour les résines sous forme ammonium (Figure 50), et montre une contraction du diamètre au cours de la calcination.

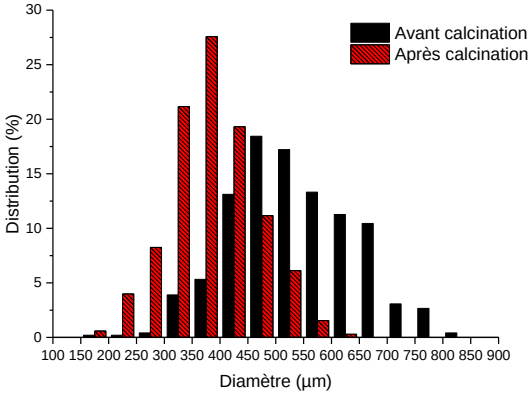


Figure 68 - Distribution granulométrique avant et après calcination de résines non triées chargées en gadolinium.

Les diamètres moyens et les densités apparentes des microsphères de Gd_2O_3 et $(Ce_{0,8}Gd_{0,2})O_{2\pm\delta}$ obtenues après calcination à 800°C sont regroupés dans le Tableau 25 :

Tableau 25 - Diamètres moyens, densités apparentes et surfaces spécifiques des microsphères oxyde non triées.

	Gd_2O_3 (poreuses)	**$(Ce_{0,8}Gd_{0,2})O_{1,9\pm\delta}$**
	Non triées	**Non triées**
Diamètre moyen (µm)	380 ± 80	420 ± 100
$\rho_{apparente}$ (%DT)	38 ± 6	19 ± 1

Les diamètres moyens des microsphères Gd_2O_3 et $(Ce_{0,8}Gd_{0,2})O_{2\pm\delta}$ issues de résines non triées sont comparables à ceux observés dans le cas de microsphères Gd_2O_3 issues de la granulométrie 630-800 µm avec une distribution plus grande. Les densités apparentes apparaissent là aussi comparables dans le cas de résines non triées et triées, 37%DT contre 38 %DT dans le cas de Gd_2O_3 et 18%DT contre 19 %DT dans le cas de $(Ce_{0,8}Gd_{0,2})O_{1,9\pm\delta}$.

Les résines chargées en gadolinium issues de résines non triées ont également été étudiées en ATG-DSC. Le graphe obtenu est présenté Figure 69. La courbe ATG est identique dans le cas des résines triées et non triées.

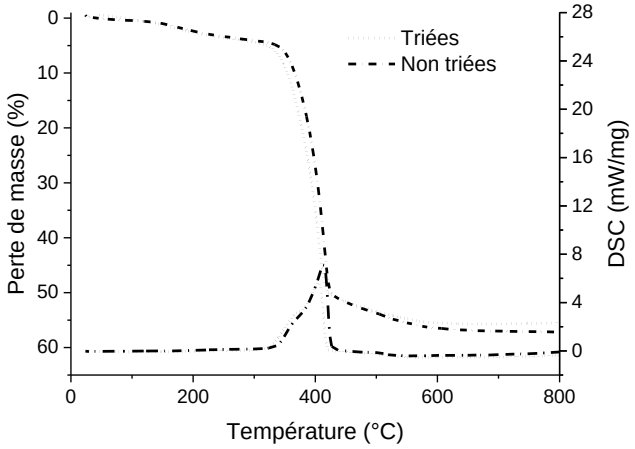


Figure 69 - Analyses ATG-DSC de résines chargées gadolinium non triées à 2°C/min.

Après différentes observations et caractérisations sur les microsphères de gadolinium et mixtes $(Ce_{0,8}Gd_{0,2})O_{1,9\pm\delta}$, il peut être conclu qu'il n'y a pas d'influence du tri des résines sur les propriétés des microsphères d'oxydes en termes de densité apparente et perte de masse lors de la calcination.

L'utilisation de microsphères non triées peut, dans le cas de cette étude, être intéressante car l'absence de tri pourrait avoir une influence sur l'étape de compaction. L'utilisation de microsphères oxydes non triées conduit à une distribution de taille qui est a priori bénéfique pour obtenir une densité plus élevée de l'empilement de microsphères initial dans la matrice (Martin *et al.* 2004).

3.2. Influence de la composition des résines

Jusqu'à présent, l'étude des composés mixtes cérium-gadolinium s'est concentrée sur les microsphères issues de résines $RCe_{0,8}Gd_{0,2}$ pour comparer les résultats avec ceux déjà observés dans la littérature (Caisso *et al.* 2014). Ce paragraphe est consacré à l'influence du ratio (Ce/Gd) sur la conversion thermique et les caractéristiques des oxydes formés.

Après fixation de différentes compositions de Ce/Gd sur les résines triées entre 630 et 800 µm (cf. section 1.3 de ce chapitre), des analyses thermogravimétriques ont été réalisées dans les mêmes conditions que celles utilisées en section 1.5.1 de ce chapitre. Pour chaque analyse une masse équivalente de résine est utilisée, environ 20 mg. Les courbes de pertes de masse pour les résines chargées de granulométrie initiale 630-800 µm sont présentées Figure 70. Sur les courbes de perte de masse, le *x* correspond à la teneur en gadolinium dans les résines et les courbes x=0 et x=1 correspondent respectivement aux résines R_3Ce et R_3Gd.

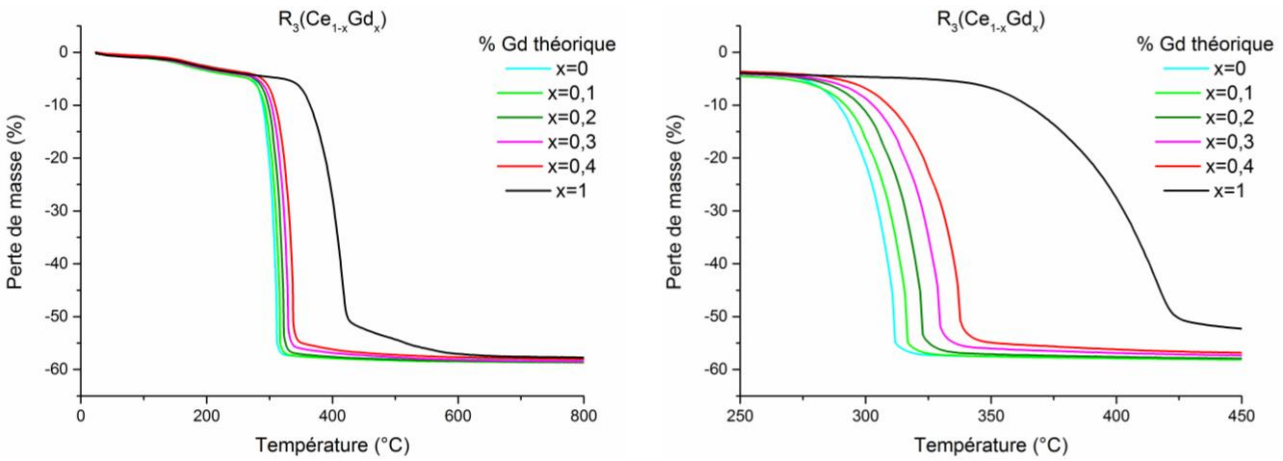


Figure 70 - Analyses ATG pour des résines *RCe$_{1-x}$Gd$_x$*. *x* la teneur théorique en gadolinium.

Les courbes ATG pour les résines mixtes sont similaires en terme d'allure à la courbe ATG de la résine R_3Ce. Une perte de masse importante sur un écart de température faible et une rapide transformation de la résine chargée en oxyde (Figure 70a).

La perte de masse totale est la même pour toutes les résines chargées et est environ égale à 57% de la masse initiale. Lorsque l'on se concentre sur la plage de température où la dégradation du squelette carboné est effective (Figure 70b), la température de début de dégradation du squelette carboné est différente suivant la composition des résines. La température de début de dégradation (T_{onset}) augmente lorsque la teneur en gadolinium augmente dans les résines. Plus le pourcentage de gadolinium est important dans la résine, plus la dégradation du squelette carboné se décale vers des températures élevées, le cas extrême étant celui de la résine R_3Gd.

Cette évolution est également visible sur le signal DSC comme présenté Figure 71.

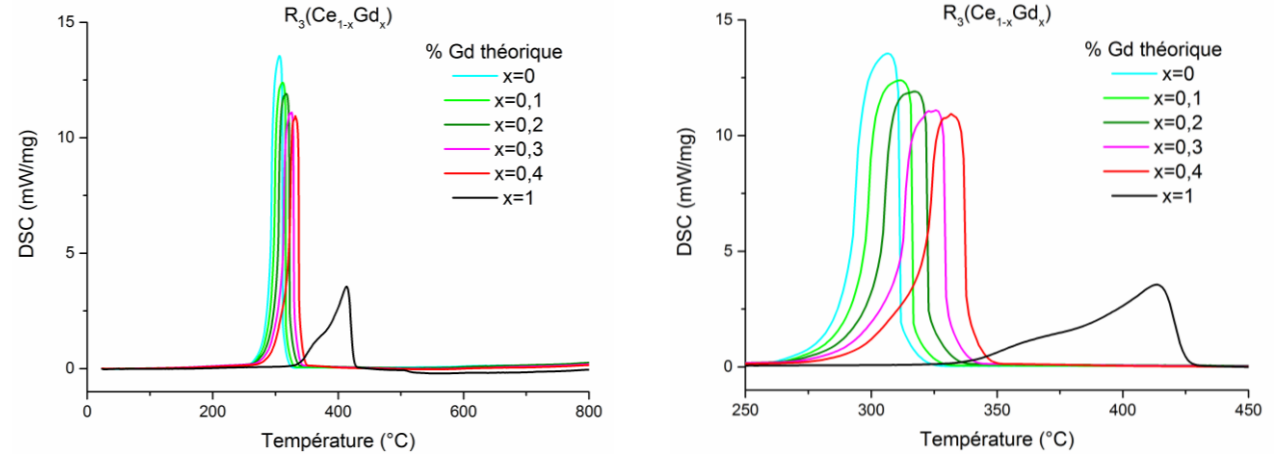


Figure 71 - Analyses DSC pour des résines *RCe$_{1-x}$Gd$_x$*. *x* la teneur théorique en gadolinium.

Les signaux DSC présentés Figure 71a montrent que les composés mixtes ont un dégagement exothermique intense sur une faible plage de température comme dans le cas des résines RCe. Lorsque l'on s'intéresse à

ce qui se passe au moment de la dégradation du squelette carboné, on observe que l'intensité du pic exothermique et l'énergie émise au cours de la calcination diminuent quand la teneur en gadolinium augmente dans la résine. L'évolution de la température de début de dégradation du squelette carboné et l'énergie émise au cours de la calcination sont reportées Figure 72 : elle confirme que la proportion de Ce dans la résine chargée impacte la cinétique et la thermodynamique de la réaction de calcination et prouve le rôle singulier du cérium dans le mécanisme réactionnel d'oxydation du polymère.

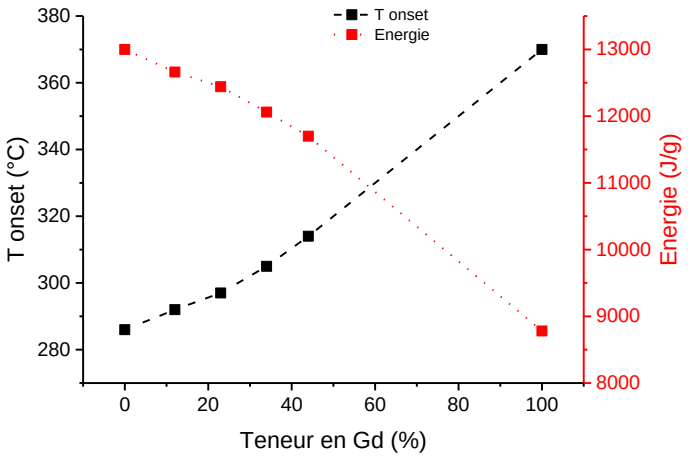


Figure 72 - Évolution de la température de début de calcination et de l'énergie émise lors de la calcination en fonction de la teneur théorique en gadolinium dans la solution initiale.

Connaissant l'énergie libérée lors de l'oxydation du polymère seul exprimée en kJ/g de polymère (-16,6 kJ/g RH Figure 54), il est possible pour la résine chargée en métal de calculer l'énergie relative au processus de transformation du métal (à 300°C environ), qui est dans notre cas l'oxydation du Ce(III) en Ce (IV). Dans le Tableau 26 sont reportés les calculs de cette enthalpie ramenée au g de Ce et cela pour tous les traitements thermiques de résines contenant du Ce. Il s'en dégage une valeur moyenne d'enthalpie de - 7,1 ± 0,4 kJ/g pour l'oxydation du Ce (à une température proche de 300°C), soit -1000 ± 60 kJ/mol. On constate par ailleurs que pour la résine chargée en Gd, la chaleur dégagée (-8,78 kJ/g RM) est très proche de la chaleur calculée relative à la calcination du polymère (-10,04 kJ/g RM), démontrant que la transformation du cation Gd^{3+} en Gd_2O_3 est un processus athermique contrairement au processus d'oxydation du Ce^{3+} en CeO_2 qui est exothermique.

Tableau 26 – Calcul de l'énergie ΔH relative à la transformation du métal.

résine chargée RM	oxyde	teneur Gd %	ΔH tot (kJ/g RM)	teneur R ds RM (wt. %)	teneur Ce dans RM (wt. %)	teneur Gd dans RM (wt. %)	ΔH R (kJ/g RM)	ΔH Ce (kJ/g RM)	ΔH Ce (kJ/g Ce)
R_3Ce	CeO_2	0	-13,00	63,2	36,8	0	-10,48	-2,52	-6,83
$R_3Ce_{0.9}Gd_{0.1}$	$Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1,95}$	12	-12,66	62,8	32,2	4,9	-10,43	-2,23	-6,92
$R_3Ce_{0.8}Gd_{0.2}$	$Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1,90}$	23	-12,44	62,5	28,1	9,4	-10,38	-2,06	-7,35
$R_3Ce_{0.7}Gd_{0.3}$	$Ce_{0.7}Gd_{0.3}O_{1,85}$	34	-12,06	62,2	24,0	13,8	-10,33	-1,73	-7,23
$R_3Ce_{0.6}Gd_{0.4}$	$Ce_{0.6}Gd_{0.4}O_{1,80}$	44	-11,70	61,9	20,2	17,8	-10,28	-1,42	-7,01
R3Gd	Gd_2O_3	100	-8,78	60,5	0	39,5	-10,04	nm	nm

Des mesures de DRX ont permis de déterminer la structure et le paramètre de maille des oxydes mixtes à différentes compositions (Tableau 27). Une augmentation du paramètre de maille est observée avec la quantité de gadolinium présente dans les microsphères et est due à la substitution du cérium par le gadolinium dont le rayon ionique est plus grand (Shannon 1976). La densité des oxydes mixtes peut être évaluée à partir des paramètres de maille (Eq. 15) : l'augmentation du paramètre de maille n'empêche pas une augmentation de la densité calculée des oxydes mixtes avec la teneur en gadolinium car le gadolinium a une masse atomique supérieure au cérium.

Tableau 27 - Paramètres de maille et masses volumiques théoriques des oxydes $(Ce_{1-x}Gd_x)O_{2-x/2}$, *x* la tenur en gadolinium.

	a (Å)	$\rho_{théorique}$ (g/cm^3)	Structure
$(Ce_{0,9}Gd_{0,1})O_{1,95\pm\delta}$	5,419459	7,221	Fluorine
$(Ce_{0,8}Gd_{0,2})O_{1,9\pm\delta}$	5,426852	7,229	Fluorine
$(Ce_{0,7}Gd_{0,3})O_{1,85\pm\delta}$	5,43340	7,241	Fluorine
$(Ce_{0,6}Gd_{0,4})O_{1,8\pm\delta}$	5,43580	7,269	Fluorine

La structure des oxydes mixtes pour des ratios (Ce/Gd) inférieurs ou égaux à 0,6/0,4 peut être écrite sous la forme :

$$(Ce_{1-x}Gd_x)O_{2-x/2\pm\delta} \qquad \text{Eq. 17}$$

Avec *x* la teneur en gadolinium.

Les densités apparentes des microsphères d'oxydes mixtes calcinées à 800°C ont ensuite été mesurées. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 28 :

Tableau 28 - Diamètres moyens et densités apparentes des microsphères oxydes $(Ce_{1-x}Gd_x)O_{2\pm\delta}$. *x* la teneur théorique en gadolinium.

	90 / 10	80 / 20	70 / 30	60 / 40
Diamètre moyen (µm)	460	430	440	440
$\rho_{apparente}$ (g/cm^3)	1,56	1,62	1,74	1,85
$\rho_{apparente}$ (%DT)	21,6	22,4	24,0	25,5

La masse volumique des microsphères oxydes est comprise entre 1,56 et 1,85 g/cm^3 et augmente lorsque la teneur en gadolinium augmente tandis qu'à l'inverse leurs diamètres diminuent. La densité apparente des microsphères $(Ce_{0,8}Gd_{0,2})O_{1,9\pm\delta}$ est légèrement différente de celle présentée Tableau 21 car il s'agit de deux lots différents. Les évolutions des densités apparentes des microsphères mixtes, CeO_2 et Gd_2O_3 en fonction de leur composition sont présentées à la Figure 73.

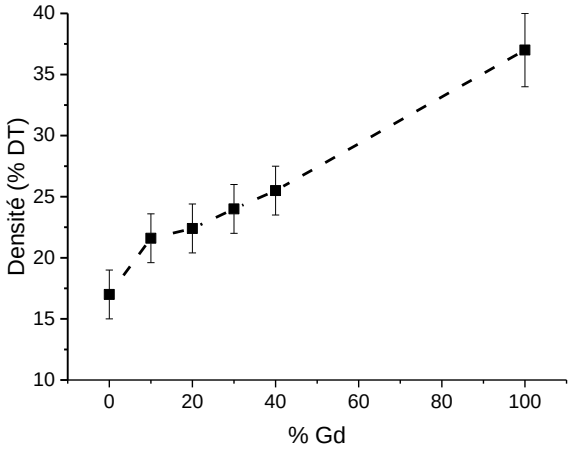


Figure 73 - Évolution de la densité apparente des microsphères oxyde en fonction de la teneur théorique en gadolinium dans la solution initiale.

L'augmentation de la densité en fonction de la teneur en gadolinium semble être liée au dégagement de chaleur observé lors de la calcination. On constate que l'énergie émise au moment de la dégradation du squelette carboné a une influence sur les propriétés des précurseurs oxydes comme leur densité par exemple car plus l'énergie émise sera élevée et plus grande sera la porosité dans l'oxyde.

3.3. Influence de la température de calcination

L'influence de la température finale de calcination a ensuite été étudiée. Différentes températures de calcination ont été testées. La rampe de température a été fixée à 1°C/min sur la plage de température où a lieu la dégradation du squelette carboné (200-600°C) quelle que soit la température finale de calcination. La montée jusqu'à la température finale est ensuite réalisée à une vitesse de chauffe plus élevée à partir de 600°C suivie d'un palier de 4h.

Des analyses DRX ont mis en évidence un changement de structure de Gd_2O_3 après calcination à 1400°C et qui cristallise dans une structure monoclinique. Ce changement de structure de Gd_2O_3 est en réalité effectif à

partir de 1200°C (Adachi *et al.* 1998). Les paramètres de maille pour l'oxyde sont de a = 14,0945(4) Å, b = 3,57405(9) Å et c = 8,7642(3) Å et sont cohérents avec les valeurs théoriques a = 14,06 Å, b = 3,566 Å et c = 8,87 Å (fiche JCPDS 00-043-1015). La masse volumique théorique de l'oxyde ainsi calculée est de 8,308 g/cm^3.

Les diamètres moyens ainsi que les densités apparentes sont reportés dans le Tableau 29 :

Tableau 29 - Diamètres moyens et densités apparentes pour des microsphères Gd_2O_3 calcinées à 800°C dans un four à moufle.

$T_{calcination}$ (°C)	$\rho_{théorique}$ (g/cm^3)	Diamètre moyen (µm)	$\rho_{apparente}$ (%DT)
800	7,407	380 ± 10	37 ± 3
1000	7,407	380 ± 10	38 ± 6
1400	8,308	330 ± 20	50 ± 4

Entre 800 et 1000°C, le diamètre moyen et la densité apparente des microsphères de Gd_2O_3 n'évoluent presque pas. La densité à 800°C est égale à 2,74 g/cm^3 tandis qu'à 1000°C elle est égale à 2,81 g/cm^3. L'analyse des courbes de porosimétrie mercure (Figure 74) montre qu'il n'y a effectivement pas de différence de porosité entre les microsphères calcinées à 800°C et à 1000°C. Le diamètre des pores de la macroporosité est d'environ 800-900 nm et son volume correspond à 70% de la porosité. Le diamètre des pores de la mésoporosité est d'environ 200 nm et son volume représente 30% de la porosité.

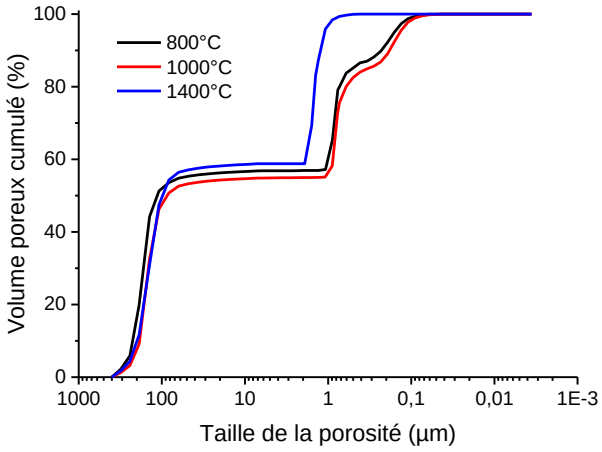
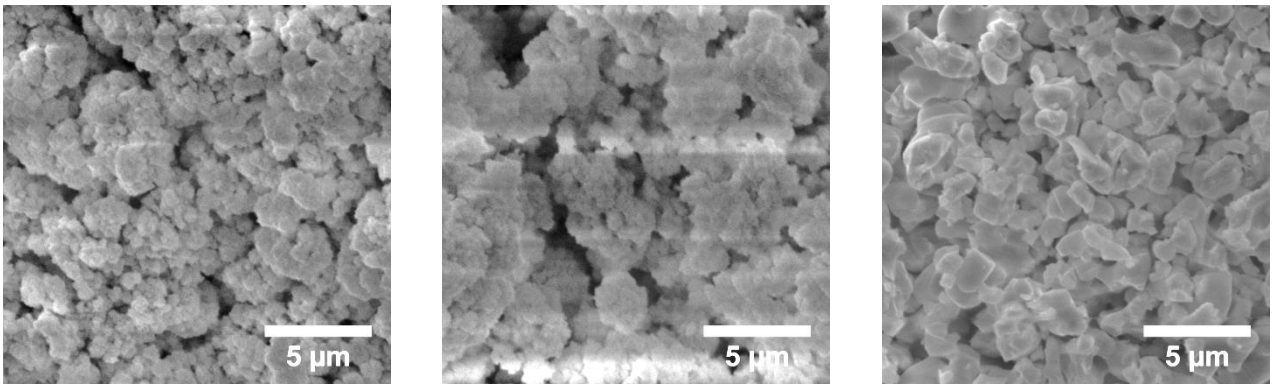


Figure 74 - Distribution du volume poreux en fonction de la taille de la porosité pour des microsphères Gd_2O_3 calcinées dans un four à moufle à 800°C, 1000°C et 1400°C.

Au-delà de 1000°C, une augmentation de la densité apparente, corrélée avec une diminution du diamètre moyen, est observable avec la température. La densité apparente passe de 38 %DT (2,81 g/cm^3) à 50 %DT (4,15 g/cm^3). La courbe de porosimétrie mercure pour les microsphères calcinées à 1400°C, indique une disparition de la mésoporosité et montre que la taille de pores de la macroporosité est centrée sur environ 1,4 µm. L'augmentation de la température induit donc une augmentation de la taille des pores due à la densification des agrégats et à leur retrait, et une disparition de la porosité intra-agrégats en raison de la coalescence des grains.

L'évolution de la microstructure au-delà de 1000°C est confirmée par les observations microscopiques présentées Figure 75.



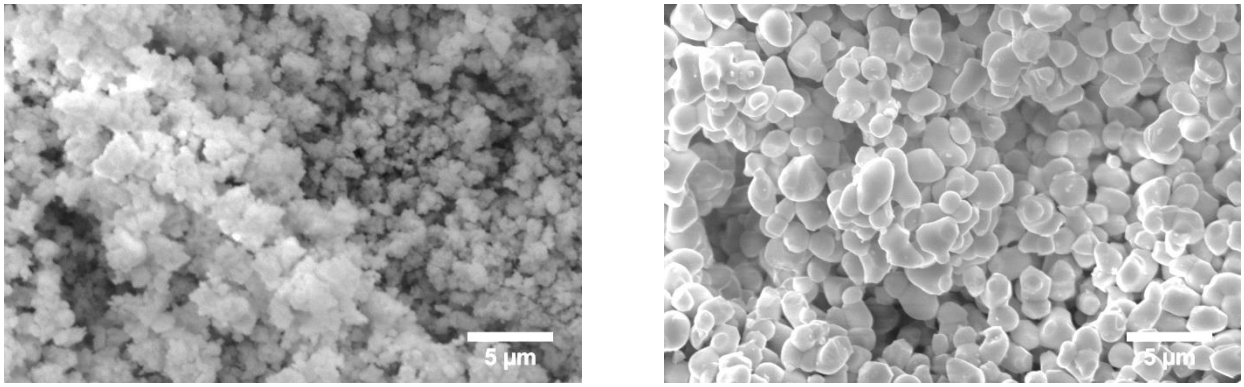
a) b) c)

Figure 75 - Observations microscopiques de la microstructure interne de microsphères de Gd_2O_3 calcinées à 800°C a) 1000°C b) et 1400°C c) dans un four à moufle.

La microstructure interne des microsphères n'est pas modifiée entre 800°C et 1000°C et confirme ainsi les résultats obtenus sur les densités apparentes et par porosimétrie mercure. Les microsphères sont composées d'agrégats eux-mêmes composés de grains.

Après une calcination à 1400°C, la microstructure interne de la microsphère a changé, il y a eu coalescence des grains et donc élimination de la porosité intra-agrégat (Figure 74).

L'évolution de microstructure à 1400°C avec coalescence des grains est encore plus marquée dans le cas de microsphères de CeO_2 comme on peut l'observer Figure 76.



a) b)

Figure 76 - Microstructure interne de microsphères CeO_2 calcinées dans un four à moufle à 800°C a) et 1400°C b).

La coalescence des grains a entraîné leur disparition totale et a transformé les agrégats initiaux en particules élémentaires. À 1400°C, les agrégats ont une taille d'environ 1 à 3 µm. Cette évolution de la microstructure à 1400°C avait déjà été observée par Remy sur ce même type de microsphères (Remy 2013).

Enfin l'influence de la température de calcination pour les microsphères d'oxydes mixtes $(Ce_{1-x}Gd_x)O_{2-x/2\pm\delta}$ a été étudiée. Les résultats de mesures de densités apparentes sont reportés Figure 77.

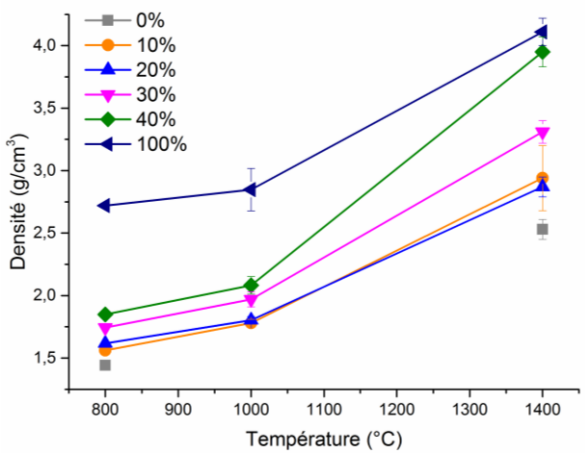


Figure 77 - Évolution de la densité apparente des microsphères $(Ce_{1-x}Gd_x)O_{2-x/2\pm\delta}$ en fonction de la température de calcination. *x* et *y* la teneur théorique respective en cérium et gadolinium.

Comme pour les oxydes simples, les densités apparentes des microsphères augmentent avec la température de calcination. Entre 800 et 1000°C, il y a peu de modification des densités comme observé pour le gadolinium. Une augmentation plus significative des densités intervient après 1000°C quel que soit l'oxyde considéré. La Figure 78 montre l'évolution des densités apparentes en fonction de la teneur en gadolinium théorique dans la solution.

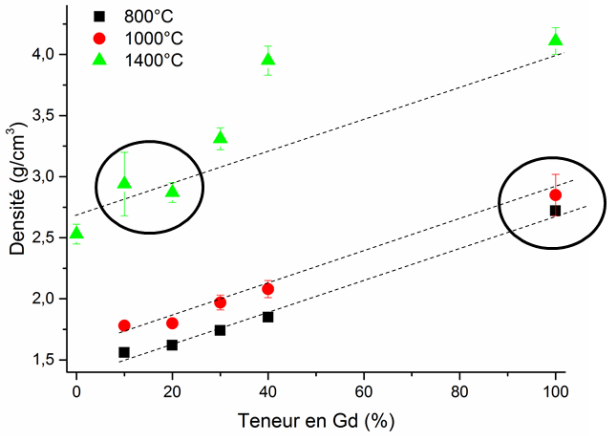


Figure 78 - Évolution de la densité apparente des microsphères $(Ce_{1-x}Gd_x)O_{2-x/2\pm\delta}$ en fonction de la teneur en gadolinium à différentes températures. *x* et *y* la teneur théorique respective en cérium et gadolinium.

Pour les microsphères calcinées à 800 et 1000°C, l'évolution de la densité en fonction de la teneur en gadolinium est linéaire et est la conséquence de la substitution du Ce par le Gd dans l'oxyde supposé mixte dont la microstructure évolue peu à ces températures. Les pentes des droites sont de fait très similaires. Dans le cas d'une calcination à 1400°C, l'évolution paraît moins linéaire car des phénomènes de frittage des microsphères et de changement de phase (cas du gadolinium) se produisent à ces températures.

On peut noter toutefois que deux classes de microsphères ont des densités similaires (cercle noir sur la Figure 78) : les microsphères de Gd_2O_3 calcinées à 800 et à 1400°C et les microsphères de$(Ce_{0,9}Gd_{0,1})O_{1,95\pm\delta}$ et $(Ce_{0,8}Gd_{0,2})O_{1,9\pm\delta}$ calcinées à 1400°C. Il sera donc intéressant de voir à quel point le comportement mécanique de ces deux classes proches en densité mais dont l'histoire thermique diffère est comparable. Cette étude sera développée au Chapitre 4.

4. Bilan du Chapitre 2

Des microsphères de cérium, gadolinium et mixtes cérium-gadolinium ont été synthétisées par le procédé Weak Acid Resin. Différents types de microsphères ont été obtenus, des microsphères d'oxyde de cérium très poreuses et des microsphères d'oxyde de gadolinium, plus denses. Des densités apparentes intermédiaires ont été atteintes en réalisant la synthèse de composés mixtes cérium-gadolinium.

Trois échelles permettent de décrire la microstructure des microsphères : l'échelle de la microsphère elle-même (de l'ordre de quelques centaines de micromètres), l'échelle des agrégats qui la composent, d'environ 2 µm, et l'échelle des grains qui forment ces mêmes agrégats (de l'ordre de la centaine de nanomètres). Cette description multi-échelle de la constitution de la microsphère est confirmée par l'étude de porosimétrie qui a mis en évidence la présence de deux porosités : une mésoporosité (intra-agrégats) et une macroporosité (inter-agrégats). Un défaut interne récurrent sous la forme d'un vide central a été aussi mis en évidence.

L'étude de l'influence de la granulométrie initiale de la résine a montré qu'il n'y avait pas de différence significative en termes de densité apparente entre des microsphères issues d'une résine triée entre 630 et 800 µm et d'une résine non triée.

L'étude sur le four utilisé pour réaliser les calcinations a permis de montrer l'influence du balayage de gaz circulant dans le four tubulaire sur les densités des microsphères d'oxyde. Des microsphères plus denses dans le cas du Gd_2O_3 ont ainsi pu être fabriquées dans le four tubulaire.

La température de calcination et la proportion élémentaire de cérium et gadolinium sont des paramètres fondamentaux de la préparation des microsphères car ils permettent de moduler leur densité et leur microstructure comme les études sur les oxydes de CeO_2, Gd_2O_3 et mixtes l'ont démontré.

Cette microstructure particulière va conférer un comportement mécanique singulier aux précurseurs microsphères qui seront soumis à la compaction en matrice. L'étude du comportement mécanique de la microsphère portera donc dans un premier temps sur l'agrégat, brique élémentaire de la microsphère et sera réalisé par simulation par la méthode des éléments discrets (DEM) au Chapitre 3. Elle sera suivie par une caractérisation expérimentale de la compaction des microsphères et sa simulation numérique DEM dans le Chapitre 4.

Chapitre 3

Simulations discrètes : introduction et modélisation à l'échelle des agrégats

Table des matières Chapitre 3

Chapitre 3. Simulations discrètes : introduction et modélisation à l'échelle des agrégats 109

1. Simulation de la mise en forme des matériaux oxydes 109

2. Simulation par la méthode des éléments discrets 111
   - 2.1. Intérêts des simulations discrètes 112
   - 2.2. Représentation du matériau en DEM 114
   - 2.3. Principe de la simulation par la méthode des éléments discrets 115
   - 2.4. Description des lois de contact 118
     - 2.4.1. Deux particules non liées par un pont solide 119
     - 2.4.2. Contact entre deux particules liées par un pont solide 121
     - 2.4.3. Deux particules initialement liées et dont le pont solide a été cassé 122
     - 2.4.4. Description du modèle de rupture 123
   - 2.5. Objectifs de la simulation 125

3. Préparation numérique d'un empilement compact 129

4. Préparation numérique de deux demi-agrégats en contact 130

5. Comportement mécanique de deux demi-agrégats sous différentes sollicitations 131
   - 5.1. Essai de traction sur deux demi-agrégats en contact 131
     - 5.1.1. Principe 131
     - 5.1.2. Influence de la taille de l'interface entre deux agrégats 135
     - 5.1.3. Influence de la taille du pont solide entre deux grains 136
   - 5.2. Essai de cisaillement 137
   - 5.3. Essai de compression 138

6. Bilan sur la simulation à l'échelle des agrégats 140

Chapitre 3. Simulations discrètes : introduction et modélisation à l'échelle des agrégats

Dans les domaines industriels et ceux de la recherche, les simulations numériques occupent une place de plus en plus importante en soutien aux recherches expérimentales. Dans le milieu nucléaire, l'utilisation des outils numériques apparaît comme incontournable au vu des coûts des expériences et des faibles quantités de matière mises en jeu lors des expériences. Ce chapitre traitera dans un premier temps des principales simulations numériques utilisées dans le domaine de la mise en forme des matériaux oxydes. Deux types de simulations sont classiquement utilisées en métallurgie des poudres pour simuler la compaction de précurseurs oxydes : les simulations macroscopiques par éléments finis (FEM) qui renseignent sur les étapes de la pièce et du process et les simulations à l'échelle microscopique par la méthode des éléments discrets (DEM). La première partie de ce chapitre sera dédiée à un état de l'art sur les simulations utilisées pour la mise en forme des matériaux granulaires avec un approfondissement particulier en ce qui concerne les simulations discrètes. Puis, dans un second temps, ce chapitre s'intéressera au comportement mécanique de deux agrégats en contact et représentés comme un assemblage poreux de grains sphériques.

1. Simulation de la mise en forme des matériaux oxydes

De nombreuses études ont utilisé la méthode des éléments finis (FEM, Finite Element Method) pour simuler la mise en forme des matériaux oxydes. La méthode FEM permet de résoudre les équations aux dérivées partielles de la mécanique des milieux continus et peut simuler plusieurs étapes du procédé de mise en forme comme la compaction et le frittage. Ces simulations ont pour but de décrire l'étape de mise en forme dans les conditions représentatives du procédé industriel pour prédire par exemple les gradients de densités présents dans les pastilles au cours du pressage (Delette *et al.* 2004, Lee *et al.* 2008) ou après frittage (Kim *et al.* 2002). L'état de contrainte en fin de pressage ou après décharge peut aussi être appréhendé par la FEM (Delette *et al.* 2004, Foo *et al.* 2004). Si la simulation FEM va jusqu'au frittage, les défauts de frittage peuvent être anticipés.

Dans le cas de la compaction de poudres, le processus de déformation est considéré comme élasto-plastique et le milieu continu (Figure 79). Il est possible de décrire la densification et le rebond à l'aide de modèles de compaction issus principalement de la mécanique des sols comme les modèles Cam-Clay (Schofield *et al.* 1968) ou Drucker-Prager Cap (Aydin *et al.* 1997, Alvain 2001). Dans les simulations FEM il est également possible de prendre en compte le frottement entre la poudre et la matrice grâce à la loi de Coulomb. Un exemple typique de maillage avec une géométrie simplifiée est montré en Figure 79. La cinématique des différents outils (poinçons, matrice, …) peut être imposée pour étudier son effet sur l'état final (densité et état de contrainte) du comprimé.

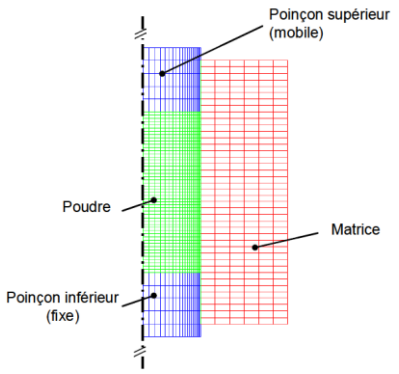


Figure 79 - Simulation de la compaction de poudres céramiques en FEM (Pizette 2009).

Dans le cadre des recherches sur la mise en forme du combustible nucléaire, différentes études se sont consacrées à l'étude des gradients de densités dans les compacts crus à l'aide de simulations par la méthode des éléments finis (Yanai *et al.* 1998, Alvain 2001). Les simulations FEM ont permis de montrer que le gradient axial de densité observé dans les pastilles crus est lié au frottement entre la poudre et la matrice. Alvain (Alvain 2001) a montré dans le cas de matériaux à base d'UO_2, que lors d'une compression uniaxiale simple effet, il existe un gradient de densité axial par tranche en fonction de la hauteur. Les zones les plus denses sont celles situées sous le poinçon supérieur tandis que les zones moins denses sont situées au niveau du poinçon inférieur. Les parties situées aux extrémités de la pastille présentent des gradients de densité plus importants qu'au centre de la pastille. La cinématique des outils joue aussi un rôle important. Delette et al. (Delette *et al.* 2004) ont montré par exemple que même pour une géométrie très simple de pastille, le rapport de vitesse entre les différents poinçons influençait, via les effets de frottement, les gradients de densité et l'état de contrainte dans le comprimé après éjection.

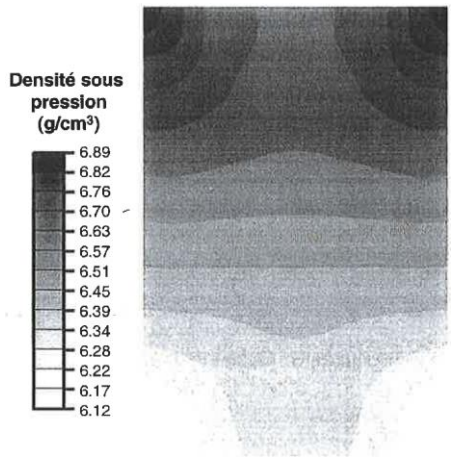


Figure 80 - Distribution de densité dans une pastille pressée suivant un cycle simple effet (Alvain 2001).

Les simulations FEM ont besoin d'une loi de comportement pour chacun des matériaux simulés. Les matériaux constituant les outils sont considérés comme élastiques et la poudre d'oxyde est plus délicate à traiter. La loi constitutive est issue de modèles phénoménologiques dérivés de la mécanique des sols et ne permettent donc pas de prendre en compte de manière explicite le caractère granulaire de la poudre à compacter. Le caractère granulaire est indirectement modélisé via le modèle constitutif qui considère la poudre comme un matériau compressible (donc sensible à la pression, et plus généralement à l'état de contrainte). La loi de comportement étant dépendante de l'état de contrainte, il est nécessaire de mettre en place un programme expérimental relativement lourd pour identifier les paramètres de la loi de

comportement (Bonnefoy 2001). Typiquement, il est nécessaire d'effectuer au moins un essai de traction (ou plus simplement un essai brésilien), un essai de compression simple et un essai de compression en matrice (Doremus *et al.* 2001, Toussaint 2001). Par ailleurs, certains paramètres comme la morphologie ou la taille des particules ne sont pas pris en compte et à chaque nouveau matériau utilisé, il convient d'identifier de nouveau les paramètres de la loi de comportement (Pizette 2009).

Dans le milieu nucléaire où les poudres utilisées sont difficilement manipulables, les expériences pour déterminer les paramètres de la loi de comportement peuvent être difficiles à mettre en œuvre. Dans cette optique, les simulations basées sur la méthode des éléments discrets peuvent être vues comme une « expérience numérique » sur un petit Volume Élementaire Représentatif (VER) et être utilisées pour identifier la loi de comportement utilisée en FEM (Figure 81). Pizette et al. (Pizette *et al.* 2007, Pizette *et al.* 2010) ont notamment mené ce genre d'études sur la compaction de poudres UO_2 et ont réalisé différents essais mécaniques (essais de traction, compression uniaxiale et décharge) pour déterminer le comportement du comprimé en fonction de l'état de contrainte et ainsi alimenter les codes éléments finis en équations constitutives. Foo et al. (Foo *et al.* 2004) ont également mené des études sur la compaction de l'alumine et ont montré que les simulations discrètes permettent de caractériser correctement la réponse mécanique des particules à l'échelle microscopique durant la compaction.

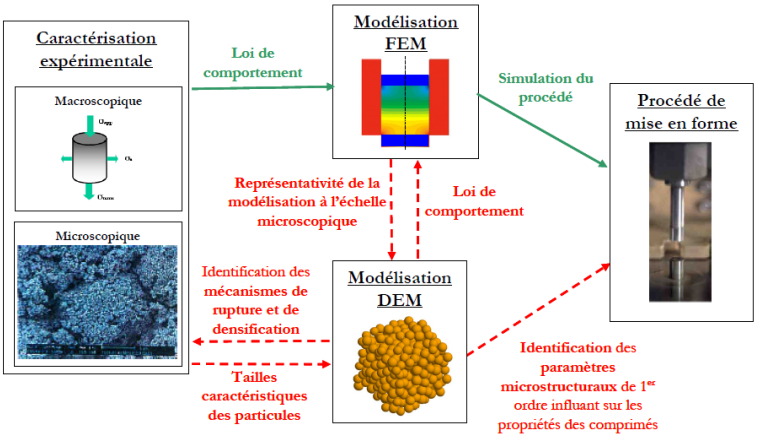


Figure 81 - Différences entre approche FEM et approche DEM pour la mise en forme de matériau (Pizette *et al.* 2007).

2. Simulation par la méthode des éléments discrets

Contrairement à la simulation par la méthode des éléments finis (FEM) dans laquelle le matériau est représenté comme un continuum (Figure 82a), la simulation par la méthode des éléments discrets (DEM) permet la représentation d'un matériau à caractère granulaire comme un assemblage de particules en interaction les unes avec les autres par l'intermédiaire de leurs contacts (Figure 82b). Cet apport des simulations DEM permet donc de prendre en compte certaines caractéristiques importantes des matériaux granulaires, tels que le réarrangement des particules ou la densification d'un empilement de particules (Martin *et al.* 2004, Belheine *et al.* 2009), la formation de nouveaux contacts ou au contraire la disparition de contact existants (ruptures) (Jauffres *et al.* 2011), la physique des contacts pour des particules submicroniques comme par exemple les phénomènes d'adhésion ou de frottement existant entre plusieurs particules (Martin *et al.* 2008) ou encore la morphologie des particules (Golchert *et al.* 2004).

a) FEM b) DEM

Figure 82 - Méthode de description d'un assemblage de particules par éléments finis et éléments discrets.

2.1. Intérêts des simulations discrètes

Comme il a été discuté brièvement dans la partie précédente, la méthode des éléments finis simule la mise en forme des poudres en considérant ces précurseurs comme un milieu continu et en utilisant des lois de comportement qui traduisent une partie seulement de leurs caractéristiques (compressibilité, influence de la pression). De par le caractère particulaire des microsphères issues du procédé WAR (cf. Chapitre 2), les simulations discrètes présentent l'avantage d'étudier les mécanismes de réarrangement, de rupture et de densification du matériau à mettre en forme au niveau microscopique. L'approche par DEM permet donc d'étudier l'évolution d'un empilement de particules en contact les unes avec les autres en discrétisant chacune d'entre elles et en étudiant leurs interactions.

Deux grandes familles de méthodes numériques existent en simulations discrètes : les méthodes dites «non smooth » (Jean 1999) où l'interaction entre les particules peut être décrite par des lois de chocs ou décrivant des sauts de vitesse, et les méthodes dites « smooth » (Cundall *et al.* 1979) dans lesquelles l'interaction entre deux particules est décrite par des fonctions régulières. Dans ce cas, l'expression de la force au niveau du contact entre deux particules est fonction de leur indentation. Les recherches réalisées dans ce travail de thèse appartiennent à cette deuxième famille.

Développée initialement par Cundall et Strack (Cundall *et al.* 1979), la méthode des éléments discrets a été dans un premier temps utilisée dans le domaine des géomatériaux pour étudier les problèmes de mécanique des milieux discontinus comme les sols rocheux. Les simulations DEM ont par la suite été utilisées pour des applications sur les matériaux granulaires et plus généralement pour des applications issues de la métallurgie des poudres (Zhu *et al.* 2008). Elles sont maintenant aussi étendues à des problématiques de rupture ou de flambage pour des matériaux initialement continus (Andre *et al.* 2013, Kumar *et al.* 2016). Leur principal champ d'application reste cependant lié au caractère particulaire des matériaux à mettre en forme. Les étapes intervenant dans les processus de la métallurgie des poudres que sont le remplissage, le brassage/broyage, la compaction ou le frittage sont donc des applications naturelles de la DEM.

- Pour exemple, le remplissage des matrices peut ainsi être étudié en simulation DEM en s'intéressant notamment à la coulabilité des particules (Moreno-Atanasio *et al.* 2005) ou au réarrangement des particules lors du remplissage de la matrice. Des études DEM en deux dimensions (2D) ont été menées sur la formation de voûtes par les particules et sur leur réarrangement lors du remplissage d'une matrice (Wu *et al.* 2006). Fourcade (Fourcade 2002) a par exemple conduit des études DEM en 2D sur l'influence du réarrangement initial des particules dans la matrice sur les premiers stades de

la compaction. Plus récemment des études DEM 3D sur le remplissage des matrices se sont développées (Bierwisch *et al.* 2009, Mehrotra *et al.* 2009) ;

- L'étape de brassage ou broyage des poudres avant mise en forme est également simulable en DEM. Des études ont montré que certains paramètres tels que la vitesse de rotation de mélangeage, la taille des particules ou la densité influencent fortement le mélangeage entre deux composés A et B (Xu *et al.* 2010). Sakai et al. (Sakai *et al.* 2004) ont utilisé les simulations discrètes pour étudier l'influence du mélangeage de poudres MOx sur la modification de la surface de la poudre et sur les risques de criticité ;
- La majorité des simulations DEM s'intéressant aux processus de la métallurgie des poudres concerne la compaction de matériaux granulaires (Harthong *et al.* 2009, St-Cyr 2011), de poudres métalliques (Martin 2003) ou de céramiques (Martin *et al.* 2006a, Balakrishnan *et al.* 2010). L'article de revue de Zhu et al. (Zhu *et al.* 2008) montre que les recherches se sont concentrées sur les différents stades de la compaction (Figure 40, Chapitre 1) comme celles de Foo et al. (Foo *et al.* 2004) par exemple, qui ont travaillé sur la compaction d'agglomérats d'alumine et dont les simulations DEM ont permis de simuler le réarrangement des poudres durant l'étape de compaction et également de simuler la déformation élasto-plastique aux contacts ;
- Les simulations DEM sont également utilisées pour simuler l'étape de frittage et modéliser les phénomènes de diffusion de matière comme la coalescence de grains (Martin *et al.* 2006b) ou l'apparition de défauts inter-granulaires (Henrich *et al.* 2007, Martin *et al.* 2009b). Olmos et al. (Olmos *et al.* 2009) ont réalisé des microtomographies in-situ de l'étape de frittage sur des poudres composites et ont ensuite couplé les observations avec des simulations DEM.

Les simulations discrètes sont donc particulièrement adaptées à l'étude du comportement des matériaux granulaires à l'échelle microscopique. Dans le cadre de ce doctorat les simulations discrètes utilisent le code « discrete powder 3D » (Code_dp3D) développé au laboratoire SIMaP de Grenoble (Martin *et al.* 2003) et dédié plus spécifiquement à la science des matériaux. (Code_dp3D)(Code_dp3D)(Code_dp3D)Ce code, développé initialement dans le but de décrire la compaction à froid de poudres métalliques (Martin 2004), a ensuite été appliqué à des études sur la compaction de poudres céramiques (Martin *et al.* 2006a, Pizette *et al.* 2010) ou le frittage de poudres métalliques (Martin *et al.* 2006b). Plus généralement, les simulations discrètes sont bien adaptées aux études de mécanismes de rupture des matériaux sous différentes contraintes mécaniques comme la traction (Jauffres *et al.* 2011), la compression (Khanal *et al.* 2005, Andre *et al.* 2013, Duan *et al.* 2015) ou le cisaillement (Cho *et al.* 2008, Bewick *et al.* 2014).

Dans les études d'écrasement de microsphère et de compaction en matrice qui vont être menées respectivement au Chapitre 4 et au Chapitre 5, les microsphères expérimentales vont être simulées comme un assemblage poreux de particules sphériques correspondant aux agrégats. Au cours de ces essais, les microsphères vont être broyées/fracturées et des phénomènes de rupture aux contacts entre agrégats interviendront en traction ou en cisaillement, justifiant ainsi le choix de la DEM pour simuler ces deux étapes.

Dans le cadre des recherches sur les CCAm, les simulations discrètes ont pour objectif d'améliorer et d'optimiser l'étape de compaction des microsphères en étudiant leur comportement mécanique à l'échelle microscopique. Les simulations discrètes sont utilisées pour comprendre l'influence des paramètres de synthèse des précurseurs sur la mise en forme et prédire le comportement des précurseurs actifs notamment en compaction. Les simulations discrètes sont destinées *in fine* à améliorer les conditions de

synthèse pour obtenir des compacts crus denses et homogènes. Ces objectifs seront détaillés dans la section 2.5 de ce chapitre.

2.2. Représentation du matériau en DEM

Dans les simulations DEM, chaque particule est modélisée individuellement et ses interactions avec ses voisines sont gérées de manières indépendantes. Dans le code dp3D, les particules sont représentées par des sphères pleines et indéformables et l'indentation des sphères les unes avec les autres est permise pour traduire la déformation à l'échelle du contact des particules. La représentation sphérique des particules présente l'avantage d'une détection facile des contacts entres les particules.

Les simulations discrètes sont généralement limitées par les capacités de calcul des ordinateurs et la géométrie de la pièce finale ne peut être représentée entièrement et doit être adaptée pour diminuer les temps de calcul. L'utilisation d'un volume appelé Volume Élémentaire Représentatif (VER) permet de réduire le nombre de particules nécessaire aux simulations. Il sera utilisé dans ce travail de thèse pour simuler le comportement en matrice des microsphères d'oxyde (Chapitre 5).

Le VER simule le comportement des particules sur un volume restreint et il est nécessaire de définir des conditions aux limites pour adapter au mieux la simulation aux conditions réelles. Deux types de conditions aux limites sont classiquement utilisés en DEM : les parois rigides et les parois périodiques (Figure 83).

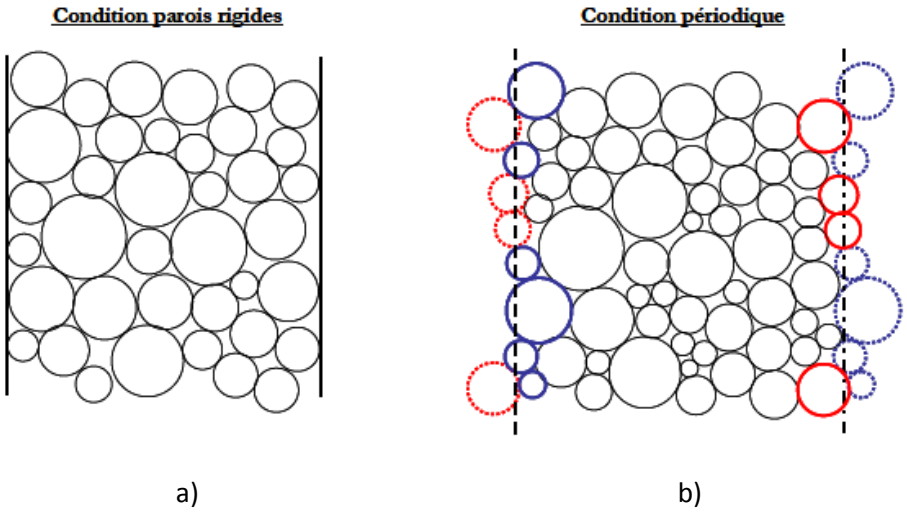


Figure 83 - Représentation d'une boite de simulation en conditions a) parois rigides et b) périodiques en DEM (Pizette *et al.* 2007). Les particules représentées en pointillés et dont le centre se retrouve en dehors de la boite de simulation sont translatées vers la face opposée.

- Conditions parois rigides : dans ces conditions les parois de la boîte de simulation ont des propriétés élastiques régies par des lois de contact entre particule et paroi. Ces lois sont similaires à celles qui régissent les contacts entre particules (section 2.4 de ce Chapitre). Pour les parois, les propriétés élastiques (comme le module d'Young par exemple) sont prises élevées devant celles des particules pour considérer les parois indéformables et ainsi simuler le comportement d'un empilement soumis à des effets de bords ;
- Conditions parois périodiques : dans ces conditions les particules situées d'un côté de la boîte de simulation sont en contact avec celles situées du côté opposé. De même, une particule dont le centre se retrouve en dehors de la boite est translatée vers la face opposée (Figure 83). L'utilisation

de conditions périodiques sert ainsi à simuler des pièces volumineuses et coûteuses en temps de calcul avec un nombre limité de particules. Dans le cas de conditions périodiques, les effets de bord ne sont pas pris en compte. Les particules du bord de la boite de simulation périodique sont en contact avec d'autres particules (celles de la face opposée) et non avec une frontière rigide.

Suivant les applications souhaitées il est possible d'utiliser des conditions de parois rigides, des conditions périodiques ou de mixer les deux en imposant des conditions périodiques suivant une direction et en installant des parois rigides suivant les deux autres. Dans le cadre de ce doctorat, les conditions de parois rigides ont été utilisées pour les études à l'échelle des agrégats et de la microsphère (Chapitre 3 et Chapitre 4) et les conditions périodiques pour les études de simulation de la mise en forme (Chapitre 5).

2.3. Principe de la simulation par la méthode des éléments discrets

Les différentes étapes d'une simulation DEM sont décrites Figure 84. À chaque pas de temps, les particules sont déplacées de manière affine en fonction de la déformation macroscopique imposée avant de se déplacer à nouveau pour atteindre un état d'équilibre mécanique. Les différentes étapes d'un calcul sont détaillées ci-après.

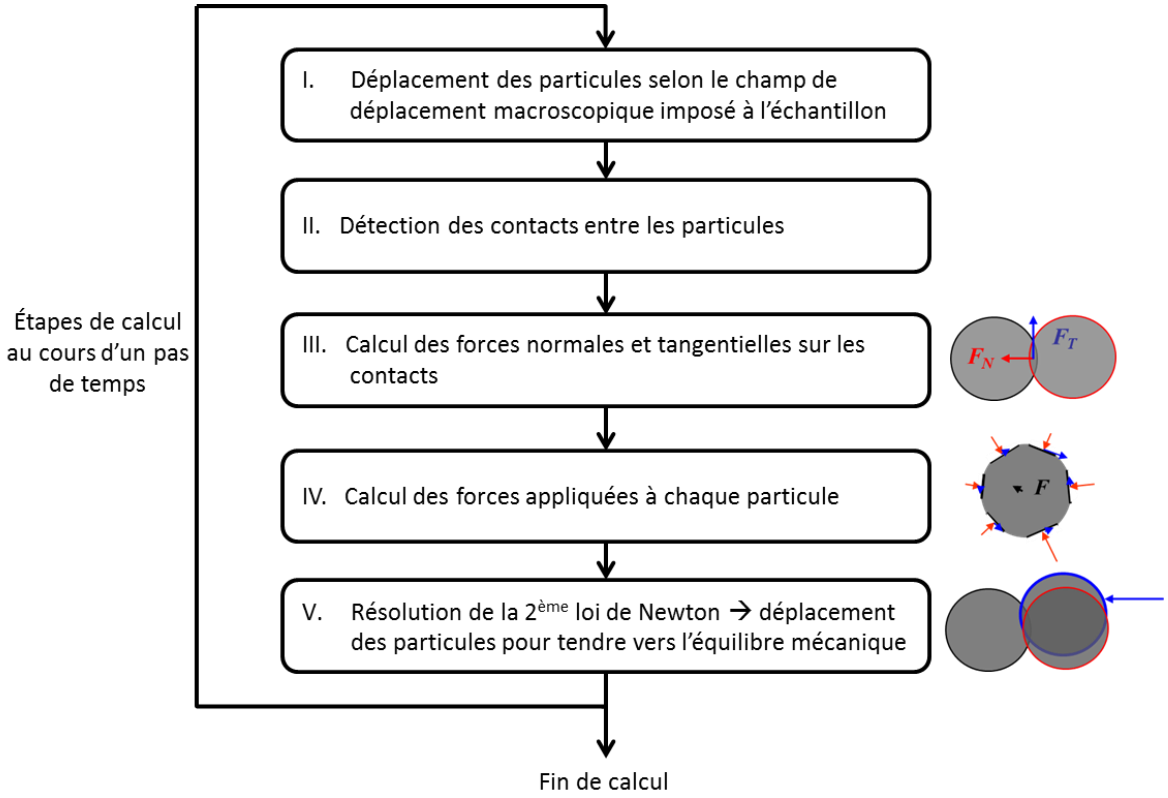


Figure 84 - Étapes successives lors d'une simulation DEM. Un schéma similaire est appliqué pour les moments et les rotations.

Lorsque des forces de contact sont utilisées pour lesquelles le vecteur qui les portent ne passe pas par le centre de la particule (typiquement les forces de frottement), un moment résultant est généré. Il est donc nécessaire de calculer les rotations issues de ces moments. Un schéma similaire à celui de la Figure 84 est utilisé pour prendre en compte les moments et les rotations des particules et sera développé dans la section 0.

I. À chaque pas de temps Δt, chaque particule est déplacée d'un incrément Δx_i qui suit la déformation macroscopique imposée par le tenseur des vitesses de déformation macroscopique $\dot{\varepsilon}_{ii}$ suivant l'équation :

$$\Delta x_i = \dot{\varepsilon}_{ii} x_i \Delta t \qquad \text{Eq. 18}$$

Où x_i correspond à la position de la particule suivant l'axe i. Cette première étape impose donc aux particules de se déplacer suivant le champ de déformation macroscopique (appelée aussi solution affine) comme si la poudre était un matériau continu. Elle n'est pas obligatoire et n'est pas toujours utilisée en DEM mais permet de se rapprocher de l'équilibre quasi-statique si c'est celui-ci qui est recherché. Cette première étape est très souvent utilisée en dynamique moléculaire et a été proposée en DEM par Thornton (Thornton 2000). Cette étape et les autres initialisations (forces, …) représentent environ 5 % du temps CPU ;

II. Après ce déplacement affine, il est nécessaire de déterminer la liste des particules en contact les unes avec les autres. Les particules étant représentées par des sphères, un simple calcul de distance est suffisant pour détecter les contacts. Deux sphères sont en contact si la distance entre le centre des sphères est inférieure à la somme de leurs rayons. L'étape de détection des contacts peut être très coûteuse en temps CPU si elle est faite de manière brutale puisqu'il s'agit d'une double boucle (proportionnelle à n^2, où n est le nombre de particules). Plusieurs techniques permettent d'optimiser cette étape. On peut utiliser une liste dite de Verlet pour ne visiter que les particules qui appartiennent à des boites adjacentes. On peut aussi créer une liste de contacts potentiels en agrandissant artificiellement le rayon des particules pour ne pas avoir à faire une recherche de contact à chaque pas de temps. Cette liste doit être renouvelée pour s'assurer qu'aucun contact n'est ignoré. L'utilisation de ces deux techniques permet de limiter le temps CPU nécessaire à la détection des contacts (quelques % du temps CPU total) ;

III. En DEM les particules interagissent les unes avec les autres via leurs contacts par l'intermédiaire de lois spécifiques comme l'élasticité, la plasticité, l'adhésion, la rupture du contact... Une fois les contacts détectés, les forces normales et tangentielles s'appliquant sur chaque contact sont calculées en fonction essentiellement de l'indentation entre les particules (forces normales) et de leur mouvement relatifs (forces tangentielles). Les ruptures de contact seront aussi gérées à cette étape. La complexité de l'expression des forces de contact qui seront utilisées ici rend cette étape particulièrement lourde. Elle correspond typiquement à plus de 50 % du temps CPU.

IV. La force totale exercée sur une particule donnée est calculée à partir de ces forces de contact:

$$F_{part} = \sum f_{contact} \qquad \text{Eq. 19}$$

Cette étape correspond typiquement à 25 % du temps CPU.

V. Le calcul des nouvelles positions des particules à l'instant *t* est déterminé à l'aide de la seconde loi de Newton. L'accélération des particules est calculée à partir des forces et masses des particules puis un algorithme de Verlet-vitesse (Levesque *et al.* 1969) est utilisé pour calculer la vitesse puis la nouvelle position des particules.

$$m\ddot{x}(t) = F_{part} \qquad \text{Eq. 20}$$

Cette étape correspond typiquement à 5 % du temps CPU.

Le code dp3D est parallélisé en utilisant la programmation OpenMP en mémoire partagée. Typiquement 4 à 8 threads sont utilisés pour une simulation.

La méthode de résolution numérique utilisée dans dp3D repose sur l'hypothèse que le système doit être proche de l'équilibre quasi-statique ($F_{part} \to 0$ pour toutes les particules). Dans les conditions quasi-statiques, les phénomènes liés à l'inertie du système sont négligeables et n'ont pas d'influence sur les résultats des simulations. À l'issue de cette étape, les particules sont dans une configuration d'équilibre mécanique, ou au moins très proche de cet équilibre. Pour s'assurer que l'équilibre quasi-statique est atteint, différents critères peuvent être utilisés. On peut calculer pour chaque particule le rapport :

$$f_{error} = \frac{\left|F_{part}\right|}{\max(|N_{contact}|)} \qquad \text{Eq. 21}$$

Où le maximum est pris sur l'ensemble des forces normales de contact qui s'appliquent sur la particule. Le rapport f_{error} devrait être inférieur à 0,001 pour assurer l'équilibre mécanique de chaque particule. Sur un empilement de plusieurs dizaines de milliers de particules, il existe toujours des particules dont le f_{error} est grand (typiquement celles avec un très petit nombre de contacts).

Une meilleure jauge de quasi-staticité est donnée par une mesure normalisée de l'énergie cinétique par particule :

$$\tilde{E}_{kin} = \frac{E_{kin}}{n \times \max(|N_{contact}| \times R)} \qquad \text{Eq. 22}$$

Où E_{kin} est l'énergie cinétique du système constitué de n particules et R est le rayon des particules, $\max(|N_{contact}| \times R)$ est le maximum du produit entre la force normale de contact et le rayon de la particule. Agnolin et al. (Agnolin *et al.* 2007) ont montré que $\tilde{E}_{kin}$ devait être inférieur à 10^{-8} pour considérer un équilibre quasi-statique. Nous utiliserons ce critère ou si le temps de calcul est trop long, un critère relaxé ($\tilde{E}_{kin} < 10^{-7}$).

Lors d'essais mécaniques, d'écrasement par exemple, la rupture de ponts solides dans la microstructure peut induire des variations de l'énergie cinétique dans le système. Pour assurer l'état d'équilibre, la vitesse de déformation est ainsi ajustée à chaque pas de temps pour maintenir un équilibre quasi-statique. Nous essaierons donc, lors des simulations, de respecter ce critère tout en gardant un temps de calcul raisonnable.

Lorsque des conditions quasi-statiques sont respectées, il est possible de renormaliser la masse des particules (Eq. 20) dans la seconde loi de Newton. Cette augmentation de la masse des particules permet d'augmenter le pas de temps qui est donné par :

$$\Delta t \propto \sqrt{\frac{m}{K_n}} \qquad \text{Eq. 23}$$

Où K_n est la rigidité normale du contact.

2.4. Description des lois de contact

La « brique de base » d'un code DEM est la loi de contact qui donne la relation entre la force et l'indentation. La littérature sur la problématique des contacts fournis ces lois analytiques, en particulier pour les particules sphériques. La loi de Hertz sur le contact élastique entre deux sphères (Hertz 1881) est la plus ancienne. Sa modification pour rendre compte des phénomènes d'adhésion a ouvert, grâce aux modèles dits DMT (Derjaguin *et al.* 1975) et JKR (Johnson *et al.* 1971), la voie à la simulation de poudres fines cohésives. Plus récemment, la plasticité et la viscoplasticité (Storakers *et al.* 1999, Mesarovic *et al.* 2000), le comportement élastique d'un pont solide entre deux particules (Jefferson *et al.* 2002) ou le frittage entre particules (Bouvard *et al.* 1996) ont aussi été abordés par des méthodes couplant développements analytiques et simulations numériques à l'échelle de la sphère.

Toutes ces lois analytiques issues de la littérature offrent un socle solide pour décrire des problèmes physiques à l'échelle du contact solide entre particules. Elles sont utilisées pour élargir le champ d'application de la DEM dans le domaine de la métallurgie des poudres.

Les microstructures initiales que nous aurons à simuler introduisent trois types de contacts :

- Les contacts liés à la synthèse et qui permettent la cohésion des microsphères expérimentales. Ces contacts existent par exemple entre grains pour former des agrégats ou entre agrégats pour former une microsphère. En simulation DEM, ces contacts sont représentés par un pont solide entre deux particules qui peut se rompre sous certaines conditions ;
- Les contacts entre deux particules initialement liées par un pont solide mais dont la liaison a cassé ;
- Les contacts entre deux particules qui n'appartiennent pas au même agrégat. Dans le cas d'essais de compression par exemple, ces contacts, inexistants au début de la simulation, apparaissent lorsque les particules se rapprochent. En simulation DEM, ces contacts seront modélisés comme des contacts de Hertz.

Ainsi, trois types de contact entre particules sont considérés dans les simulations discrètes de la compaction de poudres céramiques agrégées (Martin *et al.* 2006a). Le contact entre deux sphères non liées par un pont solide (contact de Hertz), le contact entre deux sphères liées par un pont solide et le contact entre deux sphères dont le pont solide a été cassé. Dans les trois configurations, l'action d'une sphère sur une autre est décrite par une force et un moment. La force et le moment sont décomposés en une composante normale (notée N pour la force et M_N pour le moment) et une composante tangentielle (notée T pour la force et M_T pour le moment) dans le référentiel local du contact.

Le détail des différentes lois de contact exposées ci-après et utilisées dans le code dp3D est donné dans les références : (Martin *et al.* 2006a, Pizette 2009, Balakrishnan *et al.* 2010, Liu *et al.* 2010, Jauffres *et al.* 2012b, Pizette *et al.* 2013).

2.4.1. Deux particules non liées par un pont solide

Dans le cas de deux particules sphériques en contact mais non liées par un pont solide, la loi de contact utilisée est la relation de Hertz qui relie l'indentation h entre les deux sphères et la force normale dans le cas d'une indentation élastique.

Afin de prendre en compte les phénomènes d'adhésion entre les particules induits par les forces de Van der Walls, une composante incorporant les termes attractifs est ajoutée à la relation de Hertz. Deux modèles sont implémentés dans le code dp3D pour tenir compte des phénomènes d'adhésion : le modèle DMT (Derjaguin *et al.* 1975) (Derjaguin, Muller, Toporov) et le modèle JKR (Johnson *et al.* 1971) (Jonhson, Kendall, Roberts). Le modèle DMT est adapté pour des particules submicroniques « dures » tandis que le modèle JKR est adapté dans le cas de particules plus grosses et « molles » (Greenwood 1997). Dans notre cas, les particules sont des céramiques et ont des tailles de l'ordre de la centaine de nanomètre à quelques micromètres, les phénomènes d'adhésion seront donc pris en compte en utilisant le modèle DMT.

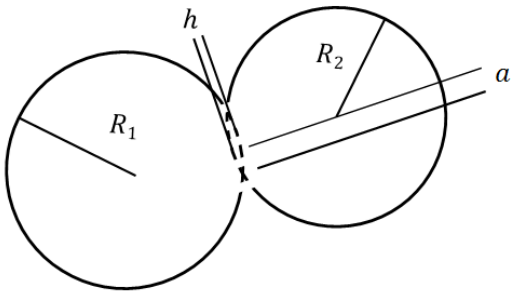


Figure 85 - Représentation de deux particules de rayons R_1 et R_2 en contact de Hertz.

Le rayon de contact a entre deux particules indentées est lié à leur indentation h et est donné dans le modèle DMT par :

$$a^2 = R^* h \qquad \text{Eq. 24}$$

Avec R^* le rayon équivalent des particules où R_1 et R_2 sont les rayons des particules :

$$R^* = \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \qquad \text{Eq. 25}$$

La force normale $N_{élast}$ s'écrit comme la somme d'un terme répulsif N_{Hertz} et d'un terme attractif N_{DMT} :

$$N_{élast} = N_{Hertz} + N_{DMT} = \frac{4}{3}\frac{E^* a^3}{R^*} - 2\pi w R^* \qquad \text{Eq. 26}$$

Où E^* est le module d'Young équivalent et est lié aux propriétés élastiques des particules, *i.e.* le module d'Young (E) et le coefficient de Poisson (ν) :

$$E^* = \left(\frac{1-\nu_1^2}{E_1} + \frac{1-\nu_2^2}{E_2}\right)^{-1} \qquad \text{Eq. 27}$$

Toutes les lois peuvent donc s'adaptées pour représenter des particules ayant des diamètres et des propriétés élastiques différentes en utilisant R^* et E^*. Dans la suite de ce travail, les particules seront monomodales et avec des propriétés élastiques identiques et ainsi $R^* = \frac{R}{2}$ et $E^* = \frac{E}{2(1-\nu^2)}$.

Ainsi l'Eq. 26 peut être simplifiée par :

$$N_{élast} = N_{Hertz} + N_{DMT} = \frac{4}{3}\frac{E}{(1-\nu^2)}\frac{a^3}{R} - \pi w R \qquad \text{Eq. 28}$$

Le travail d'adhésion, noté w, est relié à l'énergie de surface γ (J.m^{-2}) du matériau et peut être approximé par le travail nécessaire pour créer deux nouvelles surfaces si les autres contributions sont négligeables (dissipation plastique lors de l'ouverture en particulier). Le travail d'adhésion est donné par :

$$w = 2\gamma \qquad \text{Eq. 29}$$

La convention adoptée ici est qu'une force est positive en compression (et négative en traction).

La force tangentielle T est quant à elle donnée par une relation faisant intervenir le mouvement tangentiel relatif entre les deux particules. La force passe par deux états successifs dits « collant » et « glissant ». Lorsque le contact est « collant », la force tangentielle est décrite par un modèle de type Hertz-Mindlin dont la rigidité est donnée par le module de cisaillement des particules (G) :

$$T_{élast} = -Gau_T \qquad \text{Eq. 30}$$

Où u_T est le déplacement tangentiel relatif accumulé au contact et :

$$G = \frac{2E}{(2-\nu)(1+\nu)} \qquad \text{Eq. 31}$$

Lorsque le contact devient « glissant », la force tangentielle est décrite par une loi de Coulomb. La norme de la force tangentielle est limitée par μN_{Hertz} (la partie répulsive de la loi de contact normale (Balakrishnan *et al.* 2010)), via un coefficient de frottement μ qui correspond au frottement effectif des particules.

Ainsi,

$$T_{élast} = \min(\, Gau_T, \mu N_{Hertz}) \qquad \text{Eq. 32}$$

2.4.2. Contact entre deux particules liées par un pont solide

Deux particules sphériques de rayon R_1 et R_2 peuvent également être en contact et liées par un pont solide de rayon a_b (b pour bonds) et avec une indentation initiale entre les deux particules notée h_0 (Figure 86).

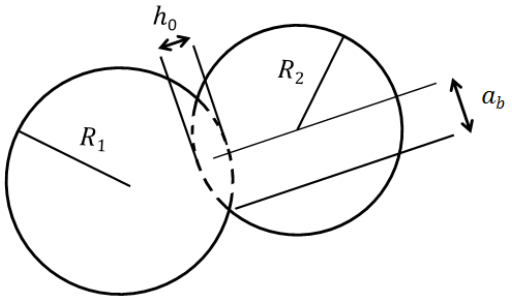


Figure 86 - Représentation de deux particules de rayons R_1 et R_2 en contact et liées par un pont solide.

Toutes les lois peuvent être décrites pour des particules ayant des diamètres et des propriétés élastiques différentes. Les expressions des forces et des moments sont ici données en considérant les mêmes diamètres et les mêmes propriétés élastiques pour toutes les particules.

Le rayon du pont solide a_b est lié à l'indentation entre les deux particules par la relation :

$$a_b^2 = 2Rh_0 \qquad \text{Eq. 33}$$

Dans ce cas-là, les forces normales (N_b) et tangentielles (T_b) sont décrites par une version simplifiée du modèle de Jefferson et al. (Jefferson *et al.* 2002). Dans le cas de deux particules ayant subi un déplacement dans la direction normale au contact u_N, la force normale est symétrique en compression ($u_N = h\text{-}h_0 > 0$) et en tension ($u_N < 0$) et s'écrit :

$$N_b = \frac{E}{(1-\nu^2)} f_N\left(\frac{a_b}{R}, \nu\right) a_b u_N \qquad \text{Eq. 34}$$

La force tangentielle quant à elle s'oppose au déplacement tangentiel u_T et s'exprime par :

$$T_b = -\frac{2E}{(2-\nu)(1+\nu)} f_T\left(\frac{a_b}{R}, \nu\right) a_b u_T \qquad \text{Eq. 35}$$

Les fonctions $f_N\left(\frac{a_b}{R}, \nu\right)$ et $f_T\left(\frac{a_b}{R}, \nu\right)$ correspondent à un facteur géométrique permettant de prendre en compte la dépendance non-linéaire de la rigidité à la taille du pont solide (a_b) pour des ponts de taille importante. Les expressions complètes de f_N et f_T sont données dans (Martin *et al.* 2006a). L'augmentation de rigidité liée à la présence de ponts solides voisins est négligée ici. Elle peut être prise en compte comme dans Jauffrès et al. (Jauffres *et al.* 2012b, Jauffres *et al.* 2012a). Dans le cas où l'interaction entre ponts solides voisins est négligée et pour une valeur $a_b/R = 0{,}2$ on a : $f_N\left(\frac{a_b}{R}, \nu\right) = 1{,}22$ *et* $f_T\left(\frac{a_b}{R}, \nu\right) = 1{,}04$.

Les ponts solides entre deux particules transmettent également des moments résistants, M_N et M_T, dans les directions normales et tangentielles du contact. M_N correspond au moment résistant en torsion et M_T au moment résistant en flexion comme montré Figure 87.

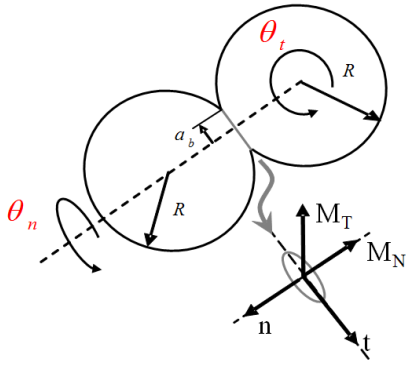


Figure 87 - Représentation des moments résistants entre deux particules.

Les équations permettant de décrire ces moments résistants ont été proposées par Potyondy et al. (Potyondy *et al.* 2004) et sont données par :

$$M_N = -\frac{ER^3}{(2-\nu)(1+\nu)} f_T\left(\frac{a_b}{R}, \nu\right)\theta^N \qquad \text{Eq. 36}$$

$$M_T = -\frac{ER^3}{4(1-\nu^2)} f_N\left(\frac{a_b}{R}, \nu\right)\theta^T \qquad \text{Eq. 37}$$

Avec θ^N et θ^T correspondant aux rotations relatives accumulées portées respectivement par les directions normale et tangentielle au contact.

2.4.3. Deux particules initialement liées et dont le pont solide a été cassé

Il est intéressant de considérer le cas où le pont solide entre deux particules a rompu. En effet dans le cas de compression, les particules initialement liées mais dont la liaison a cassé peuvent très vraisemblablement se retrouver de nouveau en contact. Dans ce cas, un modèle présenté par Martin et al. (Martin *et al.* 2006a) permet de rendre compte très approximativement de l'histoire du contact entre deux particules initialement liées moyennant les hypothèses suivantes :

- Lorsque la distance entre les deux centres des sphères est identique à la distance initiale dans la configuration avant la rupture du pont solide alors les deux particules entrent de nouveau en contact ;
- La raideur normale du pont en compression est la même que la raideur du pont solide avant rupture ;
- Lorsque le contact est sollicité en traction, le terme adhésif de la loi DMT (N_{DMT}) est ajouté pour modéliser l'adhésion au niveau du contact ;
- La force tangentielle est décrite de la même manière que dans le cas d'un contact entre deux particules non liées par un pont solide, par la loi d'Hertz-Mindlin ;
- Le contact ne transmet plus de moment en torsion $M_N = 0$;
- Le moment de flexion est le même que celui avant la rupture du pont (Eq. 37).

2.4.4. Description du modèle de rupture

Comme évoqué à la section précédente, nous prenons en compte la possibilité d'un pont solide rompu entre deux particules. Pour ce faire le code est enrichi de critères de rupture qui déterminent une valeur seuil au-delà de laquelle la liaison entre deux particules se rompt. La rupture d'une liaison entre deux particules peut intervenir soit en traction soit en cisaillement (Figure 88) suivant que la valeur de la contrainte normale (σ_N) ou de la contrainte tangentielle (σ_T) s'appliquant sur le pont solide devient supérieure à la valeur critique(σ_b).

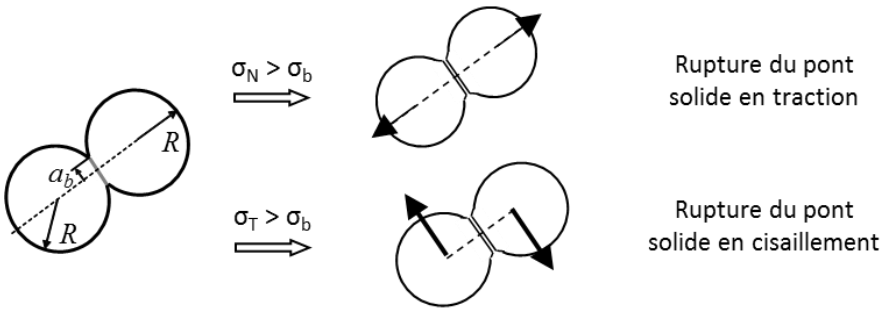


Figure 88 - Description du mode de rupture d'un pont solide en traction et en cisaillement.

Deux modèles implémentés dans le code dp3D permettent de décrire la valeur de la contrainte à rupture d'un pont solide :

Le premier modèle consiste à considérer le pont solide comme une poutre cylindrique de rayon a_b et dont la longueur est bornée par les deux centres des particules (Potyondy *et al.* 2004). La poutre ainsi modélisée peut subir des efforts de traction, de cisaillement mais aussi de flexion (moment M_T) ou de torsion (M_N). La contrainte maximale en traction qui s'applique sur la périphérie de la poutre s'écrit :

$$\sigma_N = \frac{N_b}{\pi a_b^2} - \frac{4|M_T|}{\pi a_b^3} \qquad \text{Eq. 38}$$

Tandis que la contrainte maximale en cisaillement est donnée par :

$$\sigma_T = \frac{|T_b|}{\pi a_b^2} + \frac{2|M_N|}{\pi a_b^3} \qquad \text{Eq. 39}$$

Dans ce modèle, le critère de rupture s'écrit directement en considérant une valeur de contrainte à rupture (notée σ_b). Cette contrainte à rupture est supposée identique quel que soit le mode de rupture (traction ou cisaillement). Le critère s'écrit donc :

$$\frac{N_b}{\pi a_b^2} - \frac{4|M_T|}{\pi a_b^3} \geq \sigma_b \quad \text{ou} \quad \frac{|T_b|}{\pi a_b^2} + \frac{2|M_N|}{\pi a_b^3} \geq \sigma_b \qquad \text{Eq. 40}$$

Ce modèle a été utilisé par exemple par Balakrishnan et al. (Balakrishnan *et al.* 2010) pour décrire la rupture entre deux particules et est utilisé lorsque la configuration locale du contact est mal connue.

Le deuxième modèle revient à considérer l'intersection entre les deux particules comme un fond de fissure qui concentre les contraintes (Jauffres *et al.* 2012b). L'application de la mécanique linéaire élastique de la rupture au fond de fissure permet d'écrire en mode I (traction) et en mode II (cisaillement) les conditions qui mènent à la rupture en fonction de l'énergie de rupture du matériau constitutif des deux particules, Γ :

$$\frac{-N_b}{\pi a_b^2} \geq 2\sqrt{\frac{\Gamma}{\pi a_b}\frac{E}{1-\nu^2}f_N} \qquad \text{Eq. 41}$$

$$\frac{|T_b|}{\pi a_b^2} \geq 2\sqrt{\frac{2}{\pi}}\sqrt{\frac{\Gamma}{\pi a_b}\frac{2E}{(2-\nu)(1+\nu)}f_T} \qquad \text{Eq. 42}$$

Γ est approximée comme étant égale à deux fois l'énergie de surface. L'approximation de Γ par 2γ consiste à supposer que le seul mécanisme nécessaire à la rupture d'un pont solide est la création de deux surfaces libres, et à négliger le terme de dissipation plastique, ce qui semble raisonnable dans le cas de céramiques.

Les Eq. 41 et Eq. 42 montrent que le critère à rupture ne peut être satisfait lorsque le rayon du pont solide, a_b, tend vers zéro. Pour s'assurer que la contrainte à rupture n'atteint pas des valeurs irréalistes ($a_b \to 0$), une contrainte limite, donnée par la valeur théorique de la contrainte nécessaire à la séparation de deux atomes, est adoptée. Une valeur limite égale à $E/30$ en bon accord avec les valeurs mesurées dans le cas de matériaux submicroniques (Lawn 2004) est implémentée. Le critère de rupture s'écrit donc :

$$\frac{-N_b}{\pi a_b^2} \geq \min\left(2\sqrt{\frac{\Gamma}{\pi a_b}\frac{E}{1-\nu^2}f_N}, \frac{E}{30}\right) \qquad \text{Eq. 43}$$

$$\frac{|T_b|}{\pi a_b^2} \geq \min\left(2\sqrt{\frac{2}{\pi}}\sqrt{\frac{\Gamma}{\pi a_b}\frac{2E}{(2-\nu)(1+\nu)}f_T}, \frac{E}{30}\right) \qquad \text{Eq. 44}$$

2.5. Objectifs de la simulation

L'objectif de la simulation par la méthode des éléments discrets consiste à comprendre le comportement mécanique des microsphères lors de tests d'écrasement puis lors de leur compaction en matrice. La description multi-échelle observée dans le cas des microsphères peut être représentée à l'aide des simulations discrètes où le caractère particulaire des matériaux est bien décrit.

Le schéma complet de l'approche effectuée au cours de ce doctorat en simulation DEM est présenté Figure 89.

Dans un premier temps, la plus petite échelle est étudiée dans ce chapitre. Dans ce cas, le comportement de deux agrégats en contact et soumis à diverses sollicitations mécaniques a été simulé. Pour ce faire, deux demi-agrégats sont représentés comme un assemblage de particules élémentaires sphériques correspondant aux grains. Chaque demi-agrégat (ou agglomérat dur) est composé d'environ 40 000 grains qui sont représentées par des sphères (couleur orangée, Figure 89). Ces particules denses (grains) d'environ 80 nm sont considérés comme insécables. Ils représentent l'entité la plus fine modélisée dans les simulations.

L'étape naturelle suivante serait de représenter directement les microsphères comme un assemblage d'agrégats, eux-mêmes formés par les grains. Une simulation d'écrasement d'une microsphère représentée à l'échelle des grains met en jeu au moins 80 000 agrégats x 80 000 grains = 6,4 milliards de particules. La simulation de l'écrasement d'une microsphère contenant quelques dizaines de milliers de particules dure entre quelques heures et quelques jours suivant la déformation finale atteinte. L'écrasement d'une microsphère avec un million de particules peut durer jusqu'à 1 mois. Il est donc clair que la simulation totale (simulation de l'écrasement de la microsphère complète avec plusieurs milliards de grains) n'est pas possible à réaliser actuellement. Ce constat impose donc une stratégie différente basée sur une approche multi-échelle.

Après les études qui seront développées à partir de la section 3 de ce chapitre, la microsphère expérimentale est représentée par la suite comme un assemblage poreux de particules élémentaires sphériques représentant les agrégats en interactions les uns avec les autres à travers les ponts solides. Les agrégats sont alors représentés par des sphères incassables (couleur verte sur la Figure 89).

Une fois l'écrasement d'une microsphère étudiée en DEM (cf. Chapitre 4), la pastille de combustible obtenue après pressage en matrice est représentée à l'aide un Volume Élémentaire Représentatif de 6 ou 20 microsphères avec des conditions périodiques suivant toutes les directions de la boite de simulation (cf. Chapitre 5).

Les différentes lois de contact et les critères de rupture utilisés à chaque étape sont récapitulés au Tableau 30.

L'objectif des simulations est donc différent pour chaque échelle étudiée :

- Chapitre 3 : Dans le cas de simulations sur le comportement de **deux agrégats** en contact, l'objectif est de comprendre le comportement des agrégats et de leurs liaisons lors de sollicitations mécaniques comme des essais de traction, de cisaillement ou de compression, mais également de déterminer l'ordre de grandeur du module d'Young et celui des contraintes à rupture pour les

agrégats. Ces simulations n'utiliseront que des données matériaux issues de la littérature. **Aucune étape d'ajustement des paramètres d'entrée** n'est entreprise à cette échelle.

- Chapitre 4 : Dans le cas de simulations à l'échelle supérieure, considérant les agrégats comme des particules élémentaires, l'objectif sera de démontrer que **les simulations sont capables de décrire qualitativement et quantitativement les essais d'écrasement** qui caractérisent les microsphères. Ceci permettra de préconiser une méthode qui sera un compromis entre une modélisation réaliste des précurseurs et des temps de calcul raisonnables. Cette étape nécessitera **l'ajustement des paramètres matériau** qui caractérisent les agrégats poreux et qui sont indisponibles dans la littérature. Elle devrait permettre de comprendre l'influence des conditions de synthèse sur le comportement d'une seule microsphère.
- Chapitre 5 : À partir des paramètres ajustés à l'étape précédente, il s'agira d'étudier dans quelle mesure la DEM est capable de **prédire quantitativement la mise en forme par compaction des précurseurs**. Elle devra aussi enrichir notre compréhension sur les différentes étapes de la compaction des microsphères.

In fine, l'objectif des simulations sera de prédire qualitativement et quantitativement le comportement de précurseurs en compaction pour aider à l'optimisation des conditions de leur synthèse tout en limitant au maximum la manipulation de matière radioactive.

La première étape de la simulation développée dans la section suivante va donc être de comprendre le comportement de deux agrégats en contact. Le comportement mécanique lors de tests d'écrasement d'une microsphère unique et de pressage de plusieurs microsphères dans un Volume Élémentaire Représentatif sera étudié respectivement dans les Chapitre 4 et Chapitre 5.

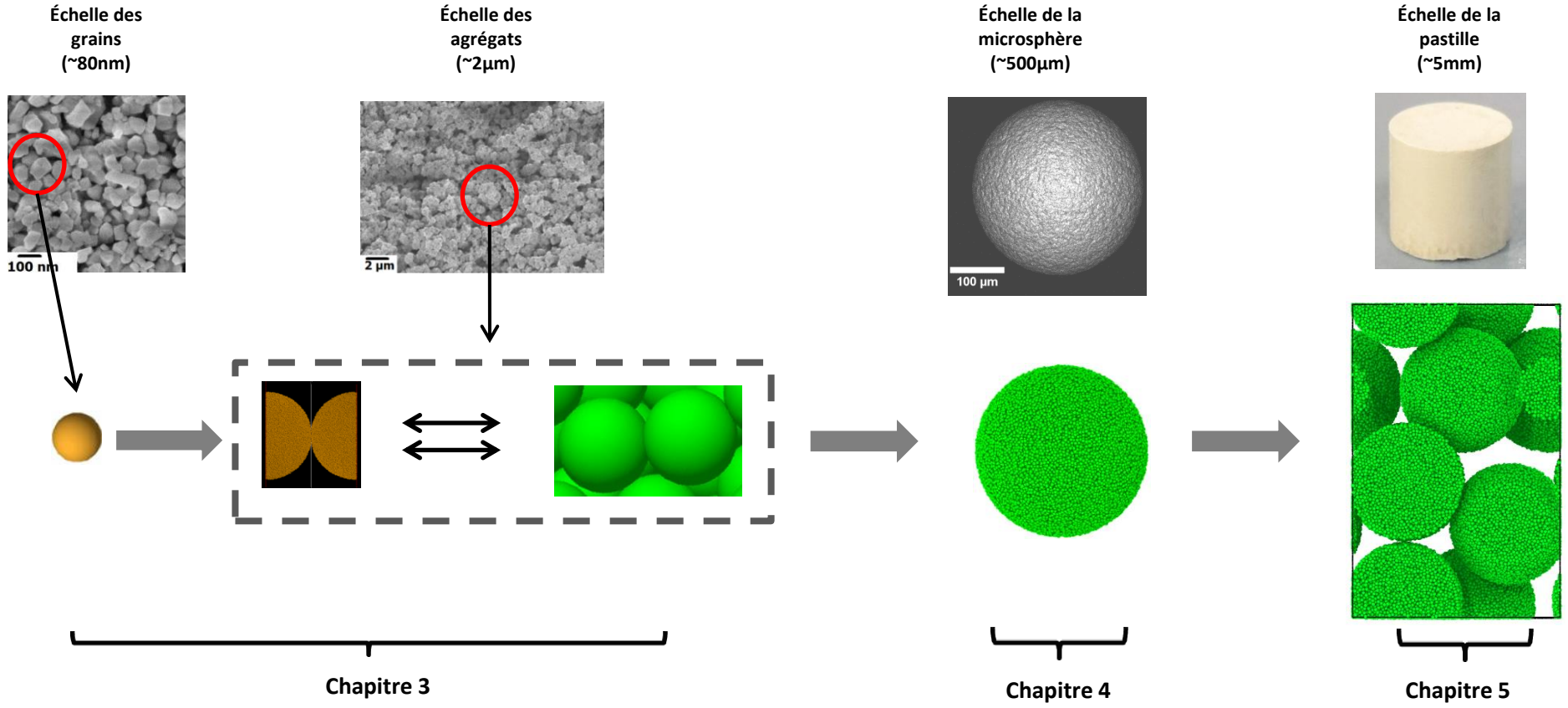


Figure 89 - Approche multi-échelle réalisée dans le cadre de ce travail de thèse. Le Chapitre 3 est consacré au comportement mécanique de deux demi-agrégats en contact, le Chapitre 4 au comportement mécanique d'une microsphère et le Chapitre 5 au comportement mécanique de plusieurs microsphères.

Tableau 30 - Récapitulatif des expressions des principales forces de contact (négatives en traction) et des critères de rupture utilisés dans les différents chapitres.

	Chapitre 3	**Chapitres 4 et 5**
Contact de Hertz	***Forces :*** $N_{élast} = \frac{4}{3}\frac{E}{(1-\nu^2)}\frac{a^3}{R} - \mathbf{2}\pi\gamma R$ $T = \min(\ Gau_T, \mu N_{Hertz})$ ***Critère de rupture :*** $a = 0$	***Forces :*** $N_{élast} = \frac{4}{3}\frac{E_{ag}}{(1-{\nu_{ag}}^2)}\frac{a^3}{R}$ $T = \min(\ G_{ag}au_T, \mu N_{Hertz})$ ***Critère de rupture :*** $a = 0$
Pont solide entre deux particules	***Forces :*** $N_b = \frac{E}{(1-\nu^2)} f_N x_b u_N$ $T_b = -\frac{2E}{(2-\nu)(1+\nu)} f_T x_b u_T$ ***Critères de rupture :*** $\frac{-N_b}{\pi x_b^2} \geq \min\left(2\sqrt{\frac{\Gamma}{\pi x_b}\frac{E}{1-\nu^2}f_N}, \frac{E}{30}\right)$ ou $\frac{\lvert T_b\rvert}{\pi x_b^2} \geq \min\left(2\sqrt{\frac{2}{\pi}}\sqrt{\frac{\Gamma}{\pi x_b}\frac{2E}{(2-\nu)(1+\nu)}f_T}, \frac{E}{30}\right)$	***Forces :*** $N_b = \frac{E_{ag}}{\left(1-{\nu_{ag}}^2\right)} f_N a_b u_N$ $T_b = -\frac{2E_{ag}}{(2-\nu_{ag})(1+\nu_{ag})} f_T a_b u_T$ ***Critères de rupture :*** $-\frac{N_b}{\pi a_b^2} + \frac{4\lvert M_T\rvert}{\pi a_b^3} \geq \sigma_b$ ou $\frac{\lvert T_b\rvert}{\pi a_b^2} + \frac{2\lvert M_N\rvert}{\pi a_b^3} \geq \sigma_b$
Pont solide rompu entre deux particules	***Forces :*** $N_b = \frac{E}{(1-\nu^2)} f_N x_b u_N > 0$ (compression uniquement) $T_b = \min(\ Gau_T, \mu N_b)$	***Forces :*** $N_b = \frac{E_{ag}}{(1-{\nu_{ag}}^2)} f_N a_b u_N > 0$ (compression uniquement) $T_b = \min(\ G_{ag}au_T, \mu N_b)$
Paramètres matériau	$E =$ module d'Young du grain dense ν= coefficient de Poisson du grain dense γ =énergie de surface du grain dense	$E_{ag} =$ module d'Young de l'agrégat poreux ν_{ag}= coefficient de Poisson de l'agrégat poreux σ_b= contrainte à rupture du pont solide entre 2 agrégats
Paramètres géométriques	$a =$ rayon de contact de Hertz entre deux grains $x_b =$ rayon du pont solide entre deux grains	$a =$ rayon de contact de Hertz entre deux agrégats poreux $a_b =$ rayon du pont solide entre deux agrégats poreux

3. Préparation numérique d'un empilement compact

La création d'un empilement numérique de sphères est un procédé multi-étapes avec initialement un gaz de particules (Figure 90a) puis finalement un empilement compact (Figure 90b).

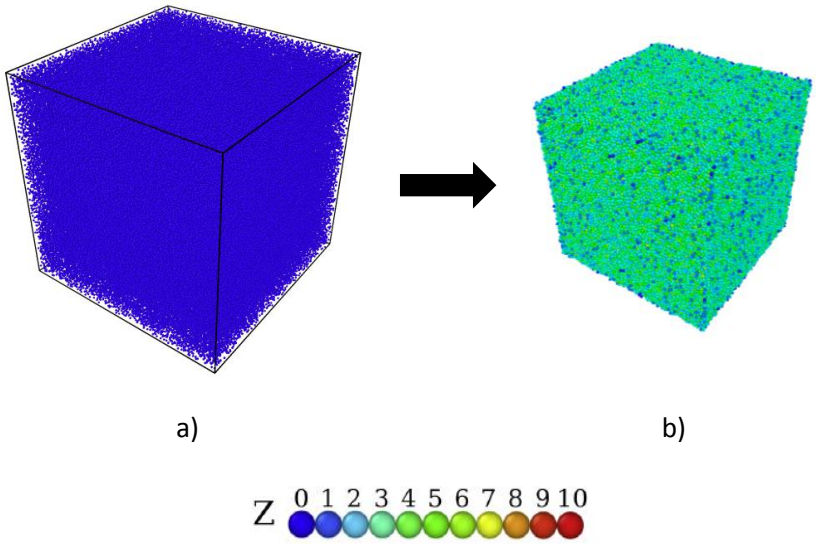


Figure 90 - Étapes permettant d'obtenir un empilement de sphères. Z représentant le nombre de coordination des sphères.

Dans un premier temps les particules sont insérées dans une boîte de simulation de manière aléatoire pour former un gaz de particules (Figure 90a). Il est possible de créer un empilement monomodal ou multimodal. Dans un gaz de particules, aucune sphère n'a de contact avec une autre sphère, le nombre de coordination pour toutes les sphères est de 0. La seconde étape consiste à diminuer progressivement la taille de la boite (de manière isotrope) en s'assurant que la pression dans la boite reste extrêmement faible. Typiquement une pression de l'ordre de 10^{-6} E, où E est le module d'Young des particules est utilisée. La vitesse de densification $\dot{\Gamma}$ imposée à la boite est donnée par un simple contrôleur proportionnel (Martin *et al.* 2008) :

$$\dot{\Gamma} = \dot{\Gamma_0} \frac{P_c - P}{P_c} \qquad \text{Eq. 45}$$

Avec P_c la pression de contrôle (P_c = 10^{-6} MPa), P est la pression mesurée, et $\dot{\Gamma_0}$ est la vitesse de densification initiale ($\dot{\Gamma_0}$= 10^{-4} s^{-1}). Ce schéma, introduit par Thornton (Thornton 2000) permet d'atteindre par exemple le Random Close Pack (densité = 0,637) (Mason 1968, Torquato *et al.* 2000) lorsque toutes les particules sont de même taille et que le frottement est nul. Lorsqu'on atteint la densité voulue ou bien que la vitesse $\dot{\Gamma}$ tend vers zéro, on obtient un échantillon équivalent à celui obtenu expérimentalement après avoir versé la poudre dans la matrice et après un très léger tassement : c'est l'état dit de l'empilement tassé en métallurgie des poudres. Lors de cette étape, tous les contacts sont élastiques et de petite taille si le module d'Young est suffisamment élevé (> 1GPa).

Un frittage numérique est finalement réalisé pour créer des ponts solides entre les particules en contact et atteindre la densité finale souhaitée. Le rayon du pont solide est déterminé à cette étape. Ce frittage numérique consiste simplement à rapprocher les particules de manière homothétique et est une approximation par rapport à un frittage plus réaliste qui peut être réalisé en DEM en prenant en compte le réarrangement des particules (Martin *et al.* 2009a).

4. Préparation numérique de deux demi-agrégats en contact

La Figure 91 illustre l'approche adoptée pour représenter les agrégats (cercles blancs) constitués de grains. Cette représentation est une approximation grossière de la réalité mais sera suffisante pour obtenir les paramètres souhaités. Les agrégats sont donc des assemblages poreux sphériques ayant des diamètres d'environ 2 µm et constitués de grains denses de diamètre 80-100 nm.

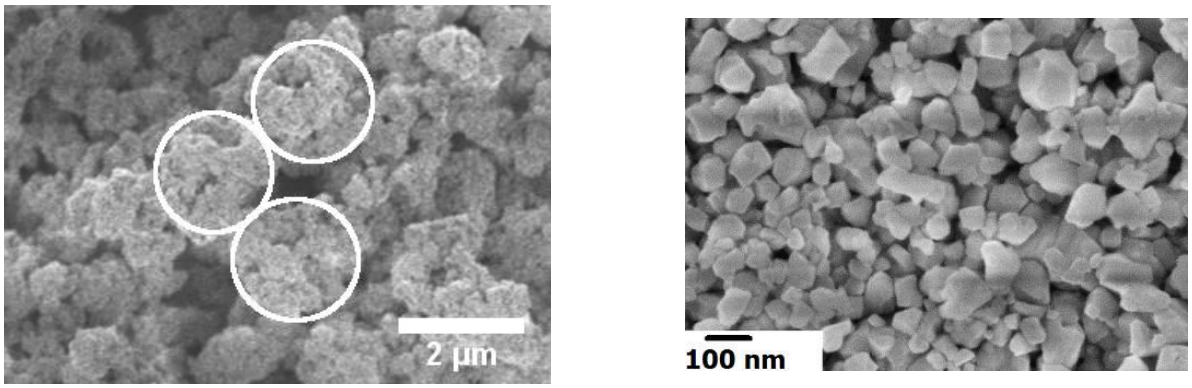


Figure 91 - Observations MEB de la microstructure d'une microsphère de CeO_2 calcinée à 800°C, visualisation des grains (Remy 2013).

Les agrégats sont construits par le processus décrit en Figure 90. Un gaz de particules représentant les grains est créé avec des diamètres égaux à 80 nm pour se rapprocher au plus près des observations microscopiques. Le gaz de particule est ensuite compressé pour mettre en contact les grains les uns avec les autres. Le pressage est réalisé pour atteindre un empilement proche de l'empilement compact, c'est-à-dire avec une densité proche de 0,63. Enfin, un frittage numérique permet d'indenter les sphères les unes avec les autres pour obtenir le rayon du pont solide souhaité. Le rayon du pont solide entre deux grains sera noté ici x_b (cf. Tableau 30).

À l'issu de cette étape, on a une microstructure dont les propriétés sont résumées dans le Tableau 31 :

Tableau 31 - Propriétés d'un empilement compact de grains.

x_b/R	Z_b	$\rho_{empilement}$
0,2	6,35	0,64

Avec x_b/R le rayon normalisé du pont solide, pris égal à 0,2 dans un premier temps, Z_b le nombre de contact moyen par particules. La densité d'empilement est égale à 0,64.

Dans l'assemblage créé, une sphère de diamètre 2 µm est extraite pour représenter un agrégat. Une fois un agrégat créé, deux agrégats identiques sont positionnés côte à côte sans contact entre eux. Les deux agrégats sont coupés en deux verticalement (formant ainsi deux demi-agrégats) et fixés à des plans mobiles pouvant se déplacer horizontalement ou verticalement. La contrainte à rupture des ponts solides entre les grains et les plans mobiles est suffisamment élevée pour interdire toute rupture. Les deux demi-agrégats sont ensuite rapprochés en interdisant la rupture des liaisons entre grains pour les mettre en contact et obtenir le rayon de contact entre demi-agrégats souhaité. Les deux demi-agrégats sont donc des assemblages poreux de grains liés entre eux par des ponts solides dont le rayon sera contrôlé par le processus de frittage.

Une représentation schématique des deux demi-agrégats en contact est donnée Figure 92. Les particules de couleur orange représentent les grains et les agrégats sont des assemblages poreux de grains liés entre eux par des ponts solides représentés par les traits de couleur bleue. Le contact entre les deux demi-agrégats est représenté par des pointillés rouges et correspond à un disque de rayon égal à a_b. Le demi-agrégat de gauche et le demi-agrégat de droite sont liés entre eux par des ponts solides entre les grains constitutifs des agrégats de gauche et de droite au niveau de leur interface. Les propriétés élastiques des grains sont les mêmes quel que soit le demi-agrégat considéré et deux directions sont distinguées par rapport à la liaison entre les deux demi-agrégats (pointillés rouges) : la direction normale ($\vec{n}$) et la direction tangentielle ($\vec{t}$).

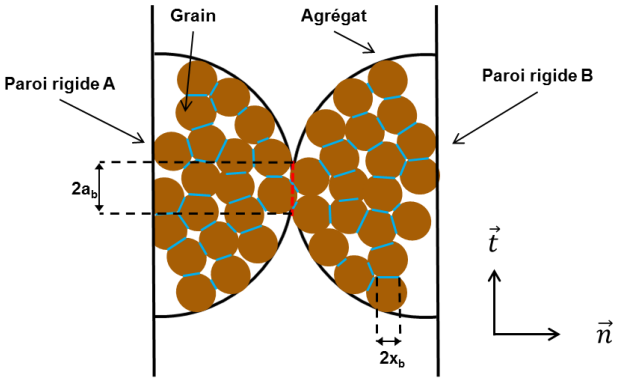


Figure 92 - Représentation schématique de deux demi-agrégats en contact. On distingue les ponts solides entre les grains (schématisés par les traits bleus) et le pont solide entre les deux agrégats (schématisé par les tirets rouges).

Dans un premier temps le rayon de contact entre les deux demi-agrégats est pris égal à 0,2 fois le rayon d'un agrégat pour se rapprocher très grossièrement de ce qui est observé sur les clichés MEB (Figure 91) où les cercles blancs identifient des agrégats. Cette représentation très approximative des agrégats en contact a pour but de déterminer des ordres de grandeurs en termes de module d'Young d'un agrégat et de contrainte à rupture d'un pont solide entre deux agrégats. Une description plus réaliste des agrégats serait plus coûteuse en temps de calcul et n'est pas nécessaire pour les résultats attendus.

5. Comportement mécanique de deux demi-agrégats sous différentes sollicitations

Comme expliqué dans la section 2.5, le comportement mécanique des microsphères va être étudié dans le cas d'une microsphère unique et dans le cas d'un lot de microsphères respectivement au Chapitre 4 et au Chapitre 5. Dans ces chapitres la microsphère sera représentée comme un assemblage poreux d'agrégats incassables (particules élémentaires) et la rupture d'un pont solide liant deux agrégats sera possible dans la modélisation soit en traction soit en cisaillement (section 2.4.4 de ce chapitre). Les sections suivantes vont donc s'intéresser au comportement de deux demi-agrégats en contact sous différentes sollicitations mécaniques, traction, cisaillement et compression.

5.1. Essai de traction sur deux demi-agrégats en contact

5.1.1. Principe

Les deux demi-agrégats sont liés de part et d'autre à des parois mobiles. Dans le cas d'un essai de traction, les deux parois se déplacent dans la direction normale $\vec{n}$ au contact (Figure 93). La vitesse de déformation des deux parois est suffisamment lente pour assurer un équilibre quasi-statique (Eq. 22), elle est fixée à

5.10^{-6} s^{-1}. La résultante des forces de contact au niveau des parois est sommée et permet d'obtenir la force totale sur les parois.

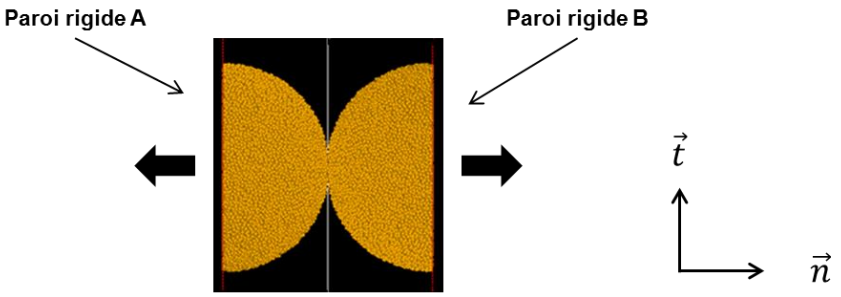


Figure 93 - Simulation d'un essai de traction.

Les propriétés élastiques utilisées dans les essais à l'échelle des agrégats sont issues de la littérature. Ainsi dans le cas de l'oxyde de cérium, la valeur du module d'Young est prise égale à 250 GPa (Kanchana *et al.* 2006). D'autres études ont évalué le module d'Young du CeO_2 égal à 187 GPa (Martienssen *et al.* 2006) et celui de Gd_2O_3 à 124 GPa (Martienssen *et al.* 2006). Pour la suite des études, la valeur de E = 250 GPa est prise, les résultats qui seront exposés ci-après varient linéairement avec le module d'Young et peuvent donc être extrapolés d'un module d'Young à un autre. Le coefficient de Poisson intervient aussi (même s'il a peu d'influence), il est pris égal à 0,3 (Le Neindre 1991). L'énergie de surface est prise égale à 1 $J.m^{-2}$ (Nikolopoulos *et al.* 1994, Hao *et al.* 2005, Skomurski *et al.* 2006, Balakrishnan *et al.* 2010), une valeur typique dans le cas des céramiques ioniques et covalentes.

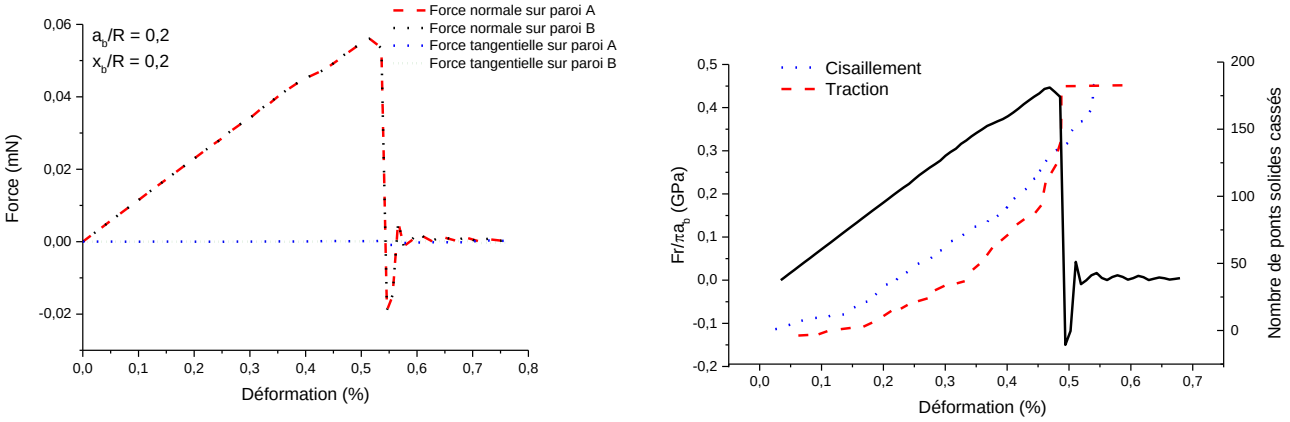
Les paramètres d'entrée utilisés (Tableau 30) sont donc :

- $E = 250$ GPa ;
- $\nu = 0{,}3$;
- $\gamma = 1\ \mathrm{J.m^{-2}}$.

Ces propriétés seront également utilisées dans les sections 5.2 et 5.3.

Une courbe typique d'essai de traction est présentée Figure 94a. Les résultats sont symétriques suivant les parois A et B avec des forces de traction de signes opposés sur les deux parois.

Pour ces deux courbes, dans un premier temps la force normale augmente jusqu'à une valeur maximale ($F_{\max traction}$) avant la rupture fragile de l'ordre de 0,05 mN (ou 5.10^{-5} N). Cette rupture correspond à la rupture des ponts solides entre les grains situés au niveau de l'interface des deux demi-agrégats. Les valeurs négatives de la force indiquent un passage des contacts des parois en compression. Cela est lié à la conversion de l'énergie élastique stockée en énergie cinétique juste après la rupture brutale de l'interface. Même en prenant des précautions sur la vitesse de déplacement des parois (Eq. 22) et en la diminuant à l'approche de la rupture, il n'est pas possible d'assurer strictement l'équilibre quasi statique après la rupture. Dans le cas d'un essai de traction, seule une composante normale est observée au cours de l'essai. La force résultante suivant la direction tangentielle au contact entre les deux demi-agrégats est négligeable. La Figure 94b montre l'évolution des ruptures de ponts solides en traction ou en cisaillement. On observe que les deux modes de rupture contribuent de manière équivalente à l'endommagement de l'interface avant sa rupture brutale. La rupture brutale de l'interface coïncide avec une recrudescence brutale des ruptures en traction.



a) b)

Figure 94 - a) Courbe d'essai de traction sur deux demi-agrégats avec $a_b/R=0,2$ et $x_b/R=0,2$. b) Nombre de pont solides cassés au cours d'un essai de traction.

Après la rupture, on a bien comme montré en Figure 95, deux agrégats séparés. Les couleurs différentes indiquent deux classes d'équivalence différentes si l'on considère les ponts solides entre particules comme relation d'équivalence.

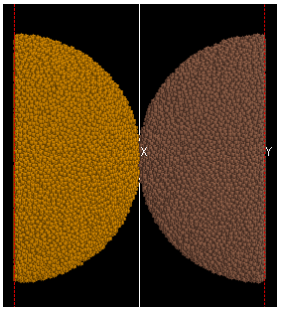


Figure 95 - Classes d'équivalence après un essai de traction sur deux demi-agrégats avec $a_b/R=0,2$ et $x_b/R=0,2$.

Les simulations discrètes qui seront développés dans les Chapitres 4 et 5 nécessitent certains paramètres d'entrée comme la contrainte à rupture entre deux agrégats (noté σ_b) et le module d'Young des agrégats (noté E_{ag}) (cf. Tableau 30). Il est intéressant d'estimer ces paramètres grâce à ces simulations à l'échelle de l'agrégat.

Lors d'un essai de traction sur deux demi-agrégats en contact, seule la composante normale des contraintes est présente et est donnée par l'Eq. 38. En négligeant le moment résistif de flexion, il est donc possible d'écrire simplement la contrainte normale s'appliquant sur une liaison entre deux agrégats comme :

$$\sigma_N = \frac{N_b}{\pi a_b^2} \qquad \text{Eq. 46}$$

Avec

$$N_b = \frac{E_{ag}}{(1-{\nu_{ag}}^2)} f_N a_b u_N \qquad \text{Eq. 47}$$

À la rupture de liaison entre deux agrégats, $\sigma_N = \sigma_b$, et N_b la force normale appliquée au niveau de la liaison entre deux agrégats correspond à la force maximale avant rupture (Figure 94), $F_{\max traction}$, dans le cas d'un essai de traction entre deux demi-agrégats. Ainsi à partir de ces hypothèses il est possible d'estimer la valeur du module d'Young d'un agrégat mais également celle du critère de rupture σ_b :

$$E_{ag} = \frac{1 - {\nu_{ag}}^2}{f_N a_b u_N} F_{\max traction} \qquad \text{Eq. 48}$$

De même σ_N correspond à la contrainte à rupture en traction et peut être assimilé au critère de rupture σ_b pour la rupture du pont solide entre deux agrégats. Ainsi :

$$\sigma_N = \sigma_b = \frac{F_{\max traction}}{\pi a_b^2} \qquad \text{Eq. 49}$$

Dans le cas d'un essai de traction avec $a_b/R \approx 0{,}2$ et $x_b/R = 0{,}2$ le module d'Young calculé à l'aide de l'Eq. 48 est égal à 23 GPa. La contrainte à rupture nécessaire pour casser la liaison macroscopique entre deux agrégats (Eq. 49) est quant à elle égale 0,52 GPa. L'essai de traction sur les deux demi-agrégats est un essai naturel pour obtenir la contrainte à rupture de l'interface (σ_b). C'est cependant une méthode très indirecte pour obtenir le module élastique de l'agrégat (E_{ag}).

Une autre méthode pour obtenir un ordre de grandeur du module d'Young des agrégats est d'utiliser des simulations discrètes sur une boite périodique cubique. Pour un agrégat de densité D dont toutes les particules sont de même taille et dont la taille relative des contacts est x_b/R, il est en effet possible d'obtenir les propriétés élastiques en imposant une petite déformation. De telles simulations ont été menées et analysées par Kumar *et al.* (Kumar *et al.* 2016). La préparation de la densification de l'échantillon joue un rôle important. Nous utilisons les résultats de cet article dans le cas d'un empilement proche du Random Close Packing (Mason 1968) (D=0,63, et environ 6 contacts par particule) et définis comme 'jammed'. Le module d'Young E_{ag} d'un tel empilement suit une loi relativement simple qui est ajustée à partir des simulations DEM :

$$E_{ag} = Z_b D \Sigma_N \frac{1}{2\pi} \frac{a_1 + a_2 \alpha}{4 + a_3 \alpha} \qquad \text{Eq. 50}$$

Où Z_b est le nombre de pont solide par particule, Σ_N est la rigidité normale du pont solide normalisée par le rayon des particules (Σ_N a les unités d'une contrainte), α est le rapport des rigidités tangentielle et normale et les coefficients a_i sont ajustés et donnés par le Tableau 32. La rigidité Σ_N est donnée par :

$$\Sigma_N = \frac{N_b}{R u_N} = \frac{E}{(1 - \nu^2)} f_N \left(\frac{a_b}{R}, \nu\right) \frac{x_b}{R} \qquad \text{Eq. 51}$$

Où E est le module d'Young des grains denses constituant l'agrégat.

$$\alpha = \frac{T_b/u_T}{N_b/u_N} = \frac{2(1 - \nu^2)}{(2 - \nu)(1 + \nu)} \frac{f_T}{f_N} \qquad \text{Eq. 52}$$

Pour ν=0,3 et $\frac{a_b}{R} \approx 0{,}2$, on a $\alpha = 0{,}7$.

Pour $E = 250$ GPa (CeO_2 (Kanchana *et al.* 2006)), on obtient ainsi $E_{ag} = 25$ GPa et qui varie en fonction de x_b/R. Cette valeur est en bon accord avec la valeur de 23 GPa obtenue via l'essai de traction entre les deux agrégats.

Tableau 32 Valeurs des paramètres a_i pour un empilement « jammed » (Kumar *et al.* 2016).

a_1	a_2	a_3
1,09	6,72	5,12

Il est important de ne pas oublier que certaines hypothèses ont été nécessaires comme par exemple de ne pas prendre en compte de moment résistif pour le calcul de la contrainte normale. Les valeurs ainsi obtenues sont des ordres de grandeur qui seront comparées avec les valeurs obtenues à l'échelle supérieure et qui seront ajustées aux essais d'écrasement d'une microsphère.

Il est aussi intéressant d'étudier l'influence que peuvent avoir les paramètres a_b/R et x_b/R sur les valeurs du module d'Young des agrégats et de la contrainte à rupture de l'interface entre deux agrégats.

5.1.2. Influence de la taille de l'interface entre deux agrégats

Dans la section précédente, un exemple d'essai de traction a été détaillé pour une taille d'interface entre agrégats de $a_b/R \approx 0{,}2$. Dans cette section, plusieurs tailles d'interface entre 0,11 et 0,27 ont été étudiées. Différentes microstructures ont donc été créées. Les deux demi-agrégats en contact sont comprimés pour atteindre les tailles d'interface entre agrégats souhaitées. La taille de contact entre les grains, quant à elle, est maintenue égale à $x_b/R = 0{,}2$. Dans le cas de $a_b/R = 0{,}11$, l'interface entre les deux demi-agrégats est quasi ponctuelle. Seuls quelques ponts solides existent entre les demi-agrégats contrairement au cas $a_b/R = 0{,}27$ où un grand nombre de ponts solides existe au niveau de l'interface entre les deux demi-agrégats.

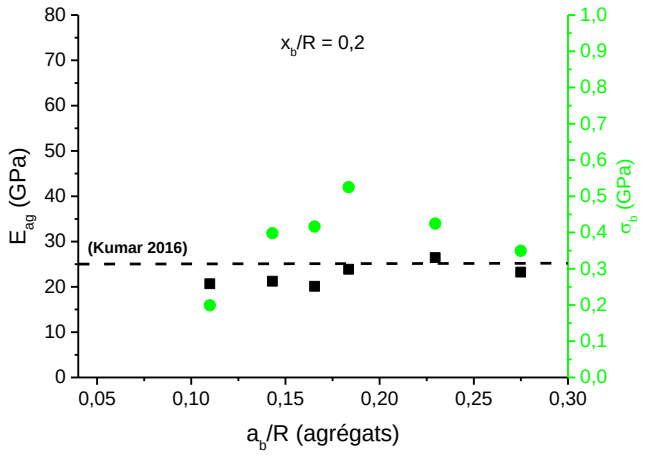


Figure 96 - Influence de la taille du contact entre deux agrégats sur la valeur du module d'Young des agrégats et celle de la contrainte à rupture. La droite noire correspond au résultat de l'Eq. 50.

Les propriétés élastiques de l'agrégat (E_{ag}) et ses propriétés à rupture (σ_b) devraient dépendre essentiellement de sa structure interne (la densité de l'agrégat et la rigidité des ponts solides entre les grains qui le constituent) et pas de la configuration géométrique de l'essai numérique mis en œuvre pour les

mesurer. La Figure 96 montre en effet que la taille du contact entre deux agrégats n'influe pas énormément sur la valeur du module d'Young des agrégats ni sur la contrainte à rupture calculée. Le module d'Young des agrégats reste proche de 20-30 GPa. Concernant la valeur de la contrainte à rupture, bien que les valeurs soient plus dispersées, l'influence de la taille de l'interface entre les deux demi-agrégats n'est pas significative. La valeur de la contrainte à rupture varie entre 0,2 et 0,5 GPa. Il n'y a pas de relation claire entre la contrainte à rupture et la taille du contact. La forte dispersion des résultats (surtout pour des interfaces très faibles) pourrait être expliquée par le fait que peu de ponts solides sont présents à l'interface entre les deux agrégats : la rupture d'un pont solide peut donc conduire très rapidement à la rupture catastrophique de toutes les liaisons présentes à l'interface.

5.1.3. Influence de la taille du pont solide entre deux grains

La structure de l'agrégat est essentiellement dictée par la taille du pont solide entre deux grains. Nous étudions ici pour une taille d'interface entre agrégats donnée et égale à $a_b/R = 0{,}2$, l'influence du rapport x_b/R.

La Figure 97 indique que le module d'Young des agrégats augmente lorsque la taille du pont solide entre deux grains (x_b/R) augmente. La valeur du module d'Young des agrégats est une fraction du module d'Young des grains denses ($E = 250$ GPa) et est comprise entre 5 et 70 GPa. Elle est cohérente avec les valeurs obtenues par calcul numérique en utilisant les résultats de l'Eq. 50 (Kumar *et al.* 2016).

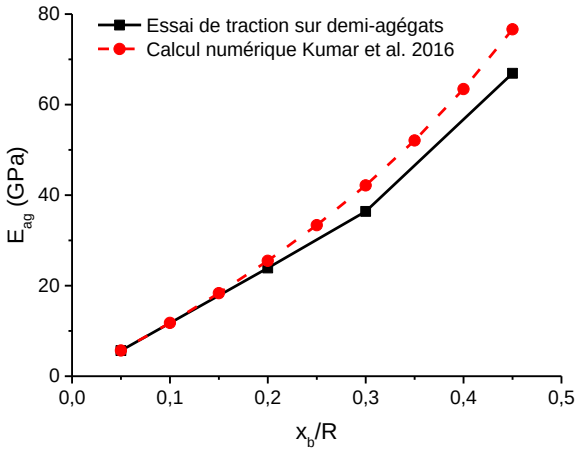


Figure 97 - Influence de la taille du contact entre deux grains sur la valeur du module d'Young des agrégats et celle de la contrainte à rupture.

Concernant les contraintes à rupture, les valeurs calculées sont entre 0,1 et 1,2 GPa (Figure 98). On peut noter également que quelle que soit la taille du pont solide entre deux grains (x_b/R), la rupture macroscopique est toujours liée à des ruptures au niveau de l'interface entre les deux demi-agrégats comme montré sur la Figure 95. Il n'y a pas de rupture interne des agrégats (même si la rupture de quelques ponts solides loin de l'interface est observée). L'interface entre les deux agrégats est donc bien la zone de concentration de contrainte qui mène à la rupture lors de la traction sur les deux agrégats.

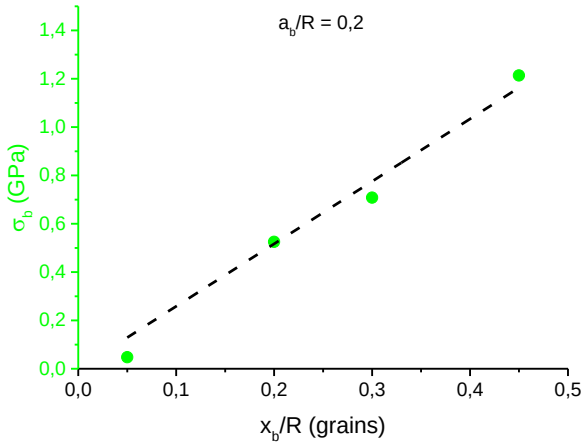


Figure 98 - Influence de la taille du contact entre deux grains sur la valeur de la contrainte à rupture.

5.2. Essai de cisaillement

L'interface entre deux agrégats peut également être sollicitée en cisaillement. Les deux demi-agrégats sont liés de part et d'autre à des parois mobiles. Dans le cas d'essai de cisaillement, les deux parois vont se déplacer dans des directions opposées (Figure 99).

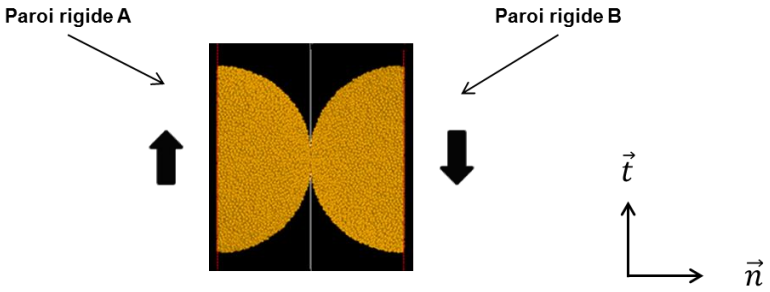


Figure 99 - Simulation d'un essai de cisaillement.

Lors d'un essai de cisaillement, la composante tangentielle de la force augmente au début de l'essai. À partir de 0,5-0,6% de déformation, des liaisons entre les grains commencent à rompre et une composante normale apparaît, traduisant une tendance à la dilatation. La rupture macroscopique apparaît pour une déformation de l'ordre de 4%.

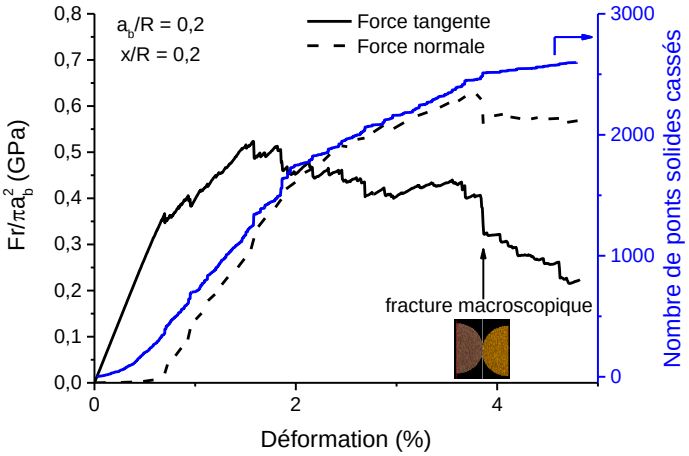


Figure 100 - Courbe d'essai de cisaillement sur deux demi-agrégats avec a_b/R=0,2 et x/R=0,2.

Cette rupture macroscopique intervient au niveau de la liaison entre les deux demi-agrégats comme montré Figure 101. Notons que la dilatation observée après la rupture en cisaillement entre les deux agrégats n'est pas prise en compte dans le code dp3D lorsque l'agrégat est simplement modélisé par une sphère (Chapitre 4 et Chapitre 5).

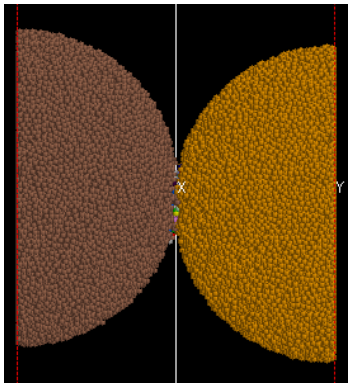


Figure 101 - Microstructure en fin de cisaillement. Les couleurs différentes indiquent les particules isolées liées à la rupture des contacts.

Les valeurs obtenues de contraintes à rupture pour un essai de traction et de cisaillement sont du même ordre de grandeur, de l'ordre de 0,5 GPa (Figure 94b et Figure 100). Ainsi au Chapitre 4 la valeur de la contrainte à rupture en traction et en cisaillement seront prises identiques.

5.3. Essai de compression

Le modèle adopté pour la rupture entre deux agrégats (Figure 88) s'appuie uniquement sur deux modes de rupture : traction et cisaillement. Ces deux modes ont été étudiés à l'échelle des agrégats dans les deux sections précédentes (5.1 et 5.2). Au cours de la compression en matrice des microsphères ou même lors de leur écrasement, certaines des interfaces entre agrégats seront soumises nécessairement à des contraintes de compression. Il est donc intéressant d'étudier le comportement d'une interface entre deux agrégats en compression. Le principe de l'essai est similaire à celui de la Figure 93 mais en imposant un déplacement des parois pour obtenir une compression.

Dans le cas d'un essai de compression (Figure 102), les valeurs des forces et contraintes obtenues au moment de la rupture macroscopique sont plus importantes d'un facteur 10 que dans le cas d'un essai de traction (Figure 102a). Il est également possible d'observer l'apparition d'une composante tangentielle juste avant la rupture macroscopique tout en restant bien inférieure à la force normale.

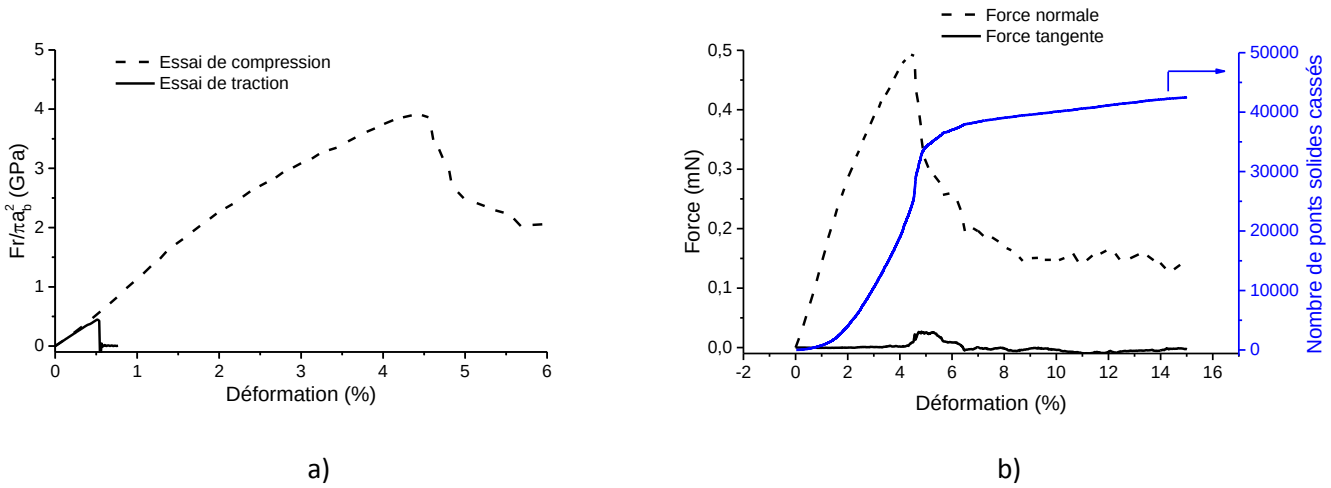


Figure 102 - a) Comparaison essai de compression-essai de traction sur deux demi-agrégats avec a_b/R=0,2 et x/R=0,2. a) Courbe d'essai de compression sur deux demi-agrégats avec a_b/R=0,2 et x/R=0,2.

La rupture macroscopique marquée par la chute de la force vers 4,5% de déformation sur la Figure 102b est associée à la rupture des liaisons situées au niveau de l'interface entre les deux demi-agrégats (Figure 103a). À noter néanmoins un nombre conséquent de ponts solides cassés entre grains autour de l'interface. La zone endommagée lors de l'essai de compression des deux agrégats est beaucoup plus étendue que lors de la traction ou lors du cisaillement (Figure 103b). Les agrégats s'écrasent avec endomagement de l'interface.

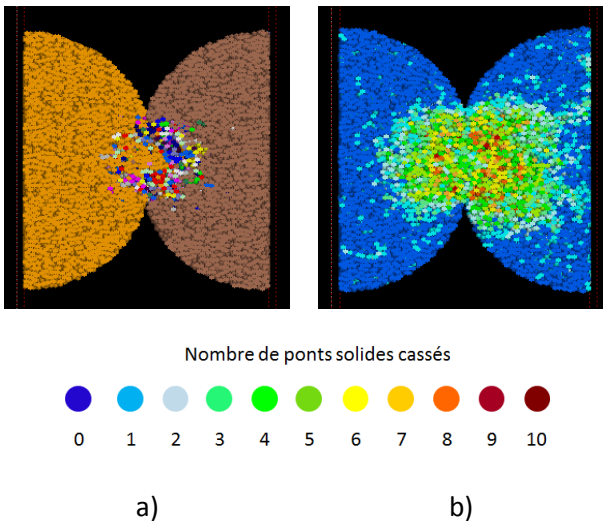


Figure 103 - a) Classes d'équivalence et b) nombre ponts solides cassés après un essai de compression à 6% de déformation (vue de coupe).

6. Bilan sur la simulation à l'échelle des agrégats

Le comportement de deux demi-agrégats sous diverses sollicitations mécaniques a permis de mettre en évidence plusieurs points. Tout d'abord, quelle que soit la sollicitation, traction, cisaillement ou compression, la rupture macroscopique intervient systématiquement au niveau de l'interface entre les deux demi-agrégats. On a donc systématiquement une rupture inter-agrégat, jamais intra-agrégat.

Pour les essais de traction, la contrainte à rupture σ_b mesurée varie entre 0,1 et 1,2 GPa et dépend, en première approximation, linéairement de la taille du pont solide entre les grains qui constituent cet agrégat. Le module d'Young des agrégats a été estimé dans les mêmes conditions que pour la contrainte à rupture entre 5 et 70 GPa pour différentes valeurs de rayons de ponts solides entre grains et a été confirmée par un calcul numérique issu de simulations discrètes (Kumar *et al.* 2016). Il dépend lui aussi de la taille du pont solide entre les grains.

Ces deux paramètres σ_b et E_{ag}, sont par contre indépendants de la taille du pont solide entre deux agrégats et ne dépendent que du matériau considéré.

Dans le cas d'essais de cisaillement, les valeurs obtenues sont du même ordre de grandeur que dans le cas d'essais de traction mais un phénomène de dilatation, qui n'est pas pris en compte dans le code dp3D, est observé. Enfin dans le cas d'essais de compression, la contrainte à rupture entre les deux demi-agrégats est bien supérieure à celle obtenue dans le cas d'essais de traction ou de cisaillement. L'effondrement complet de l'interface entre les deux agrégats intervient plutôt à des contraintes supérieures au GPa. Tous les essais réalisés ici ont été effectués en considérant le module d'Young des grains denses de l'oxyde de cérium (E=250 GPa). Les valeurs pour des agrégats d'oxyde de gadolinium sont à moduler linéairement (si l'on considère que l'énergie de surface est aussi de 1 $J.m^{-2}$) avec le module d'Young du Gd_2O_3 qui est donné égal à 124 GPa dans la littérature (Kanchana *et al.* 2006).

Les agrégats sont dans la suite de ce manuscrit représentés par des sphères pleines et sont considérés comme incassables. L'asymétrie entre traction et compression de l'interface entre deux agrégats est très claire sur la Figure 102a. Nous nous appuierons sur cette asymétrie pour ne pas modéliser de rupture de l'interface en compression à l'échelle des agrégats. Seuls les modes de rupture en traction et en cisaillement seront pris en compte.

Dans les simulations suivantes, les particules élémentaires correspondent donc aux agrégats expérimentaux (code de couleur vert) (Figure 104).

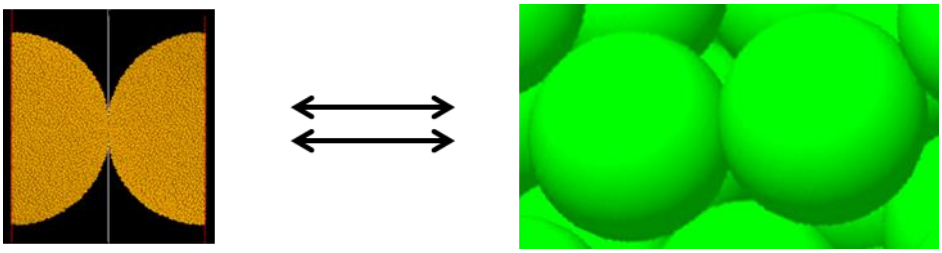


Figure 104 - Remontée d'une échelle dans la représentation d'un agrégat en DEM.

Chapitre 4

Comportement mécanique des précurseurs oxydes : approche expérimentale et numérique

Table des matières Chapitre 4

Chapitre 4. Comportement mécanique des précurseurs oxydes : approche expérimentale et numérique 143

1. Caractérisations des propriétés mécaniques des microsphères d'oxyde 143
   - 1.1. Principe de la mesure de l'écrasement d'une microsphère 143
   - 1.2. Essai de compression des microsphères de CeO_2 et Gd_2O_3 calcinées à 800°C 144
   - 1.3. Test de compression in-situ d'une microsphère 147
   - 1.4. Influence de la composition des microsphères 151
   - 1.5. Influence de la température de calcination 152
   - 1.6. Écrasement de deux ou trois microsphères 154
2. Simulation de l'écrasement de microsphères 157
   - 2.1. Modélisation d'une microsphère en DEM 157
   - 2.2. Ajustement des paramètres matériaux 161
     - 2.2.1. Influence des paramètres matériaux de la simulation 163
     - 2.2.2. Ajustement pour la température de calcination de 800°C 164
     - 2.2.3. Influence de la température de calcination 166
   - 2.3. Phénoménologie de la rupture d'une microsphère 167
   - 2.4. Prise en compte des défauts microstructuraux 170
     - 2.4.1. Défauts de forme géométrique 170
     - 2.4.2. Défauts observés en tomographie X 172
   - 2.5. Simulation de l'écrasement de deux sphères 174
     - 2.5.1. Deux sphères de tailles identiques 174
     - 2.5.2. Deux sphères de tailles différentes 176
3. Bilan du Chapitre 4 178

Chapitre 4. Comportement mécanique des précurseurs oxydes : approche expérimentale et numérique

Ce chapitre est consacré au comportement mécanique de la microsphère d'oxyde. Il a pour but de mieux comprendre le lien entre les principaux paramètres microstructuraux (densité, défaut, …), géométriques (taille de la microsphère) et ceux de la synthèse (température de calcination) et le comportement mécanique de la microsphère. La compaction des microsphères en pastilles cylindriques implique dans ses premières étapes la rupture des microsphères à laquelle nous allons nous intéresser particulièrement. Dans un premier temps, une caractérisation expérimentale du comportement mécanique à l'écrasement des précurseurs microsphères d'oxyde est menée. La simulation numérique des courbes d'écrasement est réalisée dans un second temps par la méthode des éléments discrets. Son but est de déterminer les paramètres mécaniques spécifiques aux agrégats et à leur assemblage dans le cas de l'oxyde de cérium et de l'oxyde de gadolinium. *In fine*, l'objectif sera de pouvoir reproduire et interpréter ces phénomènes de rupture dans des environnements plus complexes correspondant à la compaction de plusieurs microsphères dans une matrice.

1. Caractérisations des propriétés mécaniques des microsphères d'oxyde

1.1. Principe de la mesure de l'écrasement d'une microsphère

Les propriétés mécaniques des microsphères obtenues par le procédé Weak Acid Resin ont été caractérisées en enregistrant l'écrasement d'une microsphère à l'aide d'une micropresse DEBEN (Mini tensile tester 200 N) (Figure 105) équipée d'un capteur de force de 5 N ou de 200 N. Le test d'écrasement d'une microsphère consiste à placer une microsphère sur une gouttière formée de deux cylindres et qui servent de guide de compression. L'écrasement est réalisé en contrôlant le mouvement de deux modules de compression se déplaçant à vitesse constante et suffisamment faible (0,1 mm/min) pour éviter des phénomènes liés à l'inertie. La force mesurée au cours du déplacement est enregistrée à l'aide d'un capteur de force. L'essai d'écrasement est terminé lorsque la rupture macroscopique de la microsphère est effective. La déformation est calculée à partir de la position relative des deux plateaux (Δz) et du diamètre initial de la microsphère $D_{\mu sphère}$:

$$\varepsilon = \ln\left(1 + \frac{\Delta z}{D_{\mu sphère}}\right) \approx \frac{\Delta z}{D_{\mu sphère}} \qquad \text{Eq. 53}$$

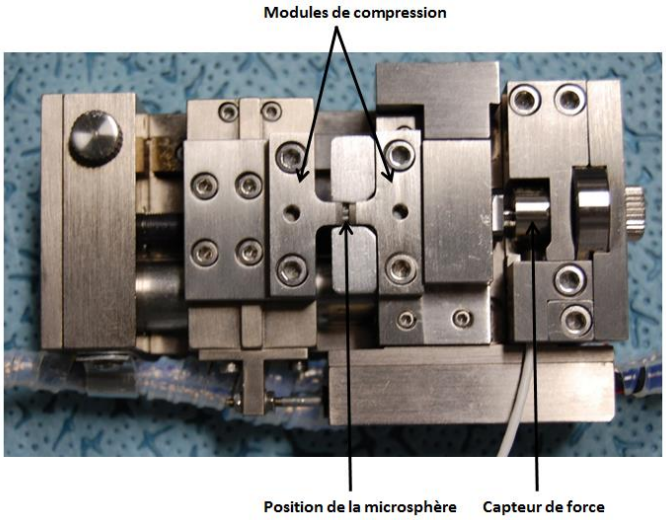


Figure 105 - Micropresse utilisée pour les essais d'écrasement.

Les essais d'écrasement de microsphères ont dans un premier temps été réalisés sur les microsphères de CeO_2 et de Gd_2O_3 calcinées dans un four à moufle (Gd_2O_3 poreuses) et de Gd_2O_3 calcinées dans un four tubulaire (Gd_2O_3 denses) à 800°C. Tous les essais ont été menés sur des microsphères triées, c'est-à-dire ayant une dispersion en taille réduite. D'autres essais ont été conduits par la suite pour examiner l'influence de la composition des microsphères d'oxyde et de la température de calcination, et seront développés ultérieurement.

1.2. Essai de compression des microsphères de CeO_2 et Gd_2O_3 calcinées à 800°C

Des courbes typiques d'écrasement de microsphères de CeO_2 et de Gd_2O_3 (poreuses et denses) sont reportées à la Figure 106 et présentent l'évolution de la force en fonction de la déformation. La bonne reproductibilité des courbes d'écrasement présentées Figure 106a et b montre une homogénéité en termes de comportements mécaniques des microsphères obtenues par le procédé WAR. Une hétérogénéité un peu plus importante est observable Figure 106c pour les microsphères Gd_2O_3 (denses).

Les paramètres expérimentaux caractérisant les microsphères sont :

- la force maximale (notée F_{max}) que l'on associe à la rupture de la microsphère et qui correspond à la valeur de la force juste avant rupture macroscopique de la microsphère ;
- la déformation associée à la rupture de la microsphère.

Ces deux paramètres sont identifiés respectivement par l'ordonnée et l'abscisse des points a sur la Figure 106.

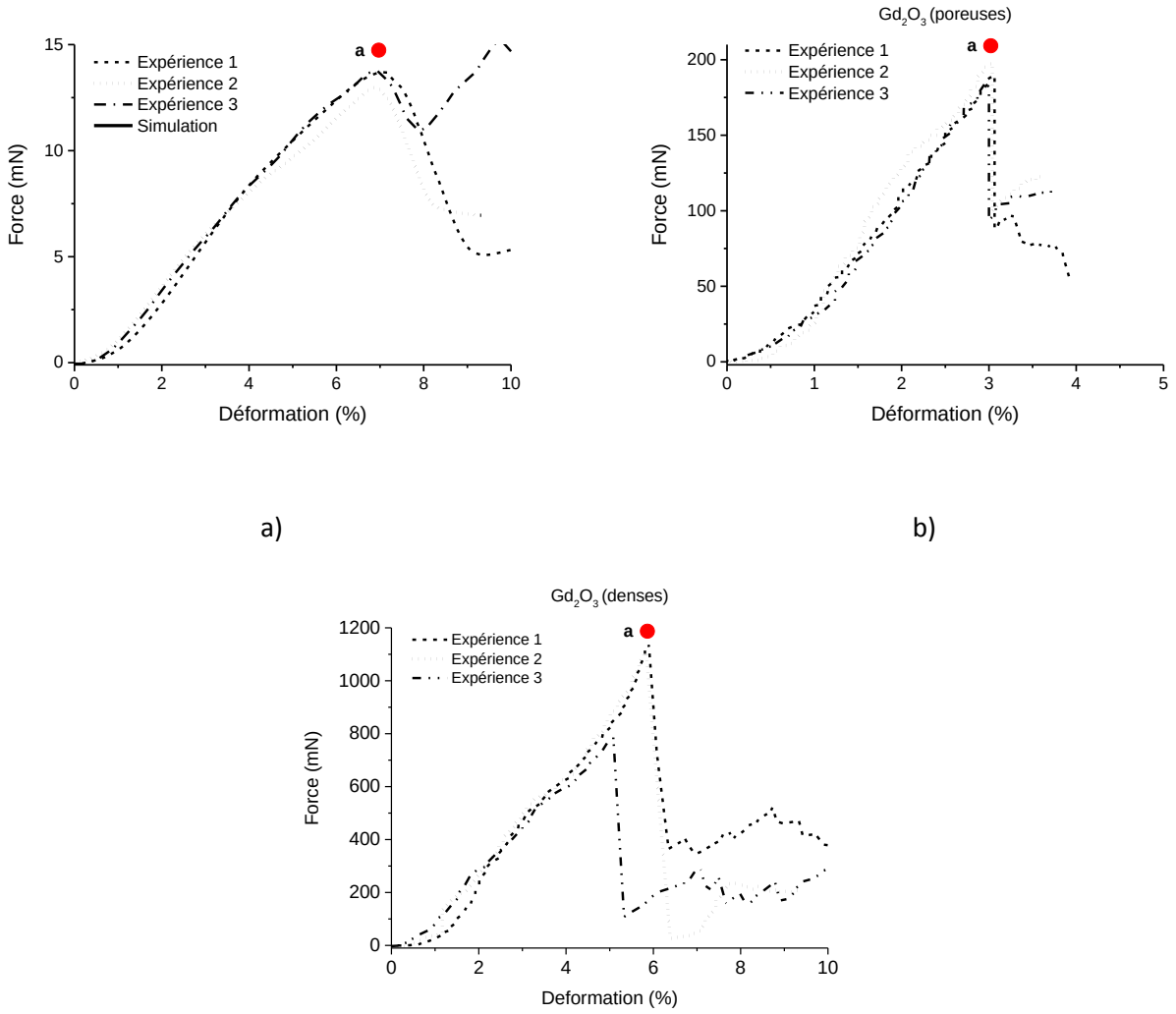


Figure 106 - Courbes d'écrasement de microsphères a) CeO_2, b) Gd_2O_3 (poreuses) calcinées dans un four à moufle et c) Gd_2O_3 (denses) calcinées dans un four tubulaire.

Un autre paramètre permet de caractériser mécaniquement les microsphères, la contrainte à rupture (notée σ_{max}), obtenue grâce à la relation d'Hiramatsu et Oka (Hiramatsu *et al.* 1966), développée dans le Chapitre 1 et rappelée ci-après :

$$\sigma_{max} \approx \frac{0{,}7 \times F_{max}}{\pi R^2_{\mu sphère}} \qquad \text{Eq. 54}$$

où $R_{\mu sphère}$ est le rayon de la microsphère. La contrainte à rupture permet plus facilement de comparer les comportements des microsphères d'oxyde puisqu'elle permet de s'affranchir de leurs géométries (toutes les microsphères n'ont pas la même taille, cf. Tableau 21 et Tableau 23). Remy a montré qu'en effet pour un matériau donné, la force à rupture d'une microsphère est proportionnelle à son rayon au carré (Remy 2013) :

$$F_{max} \propto R^2_{\mu sphère} \qquad \text{Eq. 55}$$

Dans les essais d'écrasement de précurseurs sphériques issus du procédé WAR, le début des courbes d'écrasement est marqué par une augmentation de la force avec la déformation, d'abord non-linéaire puis quasi-linéaire. À partir du point a, une chute brutale de la courbe d'écrasement est observée due à la rupture macroscopique des microsphères. Le comportement des microsphères peut être qualifié de fragile en raison de l'absence, sur les courbes d'écrasement, de déformations plastiques. Remarquons cependant que l'aspect brutal de la rupture est plus clair pour les microsphères de Gd_2O_3 (Figure 106b et c).

L'ensemble des paramètres caractérisant le comportement mécanique des microsphères de CeO_2 et Gd_2O_3 (poreuses) calcinées dans un four à moufle et Gd_2O_3 (denses) calcinées dans un four tubulaire lors d'essais d'écrasement est regroupé dans le Tableau 33 :

Tableau 33 - Propriétés mécaniques expérimentales des microsphères de CeO_2, Gd_2O_3 (poreuses) et Gd_2O_3 (denses).

	$D_{\mu sphère}$ (µm)	ρ_{app} (%DT)	F_{max} (mN)	Déformation (%)	σ_{max} (MPa)	*n*
CeO_2	490 ± 10	17 ± 2	14 ± 4	6,8 ± 1,2	0,05 ± 0,01	8
Gd_2O_3 (poreuses)	380 ± 10	37 ± 3	190 ± 30	3,1 ± 0,4	1,3 ± 0,4	12
Gd_2O_3 (denses)	310 ± 25	55 ± 7	1000 ± 300	5,0 ± 0,9	9,3 ± 3,6	5

Les incertitudes élargies sont calculées d'après :

$$U = \frac{t_{95\%} \times s}{\sqrt{n}} \qquad \text{Eq. 56}$$

Avec $t_{95\%}$ le coefficient de Student pour un intervalle de confiance de 95%, s l'écart type et *n* le nombre de mesures.

Les microsphères synthétisées par le procédé WAR, exhibent, dans le cas du CeO_2 et Gd_2O_3, des comportements fragiles en compression. Les courbes d'écrasement peuvent donc être décrites en première approximation par un domaine élastique lors de l'augmentation de la force, puis une rupture fragile au moment de la fracture de la microsphère. L'aspect élastique de la première étape de l'écrasement de la microsphère est à nuancer. La grande porosité des microsphères implique sans aucun doute des ruptures locales sous les deux modules de compression avant la rupture catastrophique de la microsphère. Cet aspect sera rediscuté lors de la simulation numérique de l'essai d'écrasement.

Par ailleurs, les microsphères étudiées jusqu'à présent ont des propriétés mécaniques différentes qui varient en fonction des lanthanides étudiés et du four utilisé pour le traitement thermique :

- Dans le cas d'une calcination dans un four à moufle, les microsphères de CeO_2 sont caractérisées par une force et une contrainte à rupture très faibles, respectivement 14 mN et 0,05 MPa en comparaison aux microsphères de Gd_2O_3 (190 mN et 1,3 MPa). Ces différences de comportement lors d'essais d'écrasement résultent essentiellement de différences au niveau des densités apparentes des microsphères qui sont respectivement égales à 17 %DT et 37 %DT. La taille des microsphères joue un rôle sur la force à rupture mais ici elle n'explique en rien la très faible force à rupture des microsphères de CeO_2 puisque celles-ci sont caractérisées par des diamètres plus grands que les autres ;

- Dans le cas de tests d'écrasement sur un même oxyde, Gd_2O_3, mais obtenu à partir de deux fours différents, le type de four utilisé joue un rôle important sur les propriétés mécaniques des microsphères. Les valeurs de force à rupture sont notamment multipliées par 5 entre les microsphères obtenues lors d'une calcination dans un four tubulaire (Gd_2O_3 denses) et les microsphères obtenues lors d'une calcination dans un four à moufle (Gd_2O_3 poreuses). Une dispersion plus importante est toutefois remarquée sur les valeurs de force à rupture pour les microsphères de Gd_2O_3 (denses) traduisant une moins bonne homogénéité de la calcination dans un four tubulaire (Figure 106c). Encore une fois, la densité apparente de la microsphère semble jouer un rôle dominant sur les propriétés mécaniques des microsphères (55 %DT et 37%DT, pour les microsphères préparées dans un four tubulaire et à moufle respectivement).

Les valeurs calculées de contraintes à rupture pour les différentes microsphères présentées dans le Tableau 1 semblent donc être liées principalement aux densités apparentes des différentes microsphères d'oxyde et la Figure 107 présente cette évolution.

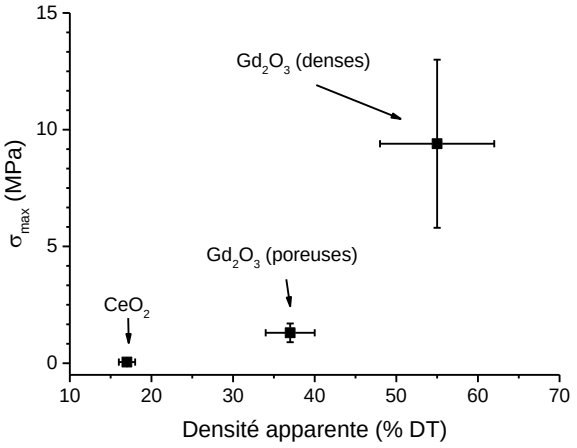


Figure 107 - Évolution de la valeur de σ_{max} en fonction de la densité apparente.

Par comparaison, Remy avait obtenu des valeurs de forces à rupture de 34 mN pour des microsphères de CeO_2 calcinées à 800°C (Remy 2013) qui sont du même ordre de grandeur que celles présentées dans le Tableau 33. La différence entre les valeurs de force à rupture peut s'expliquer par des différences de mesures notamment en termes de synthèse et d'outillage.

1.3. Test de compression in-situ d'une microsphère

Les essais d'écrasement de microsphères ont, pour certains, été réalisés in-situ dans un microscope électronique à balayage Zeiss (SEM FEG Supra 55) pour suivre la déformation et l'évolution au cours de l'écrasement des dommages locaux et des fissures tout en enregistrant la valeur de la force. Le montage utilisé pour réaliser les tests d'écrasement in-situ est montré Figure 108.

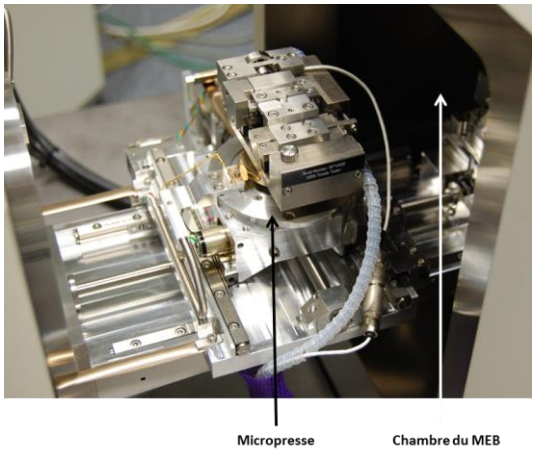


Figure 108 - Implémentation d'une micropresse dans un microscope électronique à balayage.

Les essais d'écrasement in-situ permettent de récolter des informations mécaniques tout en visualisant l'écrasement au cours du déplacement des modules de compression. Dans le cas de l'écrasement d'une microsphère de CeO_2, la courbe d'écrasement enregistrée au cours de l'essai (Figure 109) est directement couplée aux observations réalisées en temps réel au MEB (Figure 110).

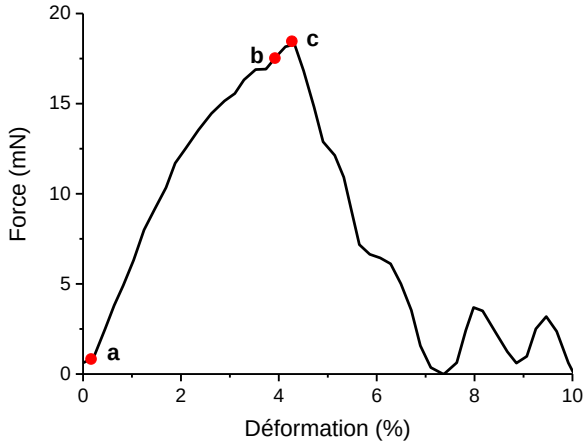


Figure 109 - Courbe d'écrasement d'une microsphère CeO_2. Les points a, b et c renvoient à la Figure 110.

La courbe d'écrasement représentée en Figure 109 montre une augmentation de la force jusqu'à une valeur critique, dite force à rupture ou force maximale (notée F_{max}), suivie d'une rupture fragile. Le couplage de la courbe d'écrasement avec les observations MEB renseigne sur les différentes étapes intervenant au cours de l'essai :

- La force non nulle au début de l'essai (Figure 109 point a) est due au contact ponctuel créé entre la microsphère et les deux modules de compression (Figure 110a) ;
- L'augmentation progressive de la valeur de la force est le résultat des déformations de la microsphère sous les deux modules de compression (Figure 110b) ;
- La rupture fragile (Figure 109 point c) observée sur la courbe d'écrasement et marquée par une chute de la force est due à l'apparition et la propagation d'une fissure traversant la microsphère de part en part, et conduisant à la rupture macroscopique de la microsphère (Figure 110c). La microsphère se fracture généralement en 2 ou 3 morceaux.

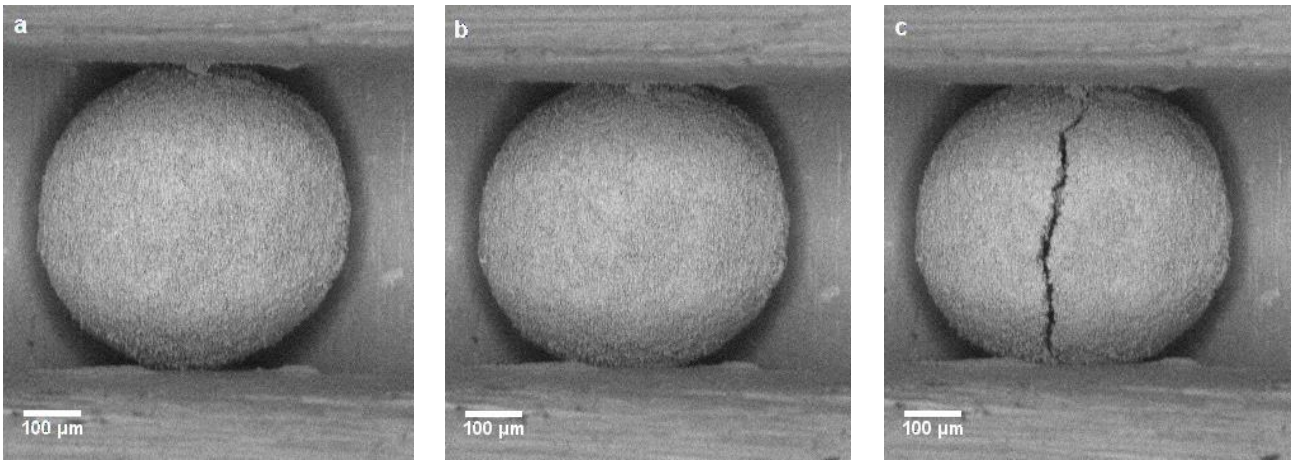


Figure 110 - Observations MEB de l'écrasement d'une microsphère CeO_2, a) déformation 0%, b) 4% et c) 4,5%. La Figure 109 présente la courbe force-déformation associée.

Après l'apparition de la première fissure ou fissure principale (comme celle montrée Figure 110c), les essais peuvent être poursuivis après rupture macroscopique des microsphères pour observer la suite de l'écrasement. L'enregistrement de l'écrasement d'une microsphère de Gd_2O_3 (dense) calcinée dans un four tubulaire est présenté Figure 111 et les observations microscopiques associées à cet essai sont présentées Figure 112 et Figure 113.

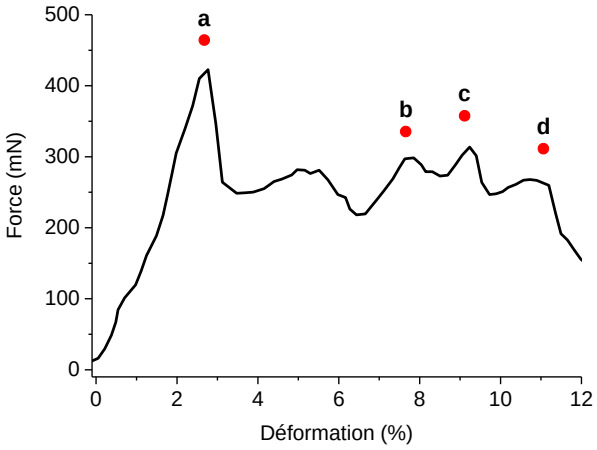


Figure 111 - Courbe d'écrasement d'une microsphère Gd_2O_3calcinée à 800°C dans un four tubulaire. Les points a, b et c renvoient à la Figure 111 et le point d à la Figure 113.

Les quatre points identifiés sur la courbe d'écrasement sont caractéristiques des différentes étapes de l'écrasement et correspondent chacun à des évènements spécifiques observables au MEB.

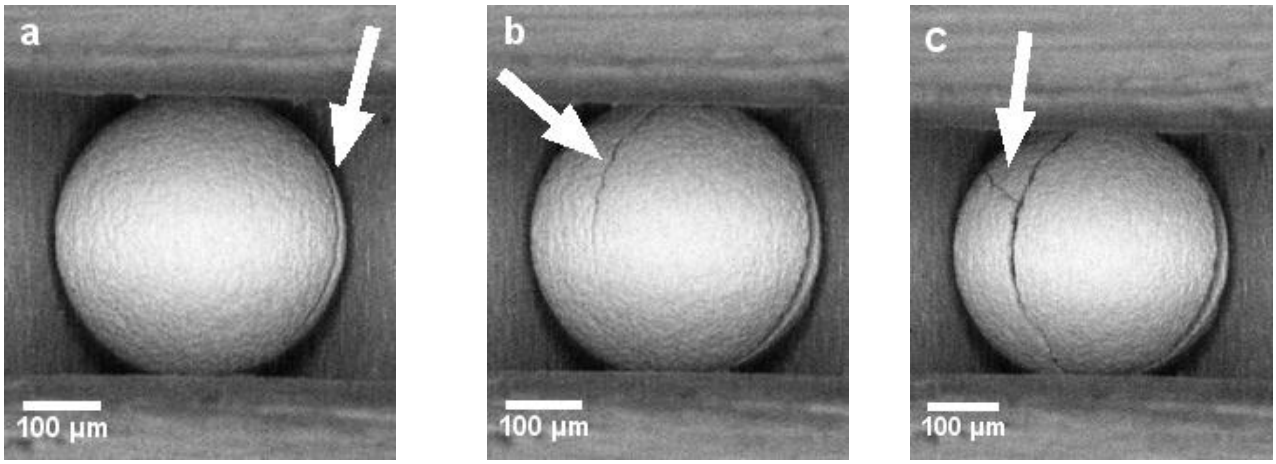


Figure 112 - Observations MEB de l'écrasement d'une microsphère Gd_2O_3 (dense) calcinée dans un four tubulaire à a) 3%, b) 7,5% et c) 9% de déformation.

- Le point a de la Figure 111 correspond à l'apparition de la première fissure et à la rupture macroscopique de la microsphère. La chute brutale de la force est due à l'apparition d'une fissure visible sur la partie droite de la microsphère sur l'observation MEB (Figure 112a). Il semblerait que l'apparition de la fissure ait lieu sous les modules de compression et se propage dans la microsphère de part en part ;
- Après l'apparition et la propagation de la première fissure, l'essai d'écrasement a été poursuivi. Des fissures secondaires apparaissent initiées sous les modules de compression comme montré Figure 112b ou bien à partir de fissures déjà créées comme observé Figure 112c. L'apparition de ces nouvelles fissures est caractérisée sur la courbe d'écrasement, pour chacune d'elles, par des chutes ponctuelles de la force (Figure 111 points b et c) ;
- Figure 113, la partie frontale de la microsphère a été éjectée sous l'effet des contraintes imposées, révélant, dans le cas de cette microsphère, une microstructure interne particulière avec la présence d'un cœur. On peut également, grâce à l'arrachement de la partie frontale de la microsphère, observer sur la Figure 113 que les parties les plus endommagées sont situées sous les modules de compression. Cette observation MEB correspond au point d sur la Figure 111.

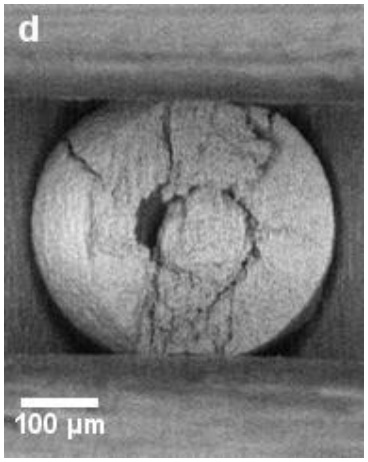


Figure 113 - Observations MEB de l'écrasement après une déformation de 11%d'une microsphère Gd_2O_3calcinée à 800°C dans un four tubulaire.

1.4. Influence de la composition des microsphères

L'influence de la teneur en différents lanthanides des microsphères sur leurs propriétés mécaniques est abordée dans cette section. Pour rappel, au Chapitre 2, différentes microsphères d'oxydes mixtes cérium-gadolinium ont été synthétisées et une augmentation de la densité avec la teneur en gadolinium a été observée (Chapitre 2 section 3.2). Les essais d'écrasement des microsphères d'oxydes mixtes à différentes teneurs sont regroupés au Tableau 34 :

Tableau 34 - Comportements mécaniques à l'écrasement des microsphères d'oxydes mixtes de différentes compositions et calcinées dans un four à moufle à 800°C.

$(\%Ce/\%Gd)_{théo}$	$D_{\mu sphère}$ (µm)	$\rho_{apparente}$ (%DT)	F_{max} (mN)	Déformation (%)	σ_{max} (MPa)
100/0	490	17 ± 2	14 ± 4	6,8 ± 1,2	0,05 ± 0,01
90/10	460	21,6 ± 2	14 ± 5	3,1 ± 0,4	0,06 ± 0,01
80/20	430	22,4 ± 2	20 ± 5	3,5 ± 0,4	0,10 ± 0,02
70/30	440	24,0 ± 2	44 ± 6	4,7 ± 1,4	0,20 ± 0,05
60/40	440	25,5 ± 2	90 ± 20	5,7 ± 1,0	0,40 ± 0,1
0/100	380	37 ± 3	190 ± 30	3,1 ± 0,4	1,2 ± 0,4

La force à rupture des microsphères augmente avec la teneur en gadolinium et passe de 14 mN pour des microsphères de $(Ce_{0,9}Gd_{0,1})O_{1,95\pm\delta}$ à 90 mN pour des microsphères de $(Ce_{0,6}Gd_{0,4})O_{1,8\pm\delta}$ obtenues après calcination à 800°C. La Figure 114 représente l'évolution de la force à rupture des microsphères d'oxyde mixtes calcinées à 800°C en fonction de leur densité. Les microsphères de cérium et gadolinium dites « pures » (CeO_2 et Gd_2O_3 poreuses) sont également présentées sur le graphe. On peut constater que les forces à rupture ont tendance à augmenter avec la densité. Les microsphères ayant des densités faibles, c'est-à-dire pour une faible teneur en gadolinium, ont des forces à rupture très faibles. Lorsque la densité commence à augmenter, la force à rupture augmente fortement. Cette forte dépendance de la valeur de la force à rupture à la densité a été observée par Ferreira et al. (Ferreira *et al.* 2006) lors de l'écrasement de microsphères d'oxyde d'uranium obtenues par voie sol-gel.

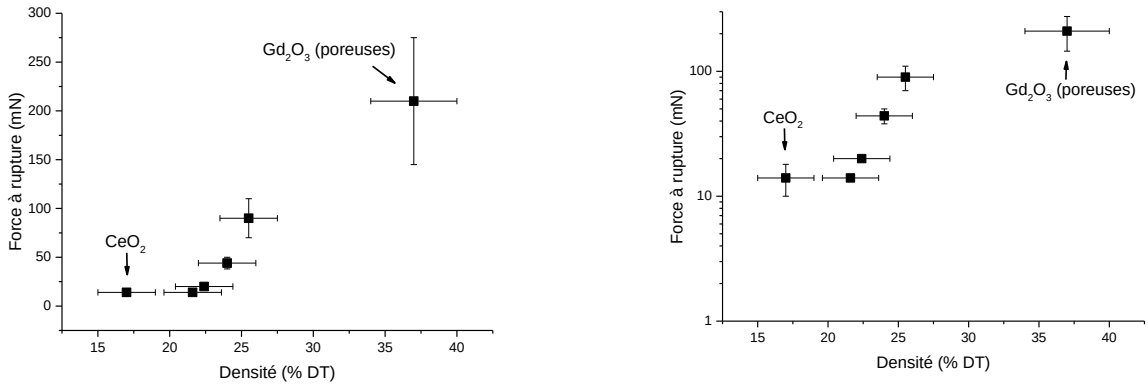


Figure 114 - Évolution de la force à rupture des microsphères d'oxyde mixte en fonction de la densité apparente.

1.5. Influence de la température de calcination

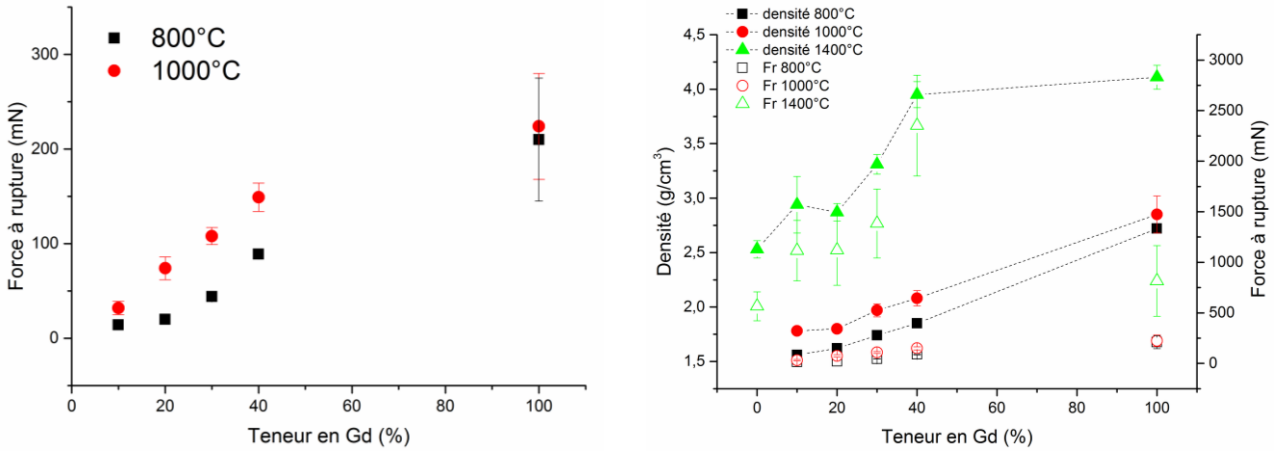
L'influence de la température de calcination sur les propriétés mécaniques a également été étudiée. Remy a montré (Remy 2013) que pour des microsphères de CeO_2 la température de calcination influençait fortement les propriétés mécaniques des microsphères d'oxyde (cf. Chapitre 1 Tableau 9). Le comportement mécanique des microsphères de Gd_2O_3 calcinées à 800, 1000 et 1400°C dans un four à moufle est décrit dans le Tableau 35 :

Tableau 35 - Forces et contraintes à rupture des microsphères de Gd_2O_3 calcinées dans un four à moufle à 800, 1000 et 1400°C.

$T_{calcination}$ (°C)	$D_{\mu sphère}$ (µm)	$\rho_{apparente}$ (%DT)	F_{max} (mN)	Déformation (%)	σ_{max} (MPa)
800	380 ± 10	37 ± 3	190 ± 30	3,1 ± 0,4	1,2 ± 0,1
1000	380 ± 10	38 ± 6	230 ± 50	3,5 ± 0,4	1,4 ± 0,3
1400	330 ± 20	50 ± 4	850 ± 250	4,7 ± 1,4	7,0 ± 3,1

Les microsphères calcinées à 800°C (Gd_2O_3 poreuses) et 1000°C ont des propriétés mécaniques similaires en raison de leur diamètre et de leur densité apparente très proches. Il a été montré au Chapitre 2 que la densité apparente des microsphères augmentait avec la température de calcination, notamment à 1400°C, en raison d'une contraction du diamètre de la microsphère et des agrégats et de la coalescence des grains (Chapitre 2 section 3.3). Cette augmentation de densité se traduit par une augmentation des propriétés mécaniques des microsphères telles que la force et la contrainte à rupture, avec des valeurs respectives de 850 mN et 7,0 MPa, pour les microsphères obtenues après calcination à 1400°C.

Pour toutes les compositions $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$, l'augmentation de la température de calcination implique une densification du matériau, c'est-à-dire une cohésion plus grande entre agrégats et entre grains, qui se traduit par une force à rupture plus élevée. Pour des températures de 800°C et 1000°C, cette évolution suit une loi linéaire pour les oxydes $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$ (Figure 115a). La valeur de la force à rupture des microsphères augmente avec leur densité (Figure 115b). Un point particulier est tout de même observable sur la Figure 115b, celui de Gd_2O_3 (1400°C), où la force à rupture est nettement inférieure aux autres forces à ruptures de microsphères calcinées à 1400°C. Cette différence peut s'expliquer par un changement de phase du Gd_2O_3 au-delà de 1200°C, qui passe d'une structure cubique à une structure monoclinique (Chapitre 2 section 3.3).



a) b)

Figure 115 - Évolution de la force à rupture des microsphères $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$ en fonction de la teneur en gadolinium.

L'ensemble des contraintes à rupture des différentes microsphères synthétisées au cours de ce doctorat est présenté Figure 116 en fonction de la densité des microsphères (températures de calcination différentes, compositions différentes, fours différents). L'évolution de la contrainte à rupture montre que celle-ci est essentiellement guidée par la densité des microsphères d'oxyde.

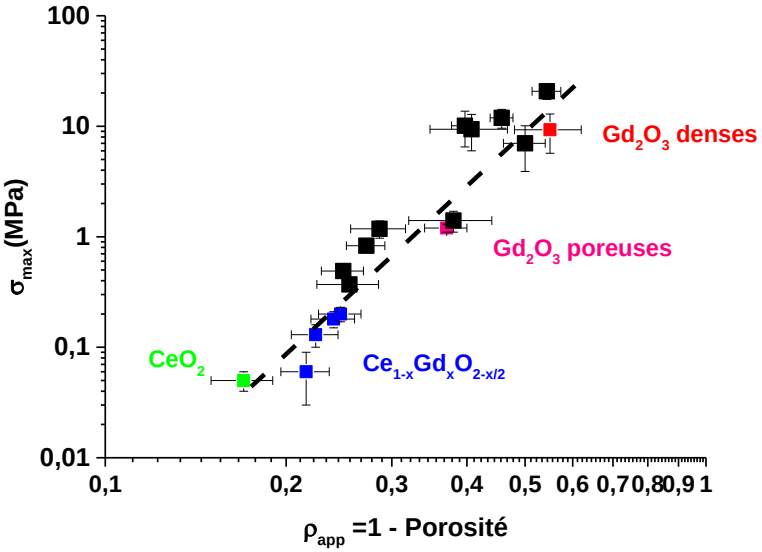


Figure 116 - Évolution de la contrainte à rupture de toutes les microsphères d'oxyde synthétisées en fonction de la densité.

La Figure 116b montre que la contrainte à rupture des microsphères suit très approximativement une loi puissance:

$$\sigma_{max} = \sigma_0 (\rho_{app})^n \qquad \text{Eq. 57}$$

Avec $\sigma_0 = 79$ MPa, n= 4,1 et ρ_{app} comprise entre 0 et 1. Cette loi puissance gomme beaucoup des détails spécifiques des microsphères inhérents à chaque précurseur et à chaque mode de synthèse et de calcination. Elle permet cependant de donner une valeur approchée de la contrainte à rupture en fonction

de la densité relative qui reste le paramètre de premier ordre pour les propriétés à rupture des microsphères.

1.6. Écrasement de deux ou trois microsphères

L'écrasement de deux ou trois microsphères a également été mis en œuvre à l'aide de tests de compression in-situ pour comparer le comportement à l'écrasement de plusieurs microsphères et observer les déformations induites au niveau d'un contact microsphère/microsphère. Des essais sur deux microsphères en contact (de même taille et de tailles différentes) puis sur trois microsphères en contact et alignées ont ainsi été réalisés.

Dans un premier temps, les essais d'écrasement ont été menés sur deux microsphères ayant des diamètres proches, environ 500 µm pour le cas présenté Figure 118. L'objectif est ici de s'affranchir de l'influence de la taille des microsphères sur les propriétés mécaniques. Un essai d'écrasement sur deux microsphères de CeO_2 est présenté Figure 118 et est comparé avec l'écrasement d'une seule microsphère.

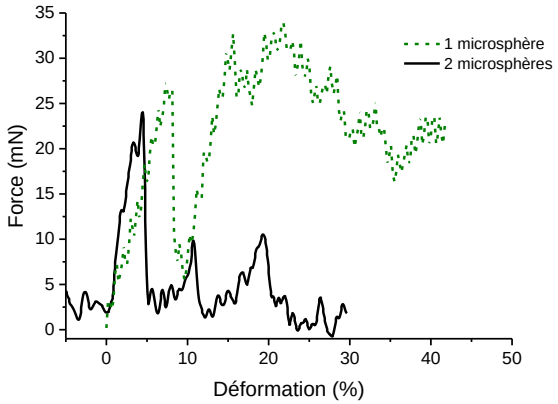


Figure 117 - Courbes d'écrasement de 1 microsphère (verte) et 2 microsphères (noire) de CeO_2.

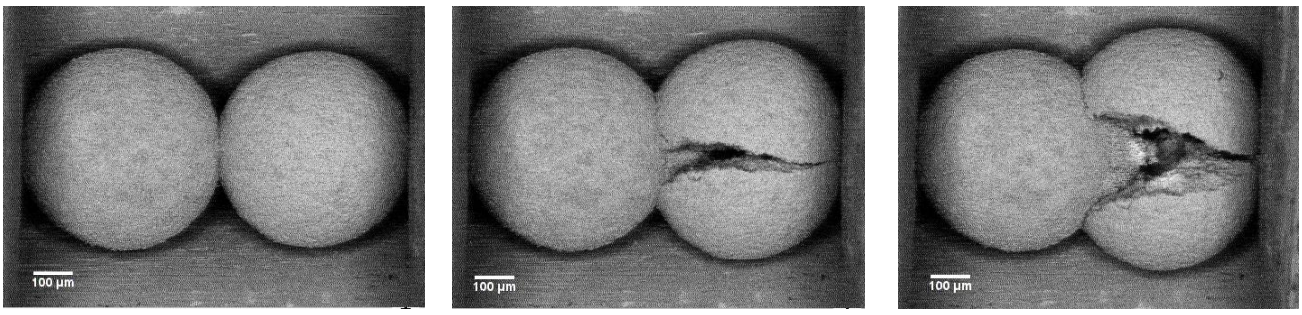


Figure 118 - Observations MEB de l'écrasement de deux microsphères de CeO_2 ayant des diamètres quasiment identiques.

Les essais d'écrasement de deux microsphères CeO_2 montrent systématiquement qu'une seule des deux microsphères casse et s'ouvre. La microsphère non fracturée reste intègre et indente celle qui s'est ouverte. Dans la configuration adoptée pour réaliser les mesures, c'est-à-dire une liberté de mouvement restreinte uniquement latéralement par les modules de compression, les déformations appliquées ne sont pas suffisantes pour conduire à la rupture de la deuxième microsphère.

On observe également l'apparition d'un cône de matière densifiée présent à la surface de la microsphère intègre et jouant un rôle d'indenteur dans la microsphère fracturée (Figure 119). La présence de ce cône semble confirmer l'existence d'une concentration importante de contrainte sous les modules de compression ou au contact entre deux microsphères comme observé sur l'écrasement d'une microsphère (Figure 113).

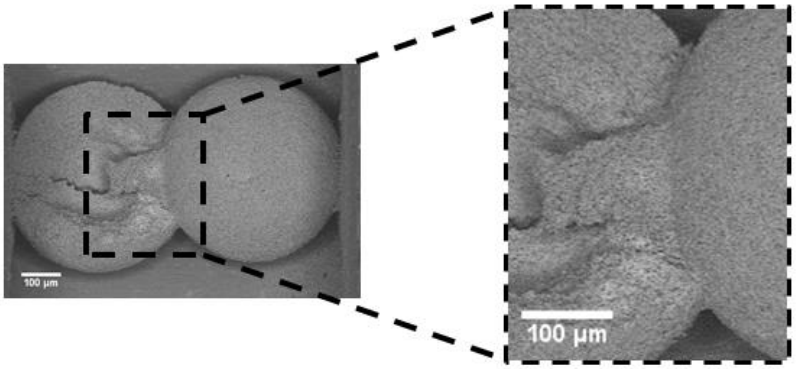


Figure 119 - Observations MEB de l'écrasement de deux microsphères de CeO_2 ayant des diamètres quasiment identiques, présence d'un cône de matière à l'interface des deux microsphères.

Lors d'un essai d'écrasement mettant en jeu deux microsphères ayant des tailles différentes (Figure 120), on observe systématiquement que c'est la plus petite des deux microsphères qui subit une rupture. Cette observation semble être en accord avec l'Eq. 54 (Hiramatsu *et al.* 1966) qui montre que la force à rupture d'une sphère augmente avec son rayon. Autrement dit, la force nécessaire à la rupture de la plus petite des deux sphères est plus faible que pour la plus grande sphère ce qui explique sa rupture.

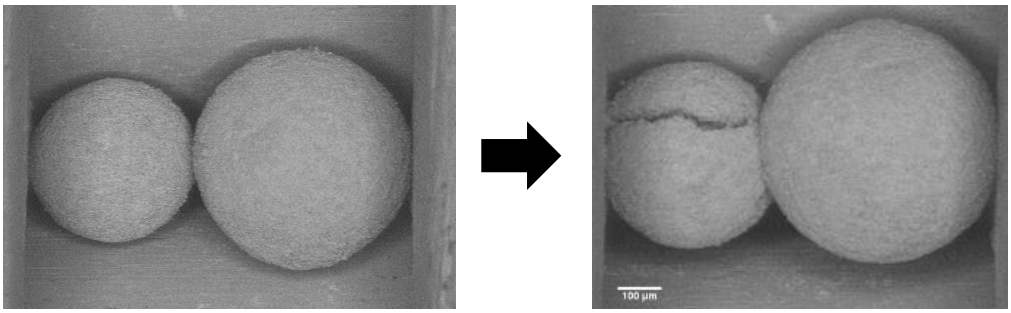


Figure 120 - Observations MEB de l'écrasement de deux microsphères de CeO_2 ayant des diamètres différents.

Enfin, l'écrasement de trois microsphères a été observé. Dans la configuration utilisée, c'est-à-dire les microsphères posées sur une gouttière servant de guide, le test d'écrasement pour trois microsphères ne peut se faire que lorsque les microsphères ont pratiquement le même diamètre. Dans le cas où une microsphère a un diamètre supérieur ou inférieur aux autres, celle-ci a tendance à s'éjecter de la gouttière ou à se soulever, rompant ainsi l'alignement des microsphères les unes avec les autres (Figure 121).

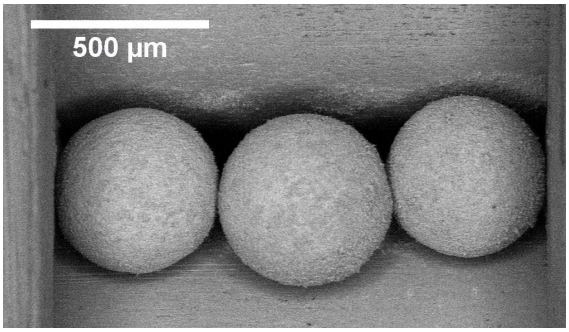


Figure 121 - Observations MEB de l'écrasement de trois microsphères de CeO_2 ayant des diamètres différents.

Lorsque les trois microsphères ont des diamètres proches (Figure 122), le test d'écrasement montre qu'une seule des trois microsphères casse, dans notre cas il s'agit de la microsphère centrale. Le cône de matière observé pour l'écrasement de deux microsphères est également présent de part et d'autre de la microsphère fracturée.

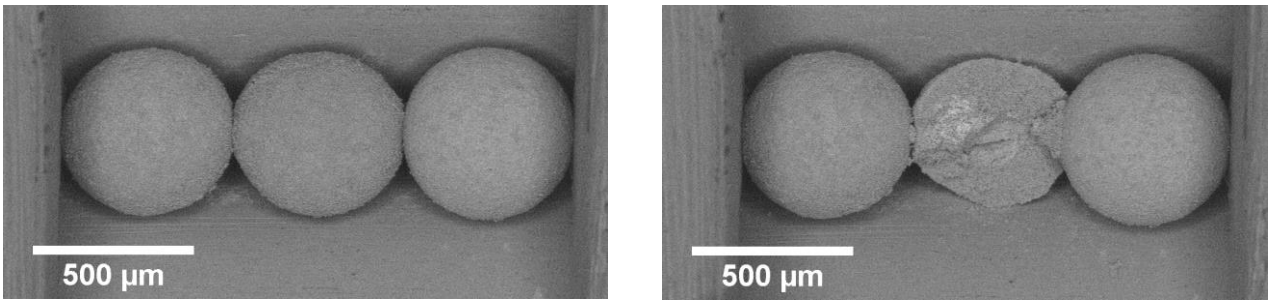


Figure 122 - Observations MEB de l'écrasement de trois microsphères de CeO_2 de diamètres identiques.

Le comportement mécanique des microsphères a ainsi été caractérisé expérimentalement à l'aide de tests de compression en utilisant une micropresse. La phénoménologie observée lors de ces essais est relativement complexe. Les simulations discrètes qui ont été entreprises dans la section suivante devraient nous permettre d'évaluer leur capacité à simuler ces essais de rupture. Ces simulations pourront aussi nous aider à mieux comprendre les résultats expérimentaux en s'attachant à modéliser l'échelle des agrégats.

2. Simulation de l'écrasement de microsphères

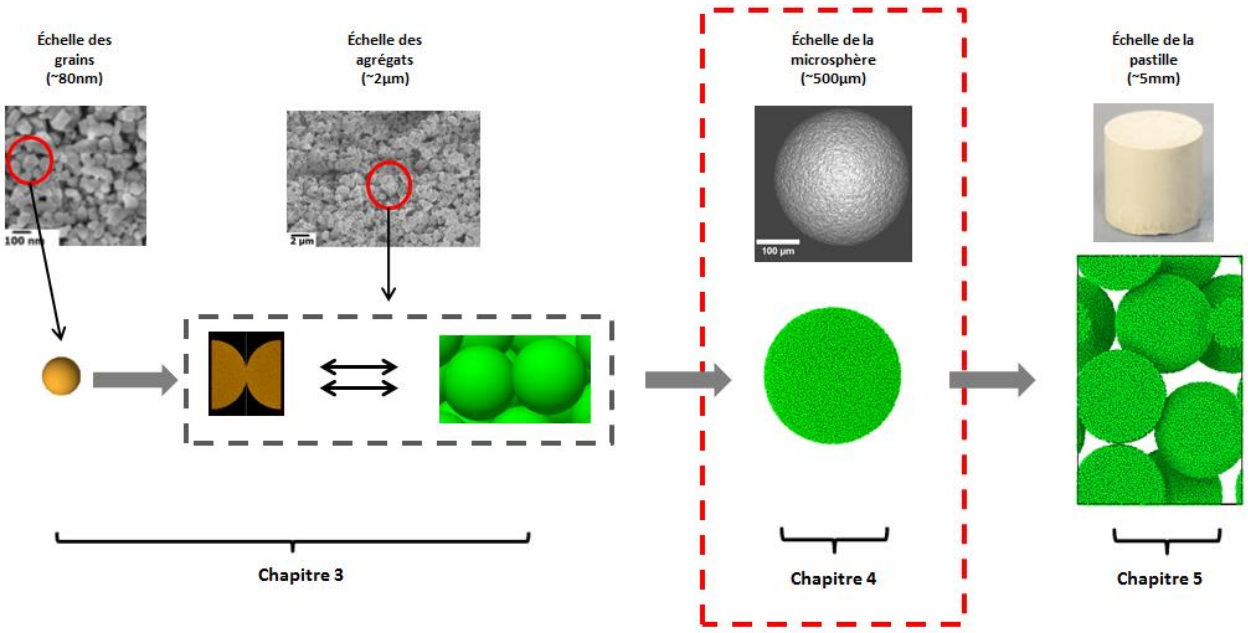


Figure 123 - Démarche utilisée en simulation au cours de ce travail. Chapitre 3 : simulation de l'écrasement d'une microsphère.

Comme il a été montré dans le Chapitre 2, les microsphères sont caractérisées par trois échelles de taille et de microstructure :

- la microsphère (plusieurs centaines de µm) ;
- les agrégats (quelques µm) ;
- les grains (quelques dizaines de nm).

Même si la puissance des ordinateurs s'est considérablement améliorée, la capacité des simulations numériques à modéliser toutes les échelles caractéristiques d'un matériau est limitée et les simulations discrètes (DEM) ne font pas exception. Il est donc indispensable de réduire le nombre de particules mis en jeu dans les simulations pour diminuer les temps de calcul (cf. Chapitre 3). Il a ainsi été décidé de ne pas considérer l'échelle des grains et de ne représenter que les deux échelles les plus élevées : agrégats et microsphères, pour simuler une microsphère.

2.1. Modélisation d'une microsphère en DEM

À partir d'un gaz d'agrégats (Figure 124a), une compression isotrope des agrégats est réalisée pour atteindre la densité d'empilement souhaitée. Une dernière étape de frittage numérique permet de créer des ponts solides entre les agrégats avec le rayon souhaité (Figure 124b). La microsphère DEM est ensuite extraite et est donc représentée comme un empilement poreux de N particules élémentaires sphériques correspondant aux agrégats (Figure 124c). Le processus pour l'obtention d'un empilement compact de particules est détaillé Chapitre 3 section 3.

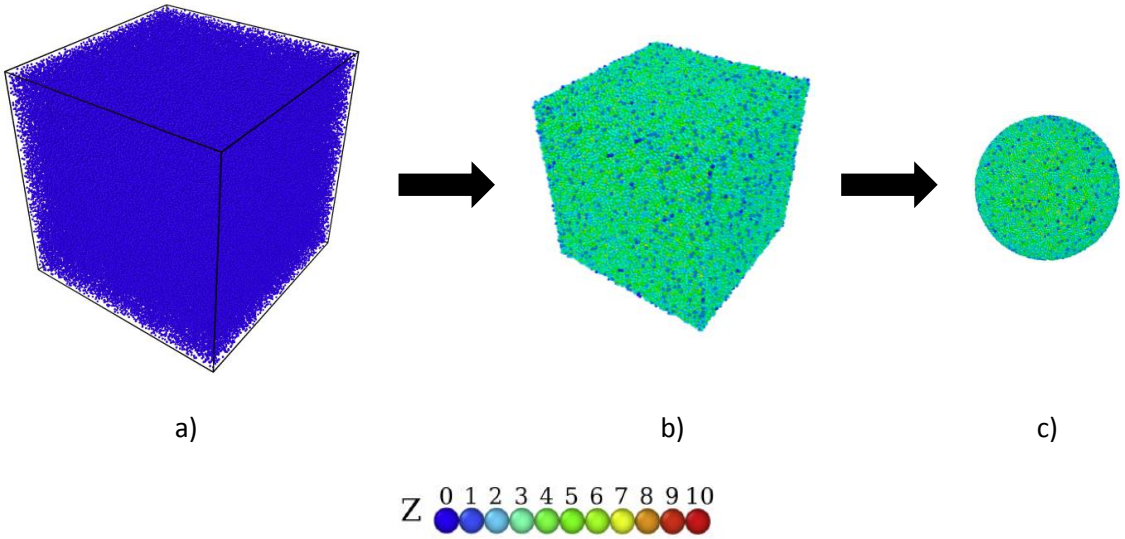


Figure 124 - Extraction d'une microsphère simulée à partir d'un empilement aléatoire compact de particules. Les couleurs correspondent aux nombres de coordination des particules.

Il a été montré au Chapitre 2 que les microsphères obtenues par le procédé WAR ont une description multi-échelle de leur microstructure et sont composées de grains (quelques nanomètres), eux-mêmes regroupés en agrégats (1-5 micromètres). Pour décrire la microstructure interne des microsphères, les agrégats dont la géométrie est relativement complexe (Figure 125), sont représentés par des sphères dont le diamètre est pris égal à 2 µm (Figure 126). Les agrégats sont liés entre eux par des ponts solides et interagissent les uns avec les autres *via* leurs contacts. Cette représentation simplifiée de la microstructure est identique pour les microsphères d'oxyde de cérium et d'oxyde de gadolinium dans une première approche.

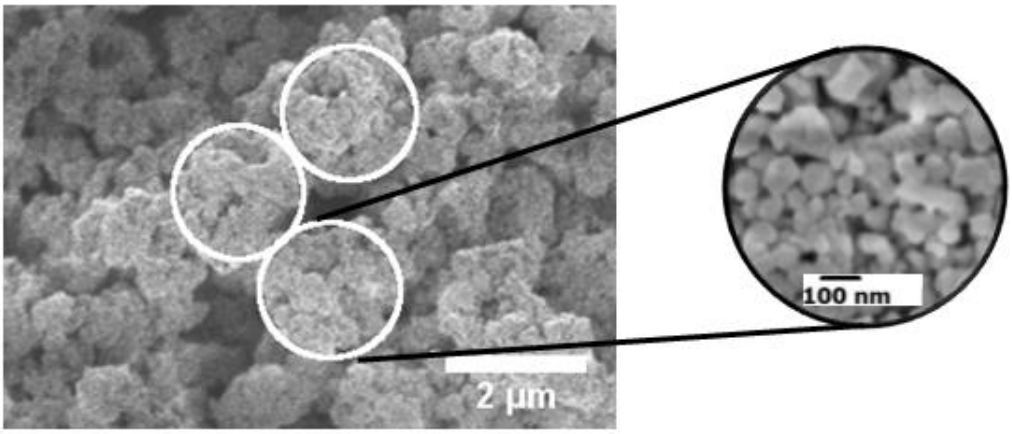


Figure 125 - Observations MEB. Les cercles schématisent les agrégats d'une microsphère de CeO_2 (Remy 2013).

Pour faciliter la compréhension des résultats, le rayon du pont solide entre deux agrégats est pris égal à $a_b/R_{ag} = 0{,}2$ avec R_{ag} le rayon d'un agrégat. Cette valeur de rayon des ponts solides entre agrégats est une valeur approximative de la réalité et est estimée à partir d'observations MEB (Figure 125).

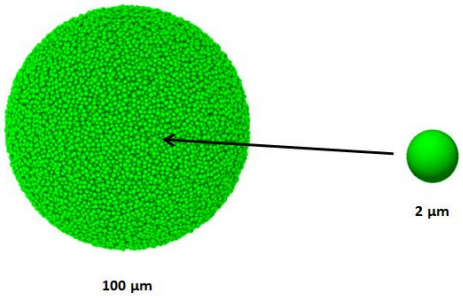


Figure 126 - Représentation d'une microsphère simulée comme un assemblage d'agrégats sphériques de diamètre 2 µm.

L'assemblage d'agrégats liés entre eux par un rayon normalisé de pont solide (a_b/R_{ag}) égal à 0,2 a une densité d'empilement $\rho_{empilement}$. Comme le montre la Figure 125, les agrégats (identifiés par les cercles blancs) sont eux-mêmes poreux. Les mesures de porosimétrie mercure (cf. Chapitre 2 section 2.3.3) ont permis de caractériser cette double porosité (inter et intra-agrégat, Tableau 22 et Tableau 24). La densité apparente totale de la microsphère, $\rho_{apparente}$, s'écrit donc comme le produit de la densité d'empilement d'agrégat $\rho_{empilement}$ (liée à la porosité inter-agrégat) et de la densité des agrégats $\rho_{agrégat}$ (liée à la porosité intra-agrégat) :

$$\rho_{apparente} = \rho_{agrégat} \times \rho_{empilement} \qquad \text{Eq. 58}$$

La densité apparente des microsphères a été mesurée expérimentalement (Tableau 33). Il s'agit donc pour la modélisation discrète de choisir $\rho_{empilement}$ et $\rho_{agrégat}$ pour que leur produit corresponde à la valeur mesurée expérimentalement, $\rho_{apparente}$. Ce choix doit à la fois être guidé par les observations microstructurales et par un souci de simplicité dans la modélisation.

Pour les microsphères Gd_2O_3, qui sont relativement denses quel que soit le mode de calcination ($\rho_{apparente}$ = 0,37 et 0,55), nous faisons le choix de représenter la microstructure par un empilement aléatoire compact d'agrégats sphériques avec une densité d'empilement de 0,64. Les densités des agrégats sont donc dictées par l'Eq. 58 et données au tableau 7. L'empilement de sphères égal à 0,64 est proche de la densité d'un empilement compact aléatoire de sphères, appelé Random Close Packing (Mason 1968, Torquato *et al.* 2000).

Concernant les microsphères CeO_2, qui sont extrêmement poreuses ($\rho_{apparente} = 0{,}17$), deux possibilités ont été testées :

- La première consiste à utiliser une densité d'empilement de 0,64 et donc une densité d'agrégat très faible ($\rho_{agrégat}$ = 0,27) ;
- La seconde consiste à imposer un empilement lâche d'agrégats avec une densité d'empilement plus faible ($\rho_{empilement} = 0{,}48$) associée à une densité d'agrégat de $\rho_{agrégat}$ = 0,35. Cette microsphère est obtenue en éliminant de manière aléatoire un certain nombre d'agrégats dans la microsphère de densité $\rho_{empilement}$=0,64.

Le nombre N de sphères qui modélisent les agrégats doit être suffisamment important pour éviter que les résultats ne soient impactés par un faible nombre de particules, mais sans être trop grand pour garantir des temps de calcul de simulations raisonnables. Pour les microsphères simulées dont la densité d'empilement est de 0,64, un nombre de 80 000 sphères est choisi. Il permet à la fois d'assurer un temps de calcul raisonnable et une discrétisation suffisamment fine de la microsphère en agrégats.

Le rayon de la microsphère simulée, $R_{\mu sphère}$ est calculé en considérant le volume de la microsphère et celui des agrégats :

$$\rho_{empilement} = \frac{N \times \frac{4}{3}\pi R_{ag}^3}{\frac{4}{3}\pi R_{\mu sphère}^3} \qquad \text{Eq. 59}$$

Pour $\rho_{empilement} = 0{,}64$, $N = 80\,000$ et $R_{ag} = 1$ µm. On obtient :

$$R_{\mu sphère} \approx 50 \text{ µm}$$

Le diamètre des microsphères simulées avec $\rho_{empilement} = 0{,}64$ est donc pris égal à environ 100 µm.

Pour $\rho_{empilement} = 0{,}48$, nous avons observé qu'il était nécessaire d'augmenter significativement le nombre d'agrégats pour retrouver la forme des courbes force-déplacement observée expérimentalement Figure 106. Ainsi, le nombre d'agrégats N est fixé pour ces microsphères à 280 000. Le rayon de la microsphère est dans ce cas :

$$R_{\mu sphère} \approx 85 \text{ µm}$$

Les propriétés de ces microsphères simulées sont résumées dans le Tableau 36 :

Tableau 36 – Densités, diamètres, nombre de coordination des agrégats et rayon du pont solide entre deux agrégats pour des microsphères de CeO_2, Gd_2O_3 (poreuses) et Gd_2O_3 (denses).

	N	ρ_{app}^{exp}	$\rho_{empilement}$	ρ_{ag}	$D_{\mu sphère}$ (µm)	D_{ag} (µm)	Z_b	a_b/R_{ag}
CeO_2	80 000	0,17	0,64	0,27	100	2	6,35	0,20
CeO_2	280 000	0,17	0,48	0,35	170	2	4,83	0,20
Gd_2O_3 (poreuses)	80 000	0,37	0,64	0,58	100	2	6,35	0,20
Gd_2O_3 (denses)	80 000	0,55	0,64	0,86	100	2	6,35	0,20

Avec N le nombre d'agrégats, Z_b le nombre de contacts moyen par microsphères, D_{ag} le diamètre des agrégats, a_b/R_{ag} le rayon du pont solide entre deux agrégats.

Rappelons que les diamètres des microsphères expérimentales sont plus grands (Tableau 37) :

Tableau 37 - Diamètres moyens des microsphères expérimentales de CeO_2, Gd_2O_3 (poreuses) et Gd_2O_3 (denses).

	CeO_2	**Gd_2O_3 (poreuses)**	**Gd_2O_3 (denses)**
$D_{\mu sphère}$ (µm)	490 ± 10	380 ± 10	310 ± 25

Remy (Remy 2013) a montré que la force à rupture est proportionnelle au carré du rayon de la microsphère. Ainsi, à partir des valeurs obtenues sur les microsphères simulées avec un diamètre donné (100 µm ou 170 µm), il est possible de comparer les valeurs des forces obtenues avec les microsphères expérimentales grâce à l'équation :

$$F_{simul}(r_{exp}) = F_{simul}(r_{simul})\frac{r_{exp}^2}{r_{simul}^2} \quad \text{Eq. 60}$$

Avec F_{simul} la valeur de la force obtenue en simulation pour une sphère de rayon r_{simul} et r_{exp} le diamètre des microsphères expérimentales.

La constante à appliquer $\left(\frac{r_{exp}^2}{r_{simul}^2}\right)$ aux valeurs de forces obtenues en simulation est donc fonction des microsphères simulées.

Tableau 38 - Valeurs du rapport $\frac{r_{exp}^2}{r_{simul}^2}$ pour des microsphères de CeO_2, Gd_2O_3 (poreuses) et Gd_2O_3 (denses).

	CeO_2 (N=80000)	CeO_2 (N=280000)	Gd_2O_3 (poreuses)	Gd_2O_3 (denses)
$\frac{r_{exp}^2}{r_{simul}^2}$	24,0	8,3	14,4	9,6

2.2. Ajustement des paramètres matériaux

Dans le Chapitre 3, les simulations à la plus petite échelle sur le comportement de deux agrégats en contact composés d'un assemblage de grains étaient basées directement sans ajustement sur des données de la littérature. Les paramètres d'entrée, module d'Young d'un grain (Kanchana *et al.* 2006, Martienssen *et al.* 2006) et énergie de surface (Balakrishnan *et al.* 2010), pouvaient directement être obtenus à partir de la littérature correspondant au cas étudié.

Pour la simulation de l'écrasement d'une microsphère, les paramètres d'entrée utiles à la simulation ne peuvent pas provenir de la littérature. Ils doivent donc être calculés de manière à ajuster la courbe simulée sur les courbes d'écrasement expérimentales (Figure 106).

Les paramètres matériaux du modèle mis en place pour ajuster les courbes simulées sur les courbes expérimentales sont :

- Le rayon du pont solide entre deux agrégats (a_b) ;
- Le module d'Young d'un agrégat (E_{ag}) ;
- La contrainte à rupture entre deux agrégats (σ_b).

Dans la partie précédente décrivant la génération et la représentation d'un empilement numérique, la valeur du rayon du pont solide a été fixée à 0,2 fois le rayon d'un agrégat quel que soit la microsphère simulée. Cette valeur, très approximative de la réalité, est estimée d'après les observations MEB.

Ainsi, pour les tests d'écrasement de microsphères simulées, deux paramètres seulement servent à ajuster les courbes simulées sur les courbes d'écrasement expérimentales : le module d'Young d'un agrégat, noté E_{ag}, et la contrainte à rupture d'un pont solide, notée σ_b. Nous nous appuyons sur les résultats de simulation du Chapitre 3 qui ont montré qu'au cours d'un essai de traction et de cisaillement les contraintes atteintes pour la rupture d'un pont solide sont similaires. Ainsi, la contrainte à rupture d'un pont solide est prise identique en traction et en cisaillement à l'échelle du pont solide entre deux agrégats de la microsphère. Notons que le coefficient de Poisson des agrégats intervient aussi sur la force transmise au

pont solide, il a cependant un effet limité *via* le terme en $1-\nu^2$ de l'Eq. 34. Nous le fixons à 0,3 (Le Neindre 1991).

Comme décrit au Chapitre 3, dans les simulations sur l'écrasement d'une microsphère, les contraintes normales et tangentielles s'appliquant sur un pont solide sont décrites par les équations :

$$\sigma_N = \frac{N_b}{\pi a_b^2} - \frac{4|M_T|}{\pi a_b^3} \qquad \text{Eq. 61}$$

$$\sigma_T = \frac{|T_b|}{\pi a_b^2} + \frac{2|M_N|}{\pi a_b^3} \qquad \text{Eq. 62}$$

Avec a_b le rayon du pont solide entre deux agrégats, N_b et T_b respectivement les forces normales et tangentielles sur le pont solide (Eq. 34 et Eq. 35) et M_N et M_T respectivement les moments résistants en torsion et flexion (Eq. 36 et Eq. 37).

À chaque pas de temps, les contraintes normales et tangentielles s'appliquant sur un pont solide sont calculées. Lorsque la valeur, soit de la contrainte normale, soit de la contrainte tangentielle, s'appliquant sur un pont solide est supérieure à la valeur de contrainte à rupture σ_b, le critère de rupture du pont solide est validée (Tableau 30) et le pont solide est considéré rompu.

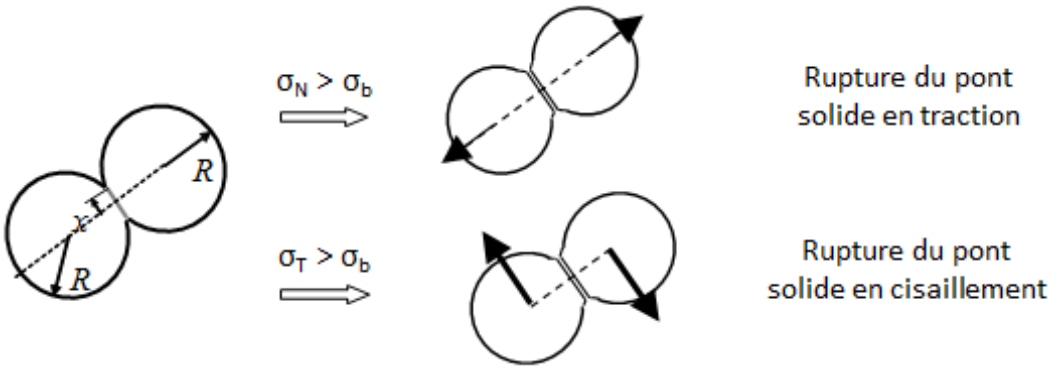


Figure 127 - Description du mode de rupture d'un pont solide en traction et en cisaillement.

Le coefficient de frottement entre les particules de la microsphère et les modules de compression est aussi, a priori, un paramètre matériau à prendre en compte pour l'essai. Pour s'assurer que la microsphère ne glisse pas pendant l'essai d'indentation, nous avons imposé un coefficient de frottement de 0,5. Une comparaison avec un essai où le frottement entre les particules et les modules de compression a été fixé à zéro n'a pas montré de différence notable sur la force à rupture. Un coefficient de frottement de 0,5, fixé arbitrairement, est également ajouté pour prendre en compte le frottement entre deux agrégats lorsque le pont solide les liants a cassé en cisaillement.

Finalement, le module de compression ou plateau mobile est lui aussi caractérisé par ses propriétés mécaniques. Un module d'Young de 200 GPa est choisi afin de prendre en compte sa grande rigidité par rapport à celle des agrégats.

2.2.1. Influence des paramètres matériaux de la simulation

Avant de procéder à l'ajustement des paramètres matériau à partir des courbes d'écrasement obtenues expérimentalement, il est intéressant de comprendre dans un premier temps l'effet de chacun des deux paramètres d'ajustement, le module d'Young de l'agrégat (E_{ag}) et la contrainte à rupture entre deux agrégats (σ_b), sur les courbes d'écrasement simulées.

Dans le cas des empilements compacts ($\rho_{empilement} = 0{,}64$) la pente de la courbe d'écrasement est essentiellement dictée par la valeur du module d'Young des agrégats (Figure 128a) tandis que la valeur de la force maximale (notée F_{max}) est liée étroitement à la valeur de la contrainte à rupture σ_b (Figure 128b). La valeur de E_{ag} influence néanmoins la valeur de la force à rupture des microsphères simulées tandis que la valeur de σ_b n'a pas d'influence sur la valeur de la pente de la courbe d'écrasement.

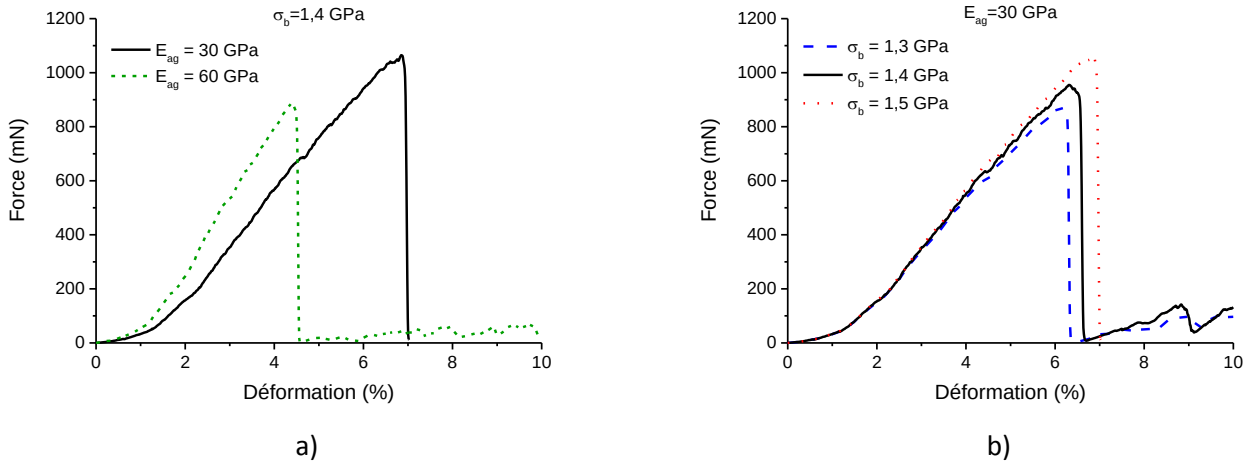
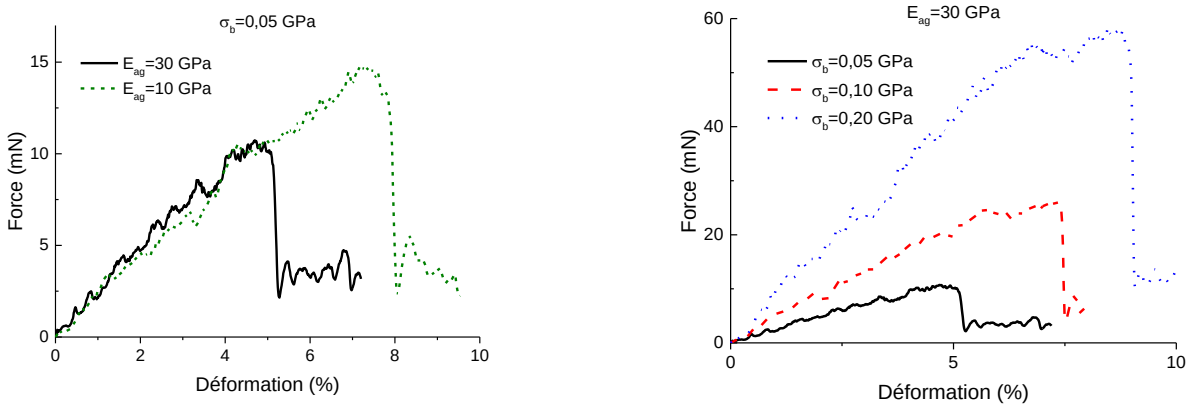


Figure 128 - Influence des paramètres d'entrée a) E_{ag} (avec σ_b =1,4 GPa) et b) σ_b (avec E_{ag}=30 GPa) sur les courbes d'écrasement simulées de microsphères denses ($\rho_{empilement}$ = 0,64).

Pour les empilements poreux ($\rho_{empilement} = 0{,}48$), c'est-à-dire avec 280 000 particules, l'influence des paramètres d'entrée sur les courbes d'écrasement simulées est plus complexe (Figure 129). La pente de la courbe simulée est régie essentiellement par la contrainte à rupture entre deux ponts solides. La valeur de la force à rupture est quant à elle régie par le module d'Young des agrégats. Dans le cas d'un empilement poreux, l'influence des paramètres d'entrée est donc inversée par rapport à un empilement compact. Cette différence peut s'expliquer par le fait que dans un empilement très poreux, l'endommagement de la microsphère et donc le réarrangement des agrégats est plus important que le cas des empilements compacts. Même aux petites déformations, nous avons observé pour les microsphères poreuses un endommagement important (nombre de ponts solides rompus). La rupture des ponts solides (dictée par la valeur de σ_b) pilote donc la pente de la courbe force-déformation comme indiqué par la Figure 129b. On remarque également que la courbe d'écrasement est plus bruitée que dans le cas d'un empilement compact. Pour obtenir les mêmes courbes que celles présentées Figure 128 il faudrait augmenter encore plus le nombre d'agrégat dans la microsphère et donc rallonger le temps de calcul des simulations.



a) b)

Figure 129 - Influence des paramètres d'entrée a) E_{ag} (avec σ_b=0,05 GPa) et b) σ_b (avec Eag=30 GPa) sur les courbes d'écrasement simulées de microsphères denses ($\rho_{empilement}$=0,48).

2.2.2. Ajustement pour la température de calcination de 800°C

L'ajustement de la courbe simulée sur les courbes expérimentales est réalisé grâce à des couples de paramètres d'entrée (E_{ag}, σ_b). Nous détaillons ici cet ajustement pour les microsphères obtenues avec une température de calcination de 800°C. La Figure 130 montre la comparaison entre les courbes expérimentales et simulées. Les courbes d'écrasement des microsphères simulées reproduisent très correctement les courbes expérimentales. Les trois étapes de la courbe d'écrasement sont appréhendées par la simulation :

- Aux faibles déformations ($\varepsilon < 1$ à 2%), on observe une augmentation non-linéaire de la force. Cette étape correspond à la mise en place de la microsphère sous les deux modules de compression ou plateaux mobiles (mouvement de corps rigide) qui fait intervenir translation et rotation de la microsphère. Cette étape fait aussi intervenir, comme on le verra plus en détail à la section « phénoménologie de la rupture d'une microsphère » (Chapitre 4 section 2.3), des ruptures très localisées sous le module de compression ;
- La deuxième étape est caractérisée par une augmentation linéaire de la force avec la déformation ($\varepsilon > 1$ à 2%) jusqu'à la rupture ;
- La dernière étape correspond à la rupture catastrophique de la microsphère.

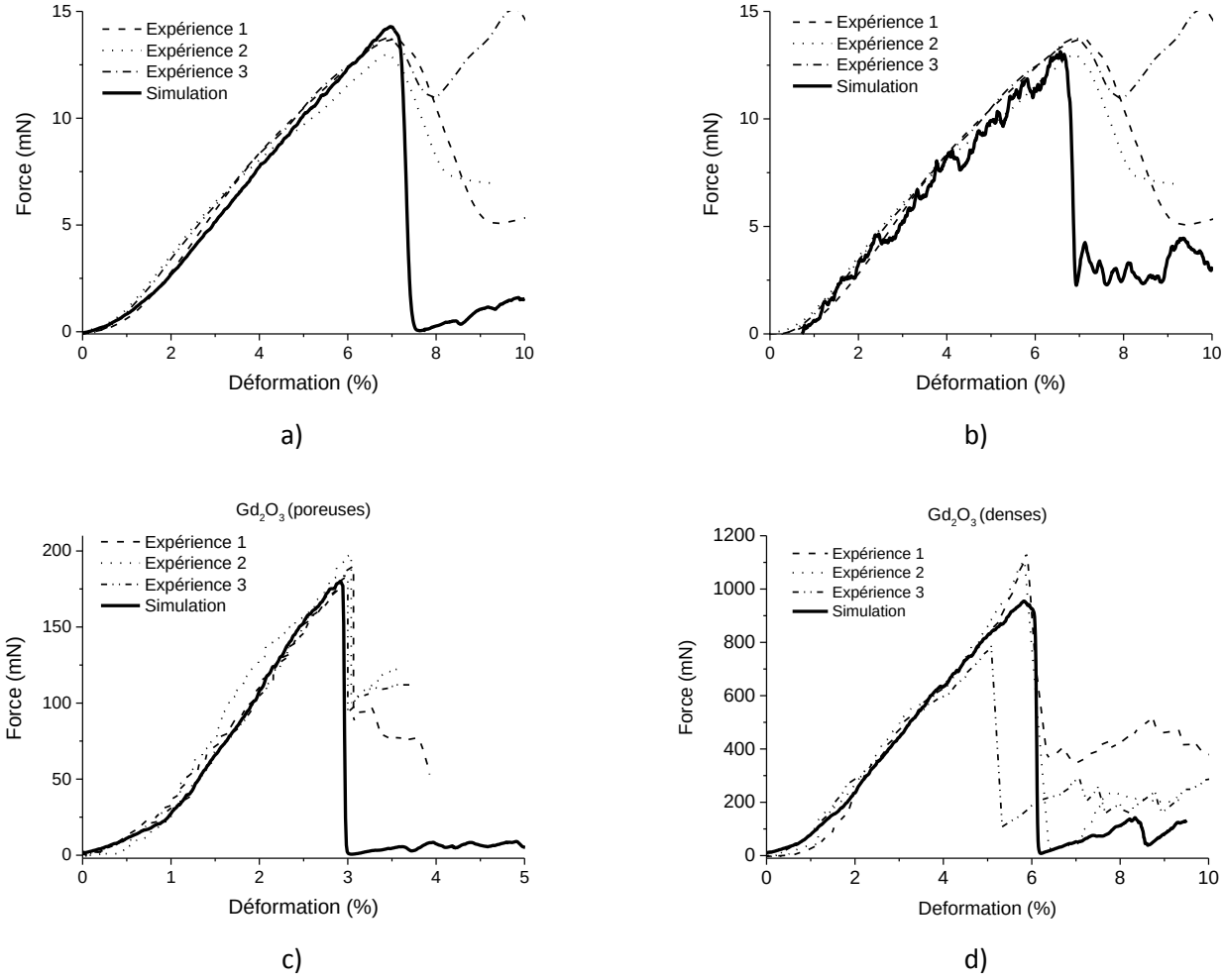


Figure 130 - Courbe d'écrasement simulée ajustée sur les courbes d'écrasement expérimentales pour une microsphère a) CeO_2 pour un empilement compact (80000 particules), b) CeO_2 pour un empilement poreux (280000 particules), c) Gd_2O_3 (poreuses) calcinée dans un four à moufle et d) Gd_2O_3 (denses) calcinée dans un four tubulaire à 800°C.

Les paramètres d'entrée mis en jeu pour l'ajustement des courbes d'écrasement présentées ci-dessus (Figure 130) sont regroupés dans le Tableau 39 :

Tableau 39 - Paramètres d'entrée utilisés pour l'ajustement des courbes d'écrasement simulées pour les microsphères de CeO_2 (selon deux hypothèses) et Gd_2O_3 calcinées dans un four à moufle et Gd_2O_3 calcinées dans un four tubulaire à 800°C.

	N	$\rho_{empilement}$	Z_b	a_b/R	E_{ag} (GPa)	σ_b (GPa)
CeO_2	80000	0,64	6,35	0,20	0,15	0,01
CeO_2	280000	0,48	4,83	0,20	20,0	0,05
Gd_2O_3 (poreuses)	80000	0,64	6,35	0,20	20,0	0,25
Gd_2O_3 (denses)	80000	0,64	6,35	0,20	28,0	1,3

- Dans le cas d'une calcination en four moufle, le module d'Young pour l'ajustement de l'oxyde de gadolinium (Gd_2O_3 poreuses) est plus de 100 fois supérieur à celui du cérium avec $\rho_{empilement} = 0{,}64$ et la contrainte à rupture entre deux ponts solides 25 fois supérieure. Ces résultats semblent traduire le comportement atypique du cérium observé expérimentalement et dont les propriétés obtenues après des essais d'écrasement sont reportées dans le Tableau 33. Au vue des modules d'Young déterminés Chapitre 3 section 5.1, les valeurs trouvées dans le cas du CeO_2 avec un modèle compact d'empilement ne semblent pas réalistes avec des valeurs attendues dans le cas de céramiques (Le Neindre 1991) ;
- La représentation d'une microsphère de cérium plus poreuse ($\rho_{empilement} = 0{,}48$) permet donc d'ajuster les courbes expérimentales avec un module d'Young plus réaliste dans le cas de céramiques (E_{ag} = 20 GPa). La contrainte à rupture du pont solide entre deux agrégats reste très faible et correspond à la très faible tenue mécanique des microsphères de CeO_2 (F_{max}=14 mN) ;
- Dans le cas d'une calcination dans deux fours différents pour les microsphères de Gd_2O_3, (poreuses et denses), les deux modules d'Young utilisés pour l'ajustement des courbes simulées sur les courbes expérimentales sont proches. Le module d'Young est légèrement plus élevé dans le cas de Gd_2O_3 (denses) et traduit le fait que les agrégats ont une densité apparente supérieure. La différence de comportement mécanique des microsphères (pour rappel les forces à rupture sont de 190 mN pour Gd_2O_3 (poreuses) et 1000 mN pour Gd_2O_3 (denses)) est marquée en simulation par une différence de contrainte à rupture entre les ponts solides. Une calcination dans un four tubulaire entraine donc un renforcement des liaisons entre agrégats caractérisée en DEM par une augmentation de la tenue mécanique des ponts solides entre agrégats.

Les valeurs de modules d'Young obtenues pour l'ajustement des courbes simulées dans le cas de microsphères de Gd_2O_3 et CeO_2 poreuses ($\rho_{empilement} = 0{,}48$) sont de 28 et 20 GPa respectivement. Ces valeurs de modules d'Young sont cohérentes avec les ordres de grandeur estimés au Chapitre 3 (Figure 97) avec l'essai de traction et par calcul numérique (25 GPa pour x_b/R=0,2, (Kumar *et al.* 2016)).

Il est plus difficile de s'appuyer sur le Chapitre 3 pour les valeurs de contrainte à rupture. Les valeurs de σ_b varient entre 50 MPa et 1,3 GPa si l'on ne considère que les simulations qui aboutissent à des valeurs de modules d'Young réalistes. On peut seulement dire que ces valeurs sont cohérentes avec l'intervalle de valeurs donnée par les simulations (Figure 98).

2.2.3. Influence de la température de calcination

La température de calcination des microsphères influe sur les propriétés structurales et microstructurales des microsphères. L'impact de la température de calcination sur les propriétés mécaniques a été démontré dans la section 1.5 de ce chapitre et a également été simulé par DEM. Dans cette partie, l'influence de la température de calcination a été étudiée sur les microsphères Gd_2O_3 (poreuses).

Tableau 40 - Caractéristiques des microsphères simulées de Gd_2O_3 calcinées à différentes températures.

T_{calc} (°C)	*N*	$D_{\mu sphère\ expérimentale}$ (µm)	$D_{sphère\ simulée}$ (µm)	D_{ag} (µm)	a_b/R_{ag}
800	80000	380 ± 10	100	2,00	0,20
1000	80000	380 ± 10	100	2,00	0,20
1400	80000	330 ± 10	87	1,74	0,20

Nous avons fait le choix de garder le rapport a_b/R_{ag} identique quelle que soit la température de calcination pour faciliter l'interprétation des résultats. La taille des microsphères est adaptée en faisant varier la taille des agrégats. Il semblerait, au vu des microscopies réalisées sur des microsphères calcinées à 1400°C (cf. Chapitre 2 section 3.3) que la coalescence des grains entraîne une croissance de la taille des contacts entre agrégats (rapport a_b/R_{ag}). Il est toutefois impossible de donner une valeur précise de cette augmentation et la variation de la valeur de a_b/R_{ag} ajouterait donc un paramètre d'entrée supplémentaire aux simulations.

Tableau 41 - Paramètres d'entrée pour l'ajustement de courbes simulées de Gd_2O_3 calcinées à différentes températures dans un four à moufle.

T_{calc} (°C)	E_{ag} (GPa)	σ_b (GPa)
800	20,0	0,25
1000	20,0	0,30
1400	60,0	1,50

L'augmentation de la température de calcination implique une augmentation des propriétés élastiques des agrégats comme leur module d'Young et la valeur de contrainte à rupture du pont solide entre deux agrégats. Cette évolution s'explique par la coalescence des grains qui renforce la cohésion des agrégats à 1400°C entraînant une augmentation de la densité des agrégats et de la microsphère et qui conduit par conséquence à une augmentation de la force à rupture de la microsphère.

2.3. Phénoménologie de la rupture d'une microsphère

Outre l'évolution de la force avec la déformation, les simulations discrètes donnent des informations qualitatives et quantitatives qui ne sont pas atteignables expérimentalement. Dans cette section, les simulations discrètes sont exploitées pour mieux appréhender la rupture des microsphères.

La Figure 131 décrit l'évolution du nombre de ponts solides entre agrégats rompus au cours de l'essai simulé. Deux modes de rupture sont possibles dans le modèle : cisaillement et traction (Figure 127). Associée à la Figure 130a, la Figure 131 permet de proposer un scénario cohérent de l'écrasement de la microsphère.

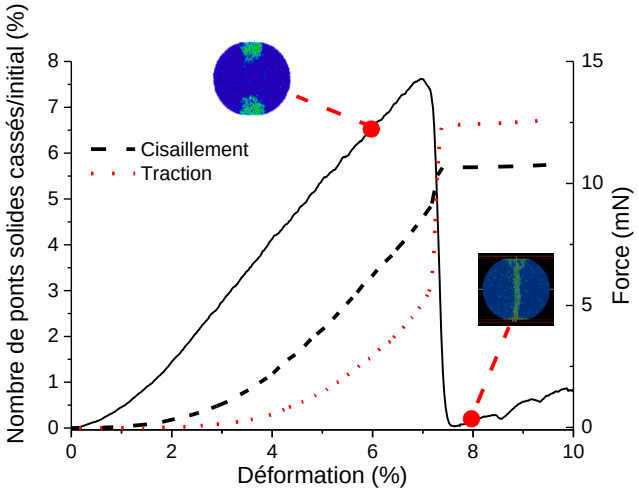


Figure 131 - Nombre de liaisons cassées en cisaillement et traction lors de l'écrasement d'une microsphère simulée de CeO_2.

L'augmentation de la force avec la déformation, en début d'écrasement, est associée :

- À des ruptures de ponts solides, majoritairement en cisaillement ;
- À une déformation de la microsphère simulée sous les deux modules de compression ou plateaux mobiles où la majorité des contraintes est concentrée (Figure 132a→d).

Pour des déformations inférieures à la déformation à rupture, les ponts solides cassés sont situés majoritairement sous les modules de compression ce qui confirme que l'augmentation de la force est le résultat d'un endommagement conséquent sous les plateaux mobiles comme observé expérimentalement (Figure 110 et Figure 113). Il n'existe donc pas à proprement parler de déformation élastique de la microsphère. Avant la rupture catastrophique de la microsphère, les ponts solides situés loin des modules de compression ne sont pas ou peu rompus. Une fois la rupture catastrophique effective, les ruptures de ponts solides pavent la surface de la (ou des) fissures (Figure 132e).

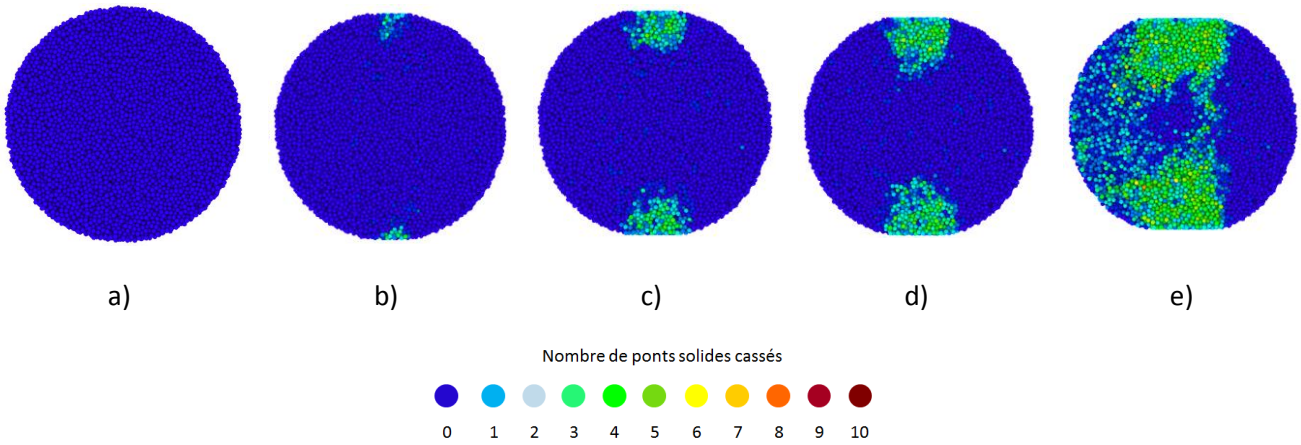
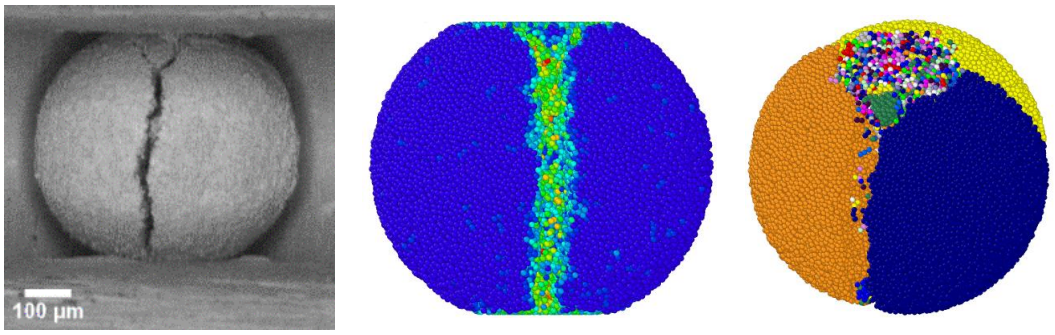


Figure 132 - Vue en coupe de l'endommagement d'une microsphère simulée de CeO_2 (N=80000) à différentes déformations. a) 0%, b) 3%, c) 5%, d) 6% et e) 8%. Les couleurs représentent le nombre de ponts solides cassés.

À partir d'un certain couple force-déformation, une chute brutale de la force est donc observée traduisant l'apparition d'une fissure dans la microsphère. L'initiation et la propagation de cette fissure est due à une augmentation du nombre de ponts solides cassés, en cisaillement et surtout en traction (Figure 131).

L'augmentation brutale du nombre de ponts solides cassés en traction aux alentours de la fracture macroscopique, indique que la propagation de la fissure à travers la microsphère s'opère par traction sur les deux lèvres de la fissure. Nous avons observé que la propagation de la fissure s'effectue depuis l'un des deux modules de compression vers le centre de la microsphère puis par coalescence avec la zone endommagée de l'autre module de compression. L'aspect de la microsphère après rupture est similaire à celui observé par microscopie électronique (Figure 133a et b). En particulier on remarque des branchements de la fissure principale sous les modules de compression. Par ailleurs, la microsphère se fracture en 2 ou 3 morceaux en fonction des essais (Figure 133c) comme observé expérimentalement.



a) b) c)

Figure 133 - a) Écrasement d'une microsphère de CeO_2 à 8% de déformation. Écrasement simulé d'une microsphère de CeO_2 (N=80000) : b) visualisation des ponts solides cassés, c) visualisation des morceaux après fracture.

Afin d'estimer la dispersion des simulations numériques, la reproductibilité des essais d'écrasement simulés a été réalisée. Sur la même microsphère, trois écrasements suivant les axes x, y et z ont été réalisés. Ce test de reproductibilité, permet de définir une borne inférieure de dispersion, il ne s'agit pas de réaliser réellement trois essais d'écrasement selon l'axe z sur trois microsphères différentes ayant la même densité d'empilement, mais cet essai donne néanmoins une bonne idée de la reproductibilité des simulations. Les trois courbes simulées obtenues sont quasiment identiques démontrant la reproductibilité des simulations (Figure 134), cette dispersion est comparable à celle observée expérimentalement.

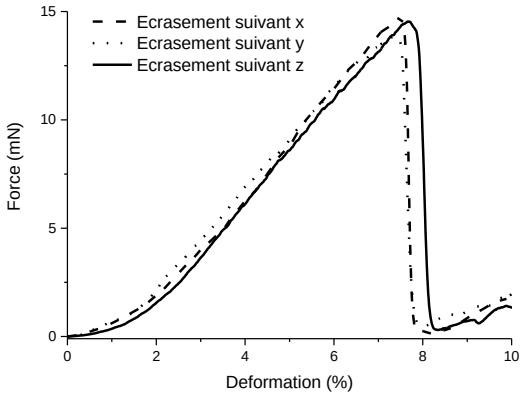


Figure 134 - Reproductibilité des essais d'écrasement en simulations discrètes. Écrasement suivant les directions x, y et z.

2.4. Prise en compte des défauts microstructuraux

Dans le Chapitre 2, il a été montré que les microsphères d'oxyde synthétisées par le procédé WAR pouvaient présenter des défauts dans leurs microstructures internes (Figure 62). La représentation numérique de ces défauts dans la microstructure a donc été étudiée pour mieux comprendre l'impact qu'ils pouvaient avoir sur les propriétés mécaniques des microsphères d'oxyde. Dans un premier temps nous représenterons des défauts idéalisés puis nous tenterons de nous rapprocher de la microstructure réelle en utilisant les données issues de la tomographie X (Chapitre 2 section 2.3.2).

2.4.1. Défauts de forme géométrique

Des défauts ayant des formes géométriques classiques ont été simulés, comme par exemple un défaut central sphérique ou ellipsoïdal. La vue en coupe des microsphères présentant les défauts est montrée Figure 135 où les particules vertes représentent les agrégats et les particules rouges recouvrent le défaut. Les particules rouges sont supprimées de la microstructure pour générer le défaut.

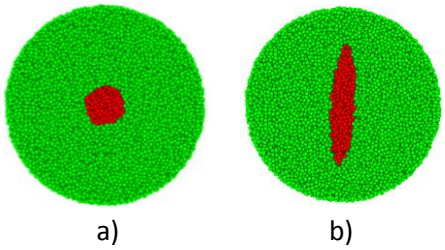


Figure 135 - Représentation de microsphères simulée avec des défauts a) sphérique de rayon 10 µm et b) ellipsoïdaux. $R_{\mu sphère}$ = 50 µm.

Les essais de simulation de l'écrasement de microsphères incorporant un défaut central sphérique montrent que jusqu'à un rayon du défaut de l'ordre de 20% de celui de la sphère, les courbes d'écrasement ne sont pas ou que très légèrement influencées par la présence du défaut. Les microsphères avec un défaut sphérique de petite taille ont des courbes d'écrasement quasiment identiques à la microsphère sans défaut (courbe noire Figure 136).

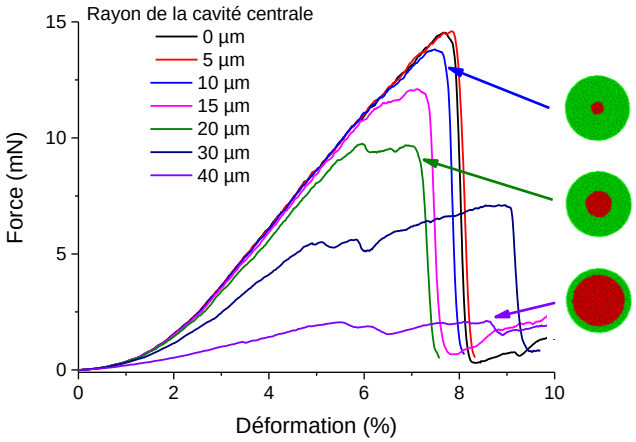


Figure 136 - Courbes d'écrasement pour des microsphères incorporant un défaut central sphériques de différents diamètres. $R_{\mu sphère}$ = 50 µm.

Le peu d'effet du défaut central pour des cavités de petites tailles s'explique assez simplement puisque la fraction volumique de la cavité varie avec le cube du rapport des rayons de la cavité et de la microsphère :

$$\%V_{cavité} = \left(\frac{R_{cavité}}{R_{\mu sphère}}\right)^3 \times 100 \qquad \text{Eq. 63}$$

Par exemple, une cavité de 10 µm de rayon occupe moins de 1% du volume total.

Lorsque le diamètre de la cavité sphérique augmente, deux comportements sont identifiés :

- Pour la sphère avec une cavité centrale de 15 µm de rayon, le comportement fragile de la microsphère est toujours présent mais la force à partir de laquelle la microsphère se fracture diminue. La cavité centrale fragilise ainsi la microstructure des microsphères ;
- Au-delà de cette valeur de rayon de cavité, le comportement des microsphères n'est plus fragile. La courbe d'écrasement exhibe un plateau en force correspondant à un effondrement de la coque entourant la cavité. Ce plateau peut être conséquent comme le montre la courbe associée à la cavité la plus importante (qui représente dans ce cas plus de 50 % du volume de la microsphère).

Lors d'un essai d'écrasement sur une microsphère présentant un défaut de forme ellipsoïdale à l'intérieur de sa microstructure, les courbes d'écrasement ne sont que très légèrement modifiées par rapport à un essai sur une microsphère ayant une microstructure sans défaut. Le défaut sous forme ellipsoïdale testé ici a un grand axe de rayon 30 µm ($R_{grand\ axe}$) et un petit axe de rayon 6 µm ($R_{petit\ axe}$). L'axe de symétrie de l'ellipsoïde est le grand axe, conduisant ainsi à un défaut sous forme de ballon de rugby. Le volume occupé par le défaut est de :

$$\%V_{éllipsoide} = \frac{R_{grand\ axe} \times {R_{petit\ axe}}^2}{{R_{\mu sphère}}^3} \times 100 \qquad \text{Eq. 64}$$

Pour ce défaut, le volume occupé par l'ellipsoïde représente moins de 1% du volume de la microsphère.

Des essais suivant différentes directions ont été réalisés pour déterminer l'influence qu'avait l'orientation de l'ellipse par rapport à la direction de l'écrasement. Les courbes ainsi obtenues ne sont pas significativement différentes les unes des autres, le volume occupé par le défaut est trop faible pour que ce dernier ait une réelle influence sur le comportement mécanique des microsphères (Eq. 64). Un défaut ellipsoïdal ayant un axe de rotation suivant le petit axe (lentille) aurait sans doute une influence plus importante que le défaut testé ici en raison d'un volume plus important occupé dans la microsphère.

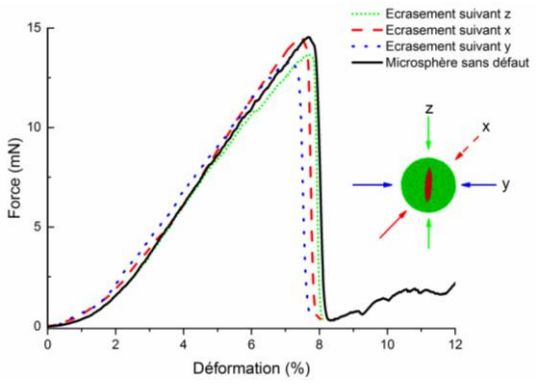


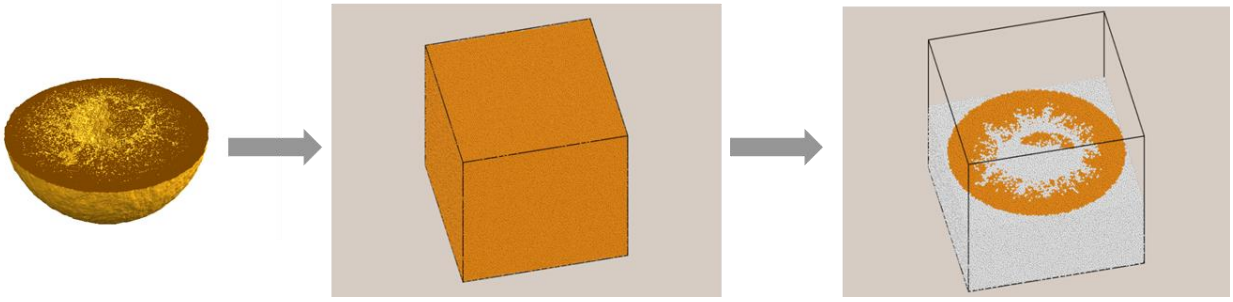
Figure 137 - Courbes d'écrasement d'une microsphère incorporant un défaut ellipsoïdal suivant plusieurs directions et comparaison avec une microsphère « pleine ».

2.4.2. Défauts observés en tomographie X

Dans le Chapitre 2, des observations par tomographie X ont été présentées (Figure 62). Ces images en 3D ont permis de confirmer l'existence d'un défaut central à l'intérieur des microsphères. L'intérêt de la tomographie X est de documenter précisément l'ampleur et la morphologie de ce défaut. Ce défaut peut être représenté en simulations discrètes en couplant les images issues des observations de tomographie X avec une microstructure DEM. Ce genre d'étude a déjà été mené par exemple par Olmos et al. (Olmos *et al.* 2009) pour étudier le frittage de particules ou par Roussel (Roussel 2015) pour étudier la compression d'électrodes poreuses utilisées dans les piles à combustibles.

Les images de tomographie X sont dans un premier temps binarisées afin d'obtenir non plus une image en niveaux de gris mais des images en noir et blanc, dans lesquelles le blanc correspond à la matière et le noir au vide. À partir de l'image binaire, le volume du défaut central observé est extrait et est couplé avec une boite de simulation contenant des agrégats de 2 µm de diamètre (Figure 138b). La microstructure observée en tomographie peut ainsi être représentée en DEM quasiment à l'identique (Figure 138c). La densité de cette microsphère simulée, en prenant compte le défaut central, est de 0,60.

La microsphère simulée a un diamètre de 100 µm. La microsphère tomographiée ici a un diamètre proche (90 µm) mais pas rigoureusement identique. Une légère contraction homothétique sur le défaut central est donc imposée.



a) b) c)

Figure 138 - a) Observation en tomographie X d'une microsphère de Gd_2O_3 poreuse. b) Représentation d'une boite de simulation avec des agrégats de 2 µm. c) microsphère simulée avec le défaut observé en tomographie X.

L'écrasement de la microsphère représentée avec le défaut observé en tomographie X est réalisé en prenant les paramètres d'entrée utilisés pour l'écrasement d'une microsphère Gd_2O_3 poreuse simulée avec une densité d'empilement de 0,64, c'est-à-dire E_{ag}=20 GPa et σ_b=0,25 GPa L'essai d'écrasement est ensuite comparé à deux autres essais :

- Un essai d'écrasement sur une microsphère simulée ayant la même densité que celle avec le défaut observé en tomographie X ($\rho_{empilement}$=0,60), mais avec une porosité répartie de manière homogène dans la microstructure, le nombre de contact moyen par agrégat étant ainsi plus faible. Cette microstructure est réalisée en éliminant de manière aléatoire un certain nombre d'agrégats dans la microsphère de densité $\rho_{empilement}$=0,64.
- Un essai d'écrasement sur une microsphère simulée sans défaut et ayant une densité $\rho_{empilement}$=0,64.

Les propriétés des différentes microsphères sont regroupées dans le Tableau 42 :

Tableau 42 - Propriétés des microsphères simulées ayant une densité homogène et incorporant de la porosité par l'intermédiaire d'un défaut observé en tomographie X ou répartie de manière homogène.

	$\rho_{empilement}$	Z_b	a_b/R
Microsphère homogène (dense)	0,64	6,43	0,20
Microsphère défaut tomoX	0,60	6,34	0,20
Microsphère homogène (poreuse)	0,60	6,02	0,20

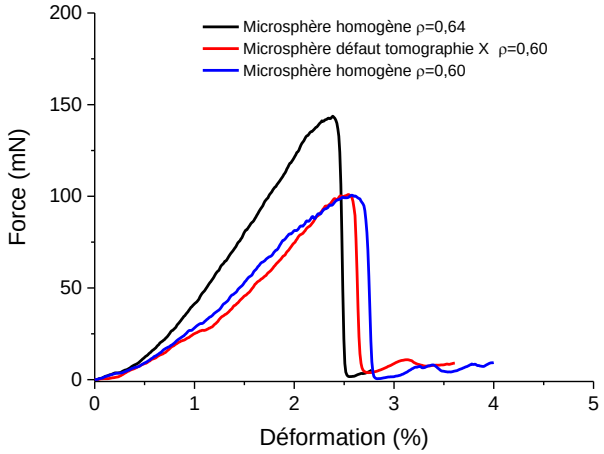


Figure 139 - Courbes d'écrasement de microsphères simulées dense, poreuse et incorporant le défaut observé en tomographie X.

Les courbes d'écrasement de la microsphère simulée avec le défaut observé en tomographie X et de la microsphère ayant la même densité mais répartie de manière homogène ne sont pas significativement différentes, ce qui indique que la densité globale de la microsphère est bien le paramètre microstructural qui pilote essentiellement le comportement mécanique de la microsphère.

Par contre il est clair que la présence du défaut, parce qu'il diminue la densité de la microsphère, affecte la tenue mécanique par rapport à une microsphère sans défaut. La force à rupture est diminuée de 30 % en présence du défaut par rapport à la microsphère sans défaut.

Des essais d'écrasement de microsphères simulées incorporant le défaut observé en tomographie X ont été réalisés suivant différentes directions d'écrasement pour observer l'influence de l'orientation du défaut (Figure 140). Il n'y a pas de différence notable entre les trois courbes : la force à rupture est globalement inchangée et la pente est identique et tend donc à confirmer l'observation faite sur un défaut localisé par rapport à une porosité homogène : la tenue mécanique des microsphères dépend essentiellement de sa porosité totale. La géométrie du défaut central n'a que peu d'influence sur le comportement à l'écrasement des microsphères simulées.

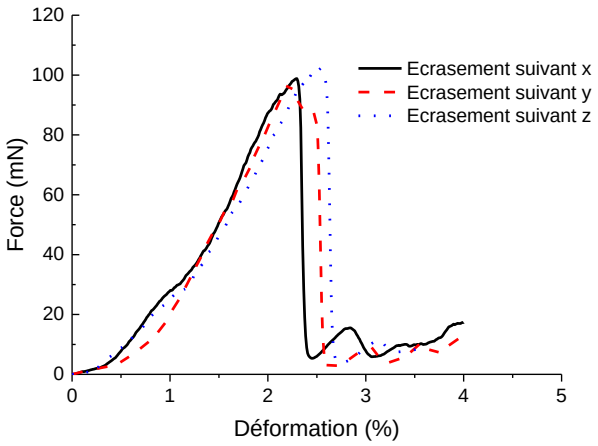


Figure 140 - Reproductibilité des essais d'écrasement d'une microsphère simulée avec le défaut observé en tomographie X. Écrasement suivant les directions x, y et z. E_{ag}=20 GPa, σ_b=0 ,25 GPa.

2.5. Simulation de l'écrasement de deux sphères

La compaction en matrice des microsphères impliquera de nombreux contacts entre microsphères et leur rupture. Dans ce chapitre, nous avons jusqu'ici simulé l'écrasement de la microsphère entre deux modules de compression. Afin de se rapprocher de l'application finale et afin aussi de comparer nos résultats avec les essais avec deux sphères (Chapitre 4 section 1.6), nous simulons ici l'écrasement de deux microsphères.

2.5.1. Deux sphères de tailles identiques

L'écrasement de deux microsphères en contact a été simulé en utilisant deux plans rigides à l'extrémité des deux sphères pour imposer la déformation. Les deux microsphères ont le même diamètre (100 µm chacune), des agrégats identiques (2 µm de diamètre) et sont positionnées l'une à côté de l'autre (Figure 141).

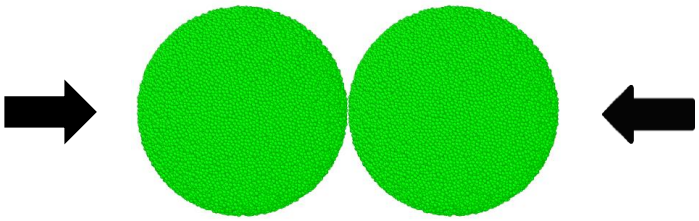


Figure 141 - Représentation DEM de deux microsphères en contact.

Le graphe décrivant l'écrasement des deux microsphères est présenté Figure 142 et est comparé avec celui présentant l'écrasement d'une microsphère. Les paramètres d'entrée sont les mêmes dans les deux cas et correspondent aux paramètres utilisés pour l'ajustement de la courbe simulée de CeO_2 en utilisant la microstructure sans défaut, E_{ag} = 0,15 GPa et σ_b = 0,01 GPa.

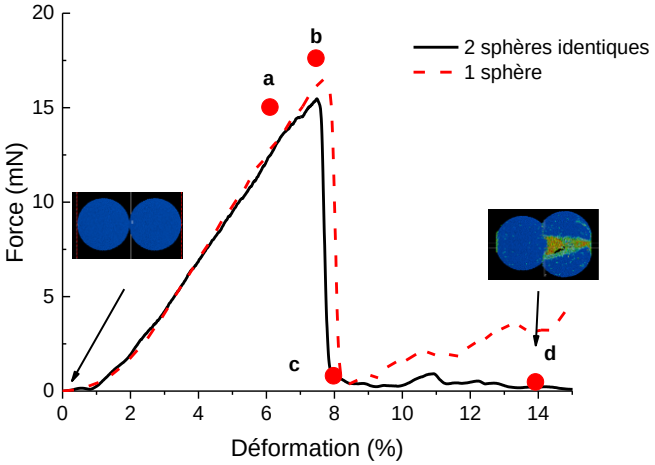


Figure 142 - Courbes d'écrasement de deux microsphères simulées en contact et comparaison avec l'écrasement d'une microsphère simulée, E_{ag}=0,15 GPa, σ_b=0,01 GPa. Les points a, b, c et d renvoient à la Figure 143.

Les deux courbes d'écrasement, deux sphères en contact et une sphère, ne sont pas significativement différentes, indiquant que le comportement à l'écrasement de deux sphères en contact est globalement équivalent à celui d'une sphère seule. La Figure 143 montre l'évolution de l'endommagement jusqu'à la rupture finale d'une des deux microsphères.

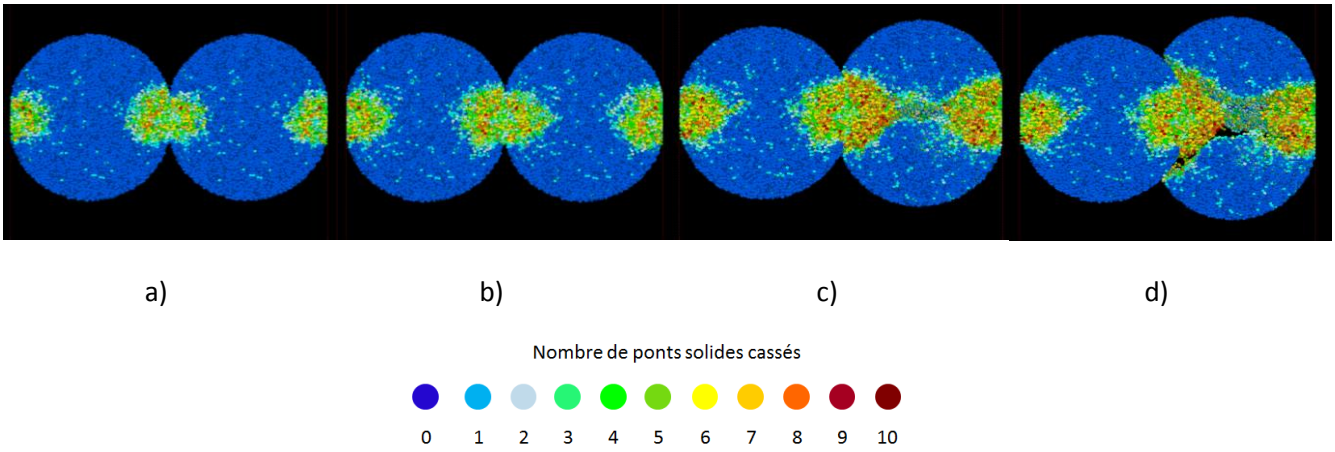


Figure 143 - Vues en coupe de l'écrasement de deux microsphère simulées de même diamètres pour une déformation de a) 6%, b) 7%, c) 8%, d) 14% .

- Dans un premier temps, la force augmente à cause des déformations des microsphères sous les parois mobiles (Figure 143a et b) comme observé expérimentalement. On remarque que l'ampleur de l'endommagement est similaire au contact sphère-sphère et au contact sphère-indenteur ;
- Ensuite, la rupture macroscopique, caractérisée par une chute brutale de la force, intervient. On remarque que seule une des deux microsphères casse comme observé expérimentalement (Figure 143c);
- La présence d'un cône de matière observé expérimentalement (Figure 119) est aussi obtenue dans la simulation. La matière présente dans ce cône provient de la microsphère cassée et joue le rôle de coin pour ouvrir la microsphère de part en part (Figure 143d).

La simulation DEM de l'écrasement de deux microsphères confirme donc que seule une des deux sphères casse. L'autre restant quasiment intègre. Le cône de matière, provenant de la microsphère cassée, se forme à l'interface des deux microsphères. La Figure 144 montre que la microsphère intègre a un déplacement de corps rigide (tous les agrégats qui la constitue se déplacent de manière identique).

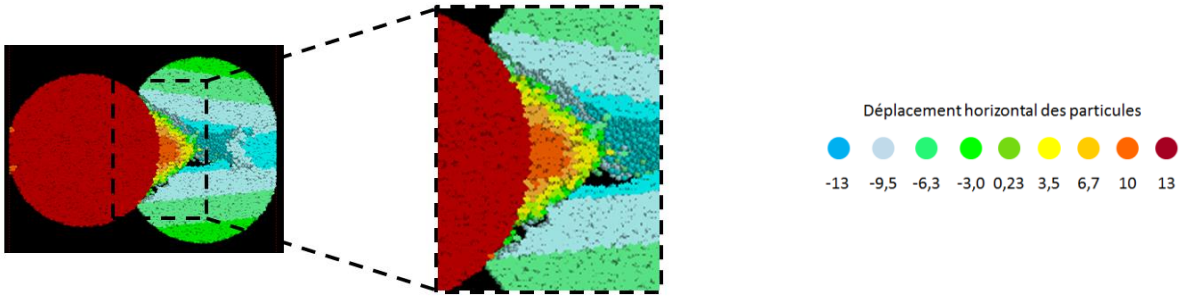


Figure 144 - Observation en DEM du cone de matière densifié formé après fracture d'une microsphère. Les couleurs indique le déplacement suivant l'axe de l'écrasement en µm.

La visualisation de l'écrasement est en accord avec les observations expérimentales. L'écrasement de deux microsphères de diamètre identique qui a été observé expérimentalement est bien reproduit en simulation (Figure 145).

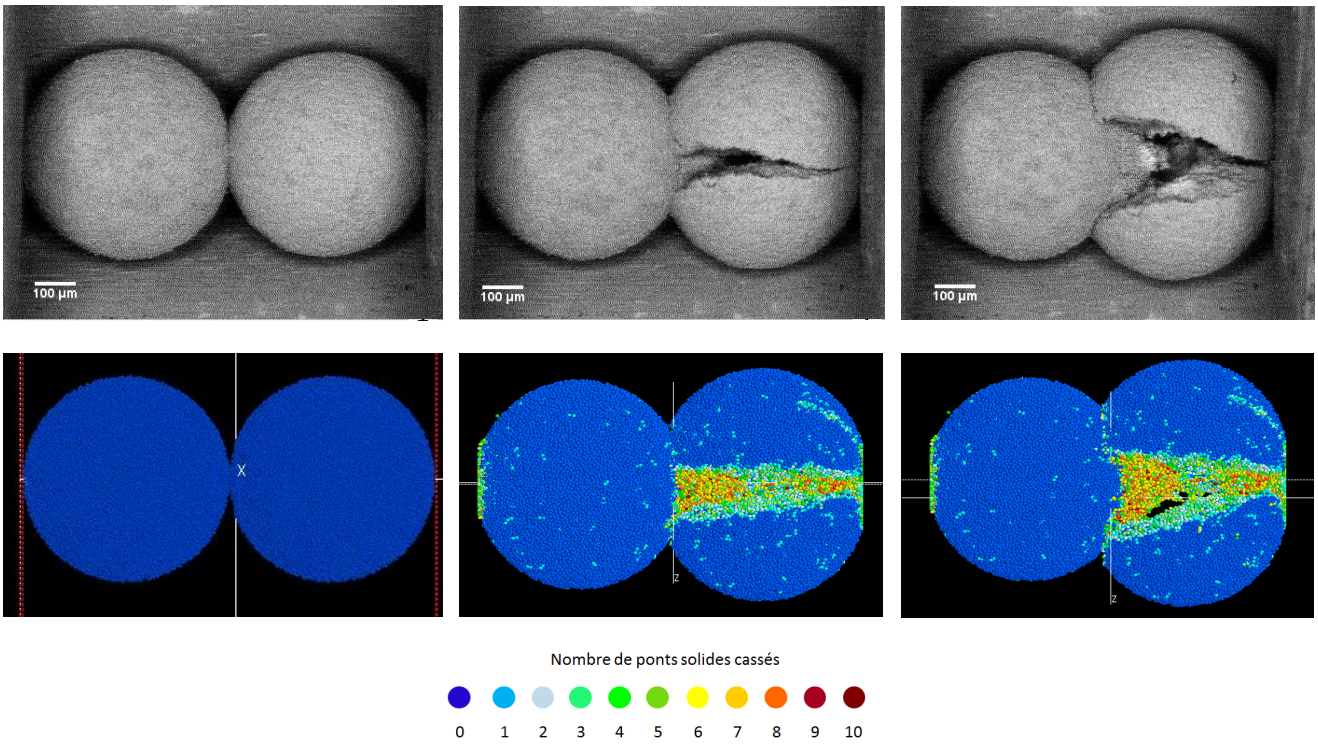


Figure 145 - Observations microscopiques et visualisation DEM de l'écrasement de deux microsphères en contact.

2.5.2. Deux sphères de tailles différentes

De la même façon que ce qui a été mis en œuvre expérimentalement, l'écrasement de deux sphères de diamètres différents a été étudié dans un second temps.

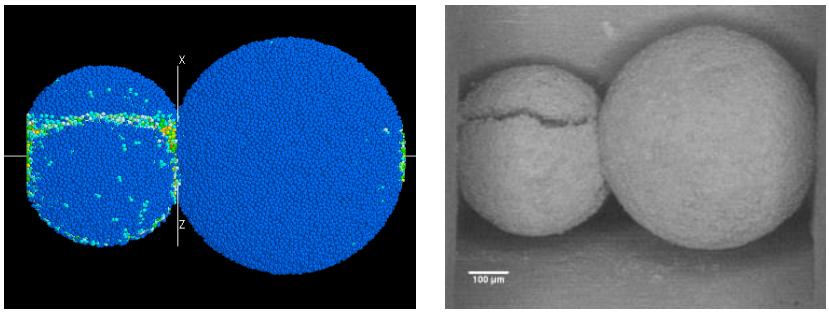
Dans l'optique de se rapprocher au mieux de l'expérience réalisée sur l'écrasement de deux microsphères en contact et de tailles différentes (Figure 146b), les rayons des deux microsphères sont pris de telle façon que :

$$R_{petite\ sphère} = 0{,}7 \times R_{\mu sphère} \qquad \text{Eq. 65}$$

Avec $R_{petite\ sphère}$ le rayon de la plus petite sphère et $R_{\mu sphère}$ le rayon de la plus grande sphère.

La valeur choisie pour le rayon de la petite sphère ($0{,}7 \times R_{\mu sphère}$) vise uniquement à se rapprocher des conditions expérimentales. D'autres essais ont été menés en faisant varier ce rapport. Les observations et conclusions obtenues sont qualitativement les mêmes que celles qui sont résumées ici.

Le diamètre des agrégats est pris identique pour la petite et la grande sphère : 2 µm. Comme ce qui a été observé expérimentalement, la simulation montre que seule la plus petite microsphère casse (Figure 146a).



a) b)

Figure 146 - a) Écrasement de deux microsphères simulées de diamètres différents et b) comparaison avec l'écrasement de microsphères CeO_2.

La courbe d'écrasement des deux microsphères en contact (de rayon $R_{\mu sphère}$ et 0,7x$R_{\mu sphère}$) est présentée Figure 147 et est comparée avec la courbe d'écrasement d'une microsphère de rayon *R*. Les paramètres utilisés pour cette simulation sont E_{ag} = 0,15 GPa et σ_b = 0,01 GPa. La Figure 147 montre la courbe d'écrasement pour les deux microsphères. Il est intéressant de la comparer avec celle issue de l'écrasement d'une seule microsphère de rayon $R_{\mu sphère}$. Le rapport des forces de ces deux courbes suit bien l'Eq. 60 qui traduit que la force est proportionnelle au carré du rayon de la microsphère (avec un facteur $0{,}7^2 \sim 0{,}5$). Autrement dit, la courbe d'écrasement pour les deux microsphères est la même que celle qu'on aurait obtenu avec l'écrasement de la plus petite des deux microsphères.

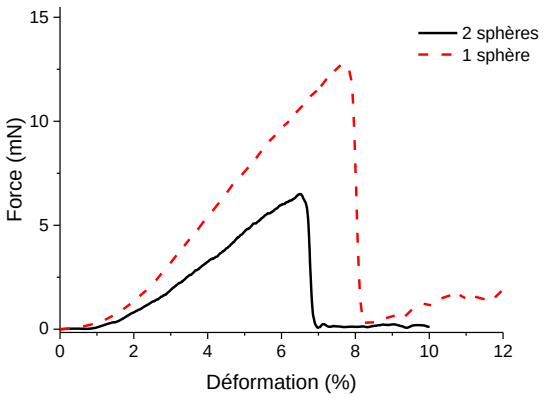


Figure 147 - Courbes d'écrasement simulées de 2 microsphères en contact, l'une avec un diamètre R, l'autre avec un diamètre égal à 0,7xR. Comparaison avec l'écrasement d'une microsphère.

3. Bilan du Chapitre 4

Dans un premier temps, l'écrasement de microsphères synthétisées par le procédé WAR a été étudié expérimentalement. Cette étude a permis de mettre en évidence un comportement fragile des précurseurs quel que soit le lanthanide utilisé. Les tests d'écrasement in-situ ont permis de corréler les courbes d'écrasement d'une microsphère avec des phénomènes particuliers comme des déformations ou des fissures. Les courbes d'écrasement sont caractérisées par une augmentation de la force due à la déformation des microsphères sous les modules de compression suivie d'une rupture fragile due à l'initiation et la propagation d'une ou de plusieurs fissures à travers les microsphères.

Les microsphères de Gd_2O_3 et CeO_2, bien qu'ayant des comportements à la rupture fragiles toutes les deux, ont des propriétés mécaniques très différentes. Les microsphères de CeO_2 ont des valeurs de force à rupture très faibles tandis que celles de Gd_2O_3 ont des valeurs de force à rupture plus de 10 fois supérieures. Les essais d'écrasement sur les microsphères d'oxydes mixtes cérium-gadolinium ont montré que la force à rupture des microsphères augmente avec la teneur en gadolinium. L'influence de la température de calcination a également été mise en évidence : plus la température de calcination est élevée, plus la force à rupture augmente. L'écrasement de deux ou trois microsphères en contact a permis de montrer que seule l'une des microsphères se fracture lors d'un essai d'écrasement. Dans le cas où les deux microsphères ont des diamètres différents, la plus petite des deux casse. La présence d'un cône de matière a également été observée sous les modules de compression ou à l'interface de deux microsphères jouant le rôle de coin pour ouvrir la microsphère fracturée.

Dans un second temps, les essais d'écrasement ont été simulés en DEM et ont permis de déterminer les paramètres des agrégats, c'est-à-dire le module d'Young (E_{ag}) et la contrainte à rupture entre deux agrégats (σ_b). Ces paramètres ont été choisis afin d'ajuster les courbes d'écrasement simulées sur les courbes d'écrasement expérimentales. La visualisation en simulation de l'écrasement reproduit bien les observations in-situ d'écrasement des microsphères d'oxyde. Le début de l'écrasement correspond à une déformation de la microsphère sous les modules de compression. La rupture fragile observée sur la courbe d'écrasement est associée à la création et la propagation d'une ou de plusieurs fissures à travers la microsphère.

La prise en compte de la porosité pour simuler les microsphères de CeO_2 a également permis d'obtenir des paramètres d'ajustement réalistes lorsqu'un empilement lâche d'agrégats est généré (N=280 000). Les défauts observés expérimentalement en tomographie X ont également été simulés en DEM d'abord par un défaut ayant une forme géométrique puis par un défaut observé en tomographie X. L'écrasement de deux microsphères montre en simulation, de la même façon qu'expérimentalement, que seule une microsphère casse : dans le cas de deux microsphères ayant des diamètres différents il s'agit de la plus petite. Un cône de matière densifiée est observé dans la microsphère fracturée, ce qui reproduit bien les observations expérimentales.

Dans ce chapitre, nous avons caractérisé le comportement mécanique des précurseurs oxyde à l'échelle d'une microsphère. D'après les observations expérimentales et les simulations associées, ce chapitre a permis de montrer que les propriétés mécaniques des microsphères d'oxyde synthétisées par le procédé WAR étaient pilotées par la densité apparente des différentes microsphères.

Après s'être intéressé au comportement d'une microsphère, notre étude va se pencher sur le comportement d'un lot de microsphères dans une matrice, ceci afin d'étudier leur mise en forme par compaction.

Chapitre 5

Mise en forme des précurseurs sphérules par compaction : approche expérimentale et numérique

Table des matières Chapitre 5

Chapitre 5. Mise en forme des précurseurs sphérules par compaction : approche expérimentale et numérique *181*

1. Mise en forme de précurseurs sphériques par compaction 181
   - 1.1. Description des essais 181
   - 1.2. Propriétés des pastilles crues 183
   - 1.3. Courbes de compressibilité 184
     - 1.3.1. Interprétation de la courbe de compressibilité de CeO_2 186
     - 1.3.2. Interprétation de la courbe de compressibilité de Gd_2O_3 188
   - 1.4. Observations microscopiques des compacts crus 189
   - 1.5. Influence de la contrainte appliquée 192
   - 1.6. Essai de compression diamétrale 196
   - 1.7. Influence de la teneur en lanthanides dans les microsphères 199
   - 1.8. Influence du tri des résines 201
2. Simulation de l'écrasement d'un lot de microsphères 203
   - 2.1. Construction de l'empilement numérique 203
   - 2.2. Principe de la simulation 205
   - 2.3. Comparaison entre simulation et expérience 206
     - 2.3.1. Compaction de microsphères de CeO_2 206
     - 2.3.2. Compaction de microsphères Gd_2O_3 (poreuses) 207
     - 2.3.3. Compaction de microsphères Gd_2O_3 (denses) 208
   - 2.4. Simulation de la décharge 213
3. Bilan du Chapitre 5 215

Chapitre 5. Mise en forme des précurseurs sphérules par compaction : approche expérimentale et numérique

Ce chapitre est consacré à l'étude de la mise en forme des précurseurs sphériques par compaction. Il a pour but de comprendre les processus de densification lors de l'écrasement d'un lot de microsphères en matrice à travers l'interprétation de courbes de compressibilité expérimentales dans un premier temps et de simulations discrètes sur un Volume Élémentaire Représentatif dans un second temps. L'influence de certains paramètres (teneur en lanthanides, tri de la résine) a également été investiguée pour observer leurs impacts sur les comprimés crus.

1. Mise en forme de précurseurs sphériques par compaction

Les précurseurs d'oxyde métalliques sphériques obtenus par le procédé Weak Acid Resin sont mis en forme sous forme de pastille en appliquant le procédé Calcined Resin Microsphères Pelletization (CRMP) (Remy *et al.* 2012) (Chapitre 1 section 4.2.1). Ce dernier consiste à compacter directement les précurseurs WAR dans une matrice à l'aide d'une presse uniaxiale. Le chapitre ci-après dresse les résultats obtenus pour la compaction de microsphères d'oxyde à différentes contraintes dans le but de comprendre l'évolution de la microstructure du comprimé cru en fonction de la contrainte appliquée et de déterminer la contrainte minimale conduisant à une microstructure suffisamment dense et homogène. Dans cette section toutes les microsphères sont issues de résines dites triées (cf. Chapitre 2 section 1.1). L'influence de l'absence de tri de la résine sera développée à la section 1.8 de ce chapitre.

1.1. Description des essais

Les microsphères sont pressées en matrice à l'aide d'une presse instrumentée uniaxiale simple effet INSTRON d'une capacité de 100 kN et équipée d'un capteur de force de 50 kN. La matrice utilisée pour réaliser la mise en forme des précurseurs oxyde par compaction est une matrice tri-coquille en carbure de tungstène ayant un diamètre interne de 5,165 mm (Figure 148). L'utilisation d'une matrice tri-coquille facilite l'étape d'éjection en permettant l'ouverture de la matrice latéralement pour libérer la pastille crue.

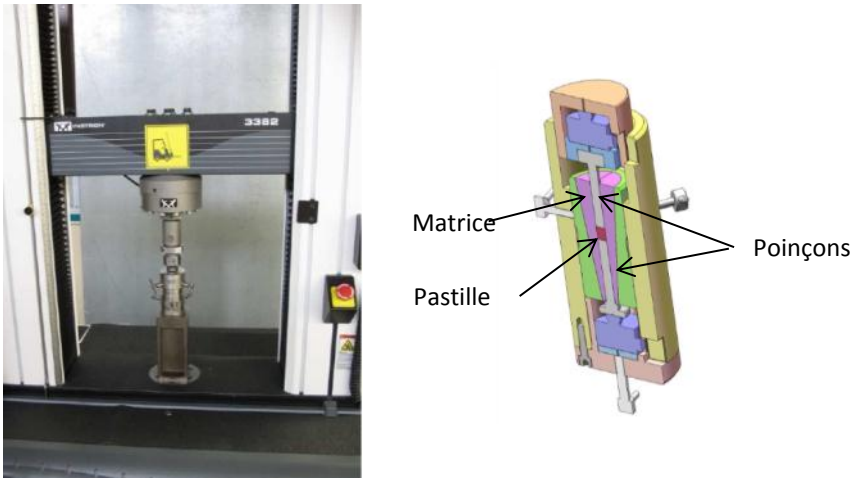


Figure 148 - Presse instrumentée simple effet et matrice tri-coquille.

Différentes contraintes ont été appliquées pour comprendre les phénomènes de réarrangement et de compaction intervenant au cours du pressage des microsphères d'oxyde. La contrainte axiale maximale de travail a été fixée à 560 MPa (par abus de langage, on pourra aussi utiliser le terme pression de compaction pour parler de la contrainte axiale de compaction). Cette valeur a été déterminée en fonction des limites de la presse instrumentée équipée d'un capteur de force 50 kN. Elle correspond aussi aux valeurs de contrainte classiquement utilisées pour presser les pastilles de combustible dans l'industrie nucléaire (Pizette 2009). Les essais ont, dans ce travail, été menés sur une pastille ayant un diamètre de 5,165 mm mais la presse peut également être équipée d'une matrice de diamètre 10 mm. Ainsi, dans ce cas :

$$Pmax = \frac{F}{S} = \frac{50000}{\pi(5 \times 10^{-3})^2} \approx 600 \text{ MPa} \qquad \text{Eq. 66}$$

Pour être au maximum de capacité de la presse instrumentée et avoir des valeurs proches des valeurs obtenues sur d'autres presses (500 ± 50 MPa sur presse Enerpac (Remy 2013, Remy *et al.* 2014a, Remy *et al.* 2014b), la contrainte maximale a donc été fixée à 560 MPa.

Des contraintes intermédiaires ont permis d'observer l'évolution de la densité et de la microstructure interne des pastilles crues en fonction de la contrainte appliquée. La vitesse de déplacement de la traverse de la presse est fixée constante à 8 mm/min jusqu'à la contrainte souhaitée, un palier de 5 secondes est réalisé avant d'effectuer la décharge. La vitesse de 8 mm/min est suffisamment faible pour s'assurer que les phénomènes liés à l'inertie de la machine et des outils ne soient pas à prendre en compte dans l'enregistrement et que la compaction puisse être décrite comme une succession d'états d'équilibres mécaniques. Cette précaution permet d'assurer que l'essai peut être considéré comme quasi-statique, comme pour les simulations discrètes réalisées par le code dp3D.

Avant chaque essai, un test de compliance poinçon contre poinçon est réalisé pour prendre en compte les déformations élastiques axiales que subit l'outillage lors de la compaction.

1.2. Propriétés des pastilles crues

Les microsphères de CeO_2 et Gd_2O_3 poreuses et denses ont dans un premier temps été pressées à 560 MPa. Après éjection des pastilles de la matrice, les dimensions géométriques des comprimés crus sont mesurées par profilométrie laser. Les différentes caractéristiques des pastilles crues obtenues après éjection de la matrice sont présentées dans le Tableau 43 :

Tableau 43 - Caractéristiques des pastilles crues de CeO_2 et Gd_2O_3 poreuses et denses après éjection de la matrice.

Microsphères initiales	m (mg)	$H_{éj}$ (mm)	$D_{éj}$ (mm)	ρ_{crue} (%DT)
CeO_2	499	4,996	5,221	64,6
	493	5,008	5,221	63,7
	504	5,138	5,223	63,5
			Moyenne =	**63,9 ± 1,0**
Gd_2O_3 (poreuses)	497	5,529	5,235	56,4
	493	5,501	5,236	56,2
	498	5,462	5,240	57,0
			Moyenne =	**56,8 ± 1,0**
Gd_2O_3 (denses)	497	5,443	5,237	57,2
	495	5,398	5,242	57,4
	492	5,342	5,238	57,7
			Moyenne =	**57,4 ± 1,0**

Avec pour rappel, $\rho_{théorique}$ = 7,216 g/cm^3 pour CeO_2 et 7,407 g/cm^3 pour Gd_2O_3.

Avec m la masse, $H_{éj}$ la hauteur, $D_{éj}$ le diamètre et ρ_{crue} la densité de la pastille crue.

Environ 500 mg de microsphères sphériques sont nécessaires pour obtenir des pastilles crues ayant un diamètre et une hauteur d'environ 5 mm. Trois essais pour chaque compaction sont présentés ici et le Tableau 43 montre que pour les différents précurseurs utilisés les essais de compaction sur presse instrumentée conduisent à une dispersion acceptable (environ 1%).

La comparaison des densités crues après compaction montre des différences importantes entre les précurseurs oxydes utilisés. Les pastilles CeO_2 apparaissent plus denses que celles obtenues par compaction des microsphères de Gd_2O_3 (poreuses ou denses) avec des densités respectivement égales à 63,9 %DT et de l'ordre de 57 %DT. La forte densité des pastilles de CeO_2 est liée aux faibles propriétés mécaniques de ces précurseurs. Pour rappel, les microsphères de CeO_2 ont des valeurs de force à rupture très faibles comparées à celles de Gd_2O_3. Les pastilles de gadolinium issues de microsphères Gd_2O_3 (poreuses) et Gd_2O_3 (denses) ont des densités après éjection proches, alors que leurs propriétés mécaniques étaient différentes avec des

valeurs de force à rupture respectivement égales à 190 mN pour Gd_2O_3 (poreuses) et 1000 mN pour Gd_2O_3 (denses).

L'enregistrement au cours du temps de l'évolution de la force appliquée par le poinçon supérieur et du déplacement permet de tracer les courbes de compressibilité.

1.3. Courbes de compressibilité

La densification de la matière lors de la compression peut être décrite à l'aide de courbes de compressibilité représentant l'évolution de la densité sous charge en fonction de la contrainte axiale appliquée.

Une courbe de compressibilité typique est présentée sur la Figure 149. Elle correspond au pressage en matrice de microsphères de cérium issues de calcination à 800°C dans un four tubulaire. La densité au cours de la charge puis de la décharge est calculée par :

$$Densité\ (\%DT) = \frac{m}{\pi\left(\frac{D_{matrice}}{2}\right)^2 h} \times \frac{100}{DT} \qquad \text{Eq. 67}$$

Avec m la masse totale de microsphères, $D_{matrice}$ le diamètre interne de la matrice, h la hauteur de matière sous charge dans la matrice et *DT* la masse volumique théorique de l'oxyde utilisé.

La densité après décharge correspond à la densité du comprimé dans la matrice lorsque la contrainte axiale est nulle. Dans cet état, le comprimé subit toujours une contrainte radiale de compression.

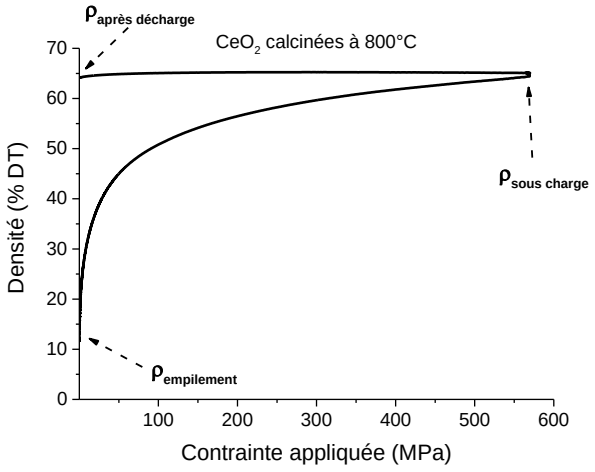


Figure 149 - Courbe de compressibilité pour l'écrasement de microsphères de CeO_2 calcinée à 800°C dans un four tubulaire.

Différentes densités sont accessibles sur les courbes de compressibilité. La densité non tassée ($\rho_{non\ tassée}$) qui correspond à la densité des microsphères simplement versées dans la matrice avant compaction (Haussonne 2005), la densité sous charge ($\rho_{sous\ charge}$) qui correspond à la densité du compact à la contrainte maximale au moment du palier et enfin la densité après décharge ($\rho_{après\ décharge}$) qui correspond à la densité de la pastille dans la matrice lorsque la contrainte axiale appliquée est nulle. La densité crue (ρ_{crue}) correspond à la densité de la pastille crue après éjection. Dans le cas de la courbe de compressibilité des microsphères de CeO_2 présentée à la Figure 149, les valeurs des différentes densités sont regroupées dans le Tableau 44.

Tableau 44 - Densités d'empilement, sous charge, après décharge et crue issues de la compaction de microsphères de CeO_2 calcinée à 800°C présentée Figure 149.

$\rho_{non\ tassée}$ (%DT)	$\rho_{sous\ charge}$ (%DT)	$\rho_{après\ décharge}$ (%DT)	ρ_{crue} (%DT)
11,6	65,1	64,8	63,9

Les valeurs de densité présentées dans le Tableau 44 montrent ainsi une dilatation du comprimé successivement entre la densité sous charge ($\rho_{sous\ charge}$), la densité après décharge uniaxiale en matrice ($\rho_{après\ décharge}$) et la densité du cru ou densité crue (ρ_{crue}) après éjection complète du comprimé. L'énergie élastique stockée dans le comprimé au cours de la compaction est libérée au cours des étapes de décharge et d'éjection. C'est cette libération de l'énergie élastique qui concourt à la légère dilatation du comprimé.

Une fois la contrainte maximale atteinte et maintenue pendant quelques secondes, la contrainte appliquée sur le poinçon supérieur est relâchée. Les pastilles sont ensuite éjectées de la matrice puis caractérisées à l'aide d'un profilomètre laser. Au cours de ces deux étapes (décharge + éjection) une expansion du compact est observée. Elle est due à deux rebonds élastiques :

- Un rebond axial (R_{ax}) au cours de la décharge, les contraintes axiales sur la pastille sont libérées par le mouvement du piston supérieur, la hauteur du comprimé augmente ;
- Un rebond radial (R_{rad}) au cours de l'éjection, les contraintes exercées par la matrice sur la pastille sont relâchées entrainant une augmentation du diamètre de la pastille.

Les rebonds axiaux (R_{ax}) et radiaux (R_{rad}) sont calculés à partir des dimensions des pastilles dans la matrice avant décharge et après éjection. La matrice en carbure de tungstène est considérée comme indéformable pour la gamme de contrainte explorée. Ainsi, avant éjection le rebond radial dans la matrice est négligé et le diamètre de la pastille est considéré égal à celui de la matrice ($2R_{matrice}$). La hauteur de la pastille est donnée par la presse instrumentée, elle correspond à la hauteur de pastille au moment du palier et est notée H_{palier}. Après éjection, le diamètre et la hauteur de la pastille sont obtenus par profilométrie laser et sont respectivement notés $D_{éj}$ et $H_{éj}$.

Les valeurs de rebond axial et radial sont données par :

$$R_{ax} = \frac{H_{palier} - H_{éj}}{H_{palier}} \times 100 \qquad \text{Eq. 68}$$

$$R_{rad} = \frac{2R_{matrice} - D_{éj}}{2R_{matrice}} \times 100 \qquad \text{Eq. 69}$$

Il est aussi possible de quantifier également la compressibilité des composés en calculant le rapport entre la densité de la pastille crue après éjection (ρ_{crue}) et la densité non tassée ($\rho_{non\ tassée}$), appelé rapport de compression :

$$RC = \frac{\rho_{\text{crue}}}{\rho_{\text{non tassée}}} \qquad \text{Eq. 70}$$

L'ensemble des propriétés sur les pastilles de CeO_2 et Gd_2O_3 compactées à 560 MPa est regroupé dans le Tableau 45 :

Tableau 45 - Densités crues, d'empilement, rapports de compression et rebonds axiaux et radiaux des pastilles de CeO_2 et Gd_2O_3.

	ρ_{crue} (%DT)	$\rho_{empilement}$ (%DT)	RC	R_{ax} (%)	R_{rad} (%)
CeO_2	63,9 ± 1,0	11,9 ± 4,0	5,3 ± 1,5	3,4 ± 1,0	1,2 ± 0,1
Gd_2O_3 (poreuses)	56,8 ± 1,0	21,7 ± 1,0	2,6 ± 0,1	2,8 ± 0,5	1,4 ± 0,1
Gd_2O_3 (denses)	57,4 ± 1,0	28,9 ± 1,0	2,0 ± 0,1	2,9 ± 1,0	1,4 ± 0,1

Les densités d'empilement des différentes microsphères augmentent avec la densité apparente des précurseurs utilisés et inversement les rapports de compression (RC) diminuent. Des rapports RC faibles sont généralement préconisés car ils évitent d'emprisonner de la porosité dans la microstructure qui pourrait être nuisible lors de l'étape de frittage en vue de l'obtention d'une pastille dense et homogène (Remy 2013).

Les rebonds axiaux et radiaux diffèrent peu d'un composé à un autre et sont proches de 3% pour R_{ax} et 1,5% pour R_{rad}. Le fait que la valeur de rebond axial soit près de deux fois supérieure à celle de rebond radial est classique pour les poudres céramiques. Un tel rapport de rebond a été observé par Pizette (Pizette 2009) sur la compaction de poudre d'UO_2.

1.3.1. Interprétation de la courbe de compressibilité de CeO_2

Au cours de la compaction, une densification importante est observée : elle est due à des phénomènes de réarrangements, déformations et fracturations (cf. Chapitre 1 section 4.1). Plusieurs stades successifs apparaissent et peuvent être observés sur les courbes de compressibilité. Dans le cas de poudres céramiques classiques, les courbes de compressibilité sont généralement divisées en trois stades (Haussonne 2005) :

- Réarrangement des granules ;
- Densification du matériau par déformation des granules ;
- Fracturation des granules, disparition de la porosité intra-granulaire.

Pour une meilleure visibilité des différents stades, la densité sous charge est tracée en fonction du logarithme de la contrainte appliquée comme présenté Figure 150.

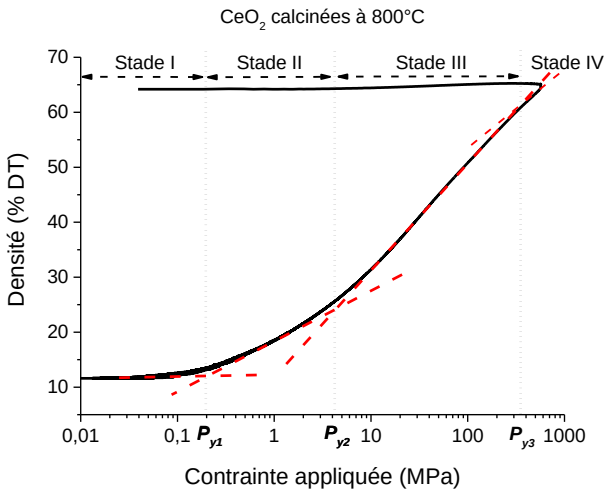


Figure 150 - Courbe de compressibilité pour l'écrasement de microsphères de CeO_2 calcinée à 800°C dans un four tubulaire et identification des différents stades intervenant au cours de la compaction.

Sur la Figure 150, plusieurs changements de pentes sont observés et correspondent à un changement de stade dans la densification. Le processus de densification que nous proposons est un processus en quatre stades successifs pour la partie compaction en raison d'une microstructure particulière des microsphères, suivi d'une étape de décharge. L'hypothèse du processus de densification est décrite ci-après :

- Le stade I est caractérisé sur la Figure 150 par une faible pente qui correspondrait au réarrangement des microsphères les unes par rapport aux autres dans la matrice. La densité n'augmente que très légèrement du début de la compaction jusqu'à une contrainte d'environ 0,2 MPa ;
- À partir d'une certaine contrainte appliquée, notée P_{y1} (yield pressure), un changement de pente est observé qui pourrait traduire l'apparition du stade II. La densité augmente en raison de phénomènes de déformations/fracturations des microsphères. Le début de cette densification est dépendant de la résistance à la rupture des microsphères : plus les microsphères ont une résistance à la rupture élevée, plus la contrainte de début de densification (P_{y1}) sera élevée ;
- À partir d'une contrainte notée P_{y2}, la densité augmente encore plus rapidement que lors du stade II, de manière quasi-linéaire en fonction du logarithme de la pression appliquée (Walker *et al.* 1999). Cette densification plus importante serait le résultat de déformations/fracturations des agrégats constituant les microsphères et pourrait marquer l'apparition du stade III. Dans le cas de céramiques fragiles, comme les microsphères issues du procédé WAR, la densification des compacts est le résultat de phénomènes de fragmentations des agrégats conduisant au remplissage des pores résiduels (Walker *et al.* 1999, Bonnefoy 2001). Toutefois, toutes les microsphères ne se sont pas cassées au cours du stade II, la densification intervenant au cours du stade III est donc probablement liée aux phénomènes de déformations/fracturations des agrégats et des microsphères simultanément ;
- À partir d'une contrainte P_{y3}, un ralentissement de la densification est observé et pourrait traduire une diminution des phénomènes de déformations/fracturations. La densification finale du comprimé correspond au réarrangement des particules élémentaires (Walker *et al.* 1999) : les grains des microsphères dans le cas de précurseurs WAR ;
- Une dernière étape de décharge est observée avec un léger rebond se traduisant sur les courbes de compressibilité par une diminution de la densité. Le rebond observé lors de la décharge est lié à la relaxation de l'énergie élastique stockée lors de la compaction en matrice.

Le processus de densification proposé ci-dessus est un processus « idéal » conduisant à une microstructure finale de la pastille avec une densité homogène des grains.

1.3.2. Interprétation de la courbe de compressibilité de Gd_2O_3

Les microsphères de Gd_2O_3 (denses) calcinées à 800°C ont des propriétés mécaniques supérieures à celles de CeO_2 respectivement 1000 mN (dans le cas de Gd_2O_3 denses) et 14 mN (cf. Chapitre 4 section 1.2). Une courbe de compressibilité décrivant l'écrasement de ces microsphères en matrice est présentée Figure 151.

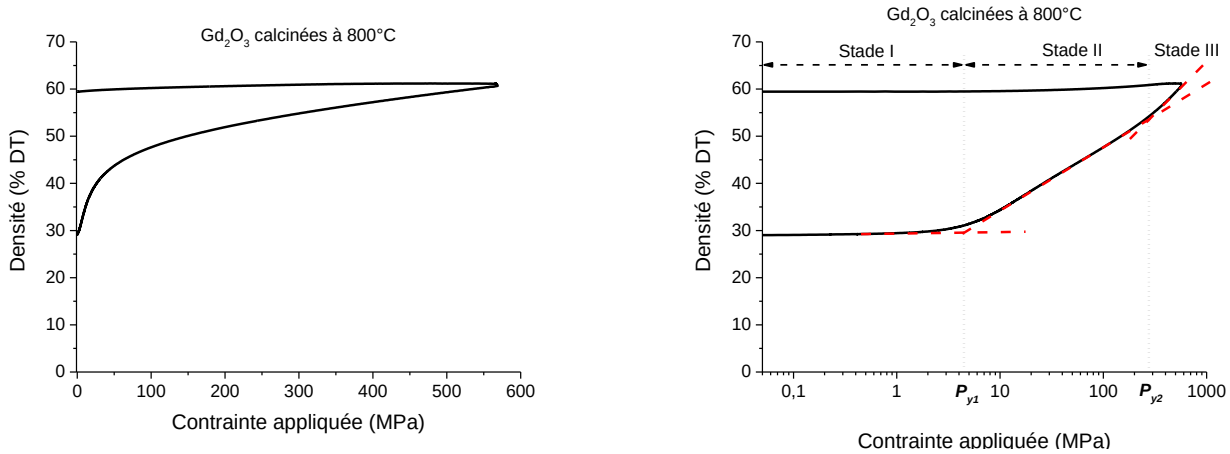


Figure 151 - Courbe de compressibilité pour l'écrasement de microsphères de gadolinium calcinées à 800°C dans un four tubulaire a) échelle linéaire en abscisse, b) échelle logarithmique en abscisse.

Pour la compaction des microsphères de gadolinium le processus de densification proposé est le suivant :

- Le stade I serait, comme dans le cas du CeO_2, marqué par une faible augmentation de la densité et correspond aux réarrangements des microsphères dans la matrice ;
- À partir d'une contrainte P_{y1}, supérieure dans le cas de Gd_2O_3 (denses) par rapport à CeO_2, la densité augmente à cause des déformations/fracturations des microsphères et pourrait correspondre au stade II de la compaction ;
- À partir de P_{y2} la densification du comprimé augmenterait à cause de phénomènes déformations/fracturations des agrégats et des microsphères ;
- Dans le cas de l'écrasement de microsphères de Gd_2O_3, le stade IV n'est pas observé sur les courbes de compressibilité. Cette observation semblerait signifier que même pour des contraintes appliquées élevées, les particules élémentaires des microsphères, les grains, ne se réarrangent pas pour combler les vides et restent sous forme d'agrégats ;
- Enfin la décharge en matrice est réalisée.

L'étude des courbes de compressibilité pour la compaction de microsphères de Gd_2O_3 (poreuses) a également été réalisée et les mêmes stades ont été observés que pour la compaction de microsphères de Gd_2O_3 (denses).

Les valeurs des différentes valeurs de P_y pour la compaction de microsphères de cérium et gadolinium calcinées à 800°C sont regroupées dans le Tableau 46 :

Tableau 46 - Valeurs des contraintes P_{y1}, P_{y2} et P_{y3} pour la compaction de microsphères de CeO_2 et Gd_2O_3.

	P_{y1} (MPa)	P_{y2} (MPa)	P_{y3} (MPa)
CeO_2	0,20	4,2	350
Gd_2O_3 (poreuses)	0,90	110	-
Gd_2O_3 (denses)	4,5	280	-

Au Chapitre 4, il a été démontré que les microsphères de Gd_2O_3 étaient beaucoup moins fragiles que celles de CeO_2. La différence de résistance à rupture entre les différentes microsphères est traduite sur les courbes de compressibilité par une différence de contrainte pour le début de la densification (P_{y1}). Dans le cas de microsphères de CeO_2, les précurseurs se fracturent sous l'effet d'une contrainte macroscopique de l'ordre de 0,2 MPa tandis que dans le cas de microsphères de Gd_2O_3 cette fracturation a lieu pour des contraintes plus élevées, à partir de 4,5 MPa. Au-delà d'une contrainte P_{y2}, parallèlement aux déformations/fracturations des microsphères, les agrégats commencent à se fracturer pour combler les pores résiduels. L'existence d'une contrainte P_{y3} dans le cas de microsphères de CeO_2 indique que les particules élémentaires issues de la fragmentation des agrégats, les grains, se réarrangent pour densifier au maximum la microstructure.

L'exploitation des courbes de compressibilité, indique que pour une contrainte appliquée de 560 MPa, les pastilles de CeO_2 devraient exhiber une microstructure homogène composée de grains réarrangés suite à la fracturation des agrégats. Les pastilles de Gd_2O_3 quant à elles devraient exhiber une microstructure plus hétérogène avec encore la présence d'agrégats, certes plus denses que ceux de CeO_2, mais qui pourraient être à l'origine du rebond plus important observé lors de la décharge. Ces hypothèses sur la microstructure interne des pastilles formulées à partir de l'exploitation des courbes de compressibilité doivent être validées au moins partiellement par des observations de microscopie électronique à balayage (MEB).

1.4. Observations microscopiques des compacts crus

L'observation des microstructures internes a été réalisée par MEB. Préalablement, les pastilles ont été imprégnées à l'aide d'une résine époxy puis polies.

Les observations microscopiques des pastilles de CeO_2 calcinées à 800°C et pressées à 560 MPa montrent une microstructure interne homogène (Figure 152) avec présence encore des fantômes des microsphères.

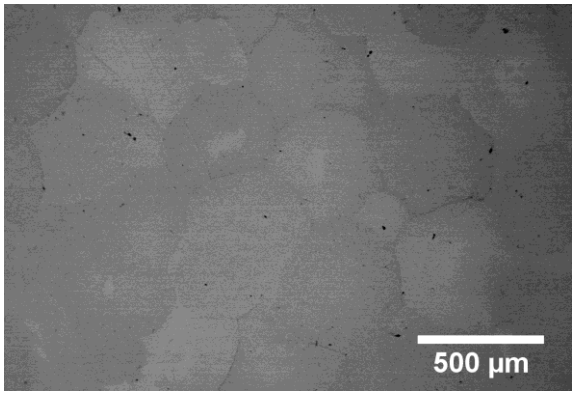


Figure 152 - Observations MEB d'une pastille de CeO_2 à partir de microsphères calcinées à 800°C et pressées à 560 MPa.

Les agrégats de taille micrométrique présents dans la microstructure initiale des microsphères d'oxyde ont pratiquement disparu et se sont donc fragmentés au cours de la compaction (Figure 153).

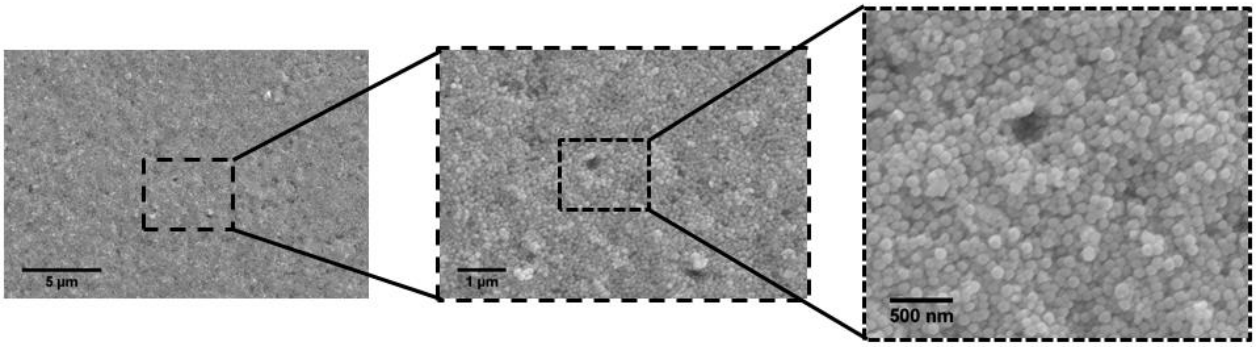
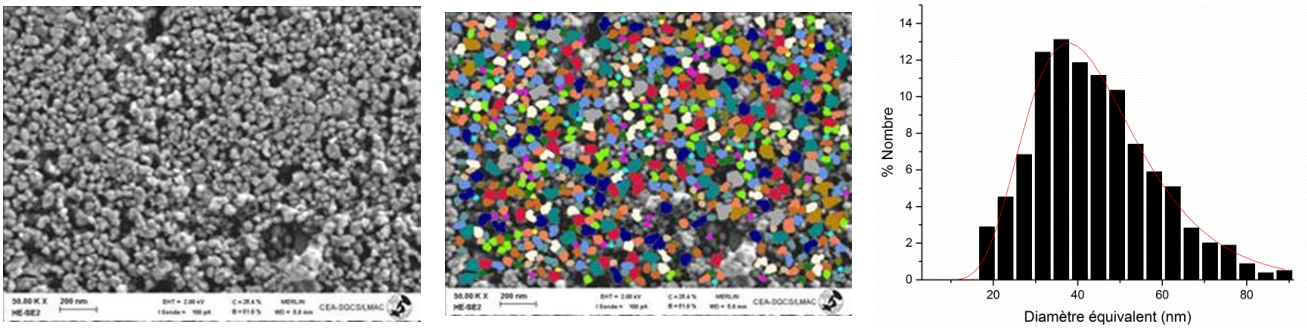


Figure 153 - Observations MEB de la microstructure interne d'une pastille de CeO_2 à partir de microsphères calcinées à 800°C et pressées à 560 MPa.

La distribution des grains a été étudiée par analyse d'image comme montré Figure 154. La distribution des grains est de type gaussienne avec un diamètre équivalent en nombre de 40 nm. Les agrégats se sont donc fracturés au cours de la compaction et la microstructure obtenue est composée de grains de même taille que les grains composant les microsphères (cf. Chapitre 2 section 2.3.1). Ces observations confirment l'existence d'une contrainte P_{y3}, inférieure à 560 MPa, à partir de laquelle le réarrangement des particules élémentaires issus de la fragmentation des agrégats s'est opéré pour conduire à un comprimé cru homogène de particules nanométriques de taille quasiment monodisperse centrée sur 40 nm.



a) b) c)

Figure 154 - a) Observations MEB de la microstructure interne d'une pastille de CeO_2 à partir de microsphères calcinées à 800°C et pressées à 560 MPa, b) identification de la taille des particules par analyses d'images, c) distribution granulométrique de la taille des particules.

Les observations microscopiques des pastilles de Gd_2O_3 issues de microsphères calcinées à 800°C dans un four tubulaire et pressées à 560 MPa sont présentées Figure 155. La microstructure de la pastille de gadolinium apparaît plus hétérogène que pour celle de cérium après compaction à 560 MPa. La Figure 155 montre que même après compaction à 560 MPa, le « fantôme » des microsphères initiales est bien visible et plus marqué que pour CeO_2. Deux zones peuvent être distinguées sur les observations MEB :

- Une première zone représentée par les pointillés rouges et décrivant une partie de la microstructure où le fantôme des microsphères est encore visible. Cette microstructure est aussi appelée microstructure « blackberry ». On remarque également que pour certains fantômes de microsphères, des gradients de densité ou des cavités centrales, déjà présents dans la microstructure initiale des microsphères (Chapitre 2 section 2.4), sont observables ;
- Une deuxième zone représentée sur la Figure 155 par les tirets jaunes et qui correspond à une zone plus homogène où les microsphères se sont fracturées et se sont réarrangées pour combler les porosités. Cette zone délimitée par les pointillés jaunes est généralement présente entre les fantômes des microsphères.

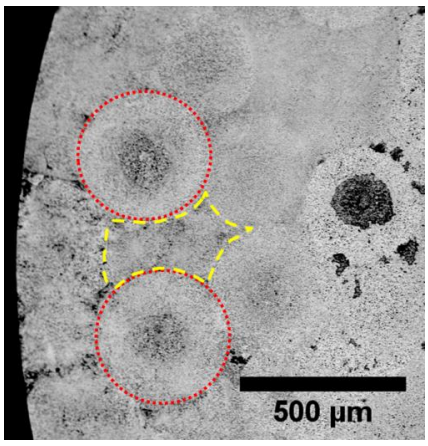


Figure 155 - Observations MEB d'une pastille de Gd_2O_3 à partir de microsphères Gd_2O_3 (denses) et pressées à 560 MPa. Identification de zones hétérogènes avec présence de fantômes de microsphères (rouge) et de zones homogène (jaune).

Un grossissement plus élevé révèle que la microstructure interne des pastilles est composée d'agrégats, eux-mêmes composés de grains (Figure 156). Les contraintes appliquées au cours de l'étape de compaction ne sont donc pas suffisantes pour fragmenter les agrégats, comme c'est possible dans le cas du CeO_2, ce qui

confirme que le stade IV n'a pas été atteint et que la contrainte macroscopique P_{y3} est supérieure à 560 MPa.

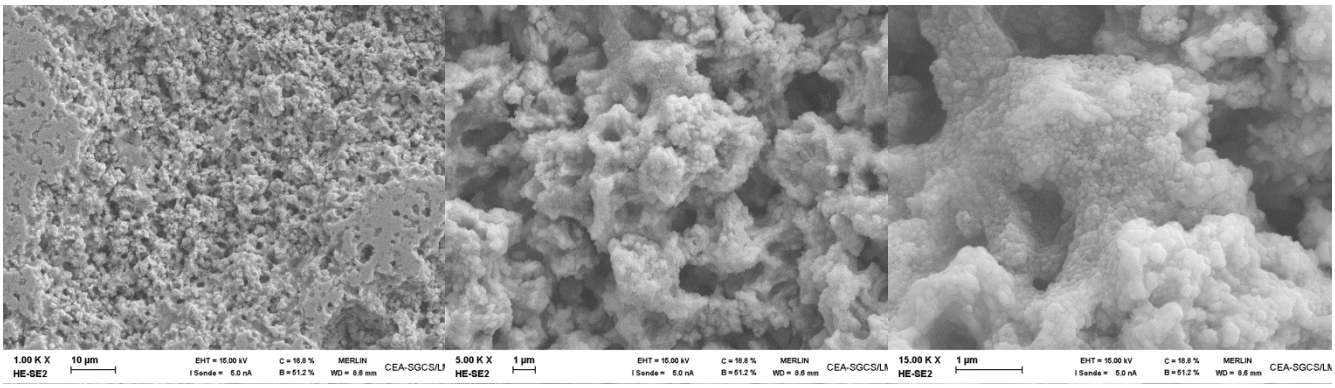


Figure 156 - Observations MEB de la microstructure interne d'une pastille de Gd_2O_3 à partir de microsphères calcinées à 800°C dans un four tubulaire et pressées à 560 MPa.

1.5. Influence de la contrainte appliquée

Les études des courbes de compressibilité et des microstructures internes sur les pastilles pressées à 560 MPa ont montré des différences de densification à partir de certaines contraintes appliquées. Des pastilles ont été réalisées à des contraintes appliquées inférieures pour déterminer la contrainte à partir de laquelle les compacts crus peuvent être considérés comme denses et homogènes. Lors des études sur les courbes de compressibilité, nous avons observé la présence d'une contrainte P_{y3} correspondant à la disparition des agrégats. Des pastilles crues ont été compactées à des contraintes intermédiaires de 140, 280 et 420 MPa pour observer leurs microstructures internes. Les courbes de compressibilité obtenues pour les microsphères d'oxyde de cérium et de gadolinium sont données respectivement Figure 157a et b.

Les courbes de compressibilité obtenues aux contraintes intermédiaires épousent bien la courbe de compressibilité complète enregistrée dans le cas d'une compaction à 560 MPa. Cette observation confirme la reproductibilité des expériences de compactions réalisées sur les précurseurs WAR.

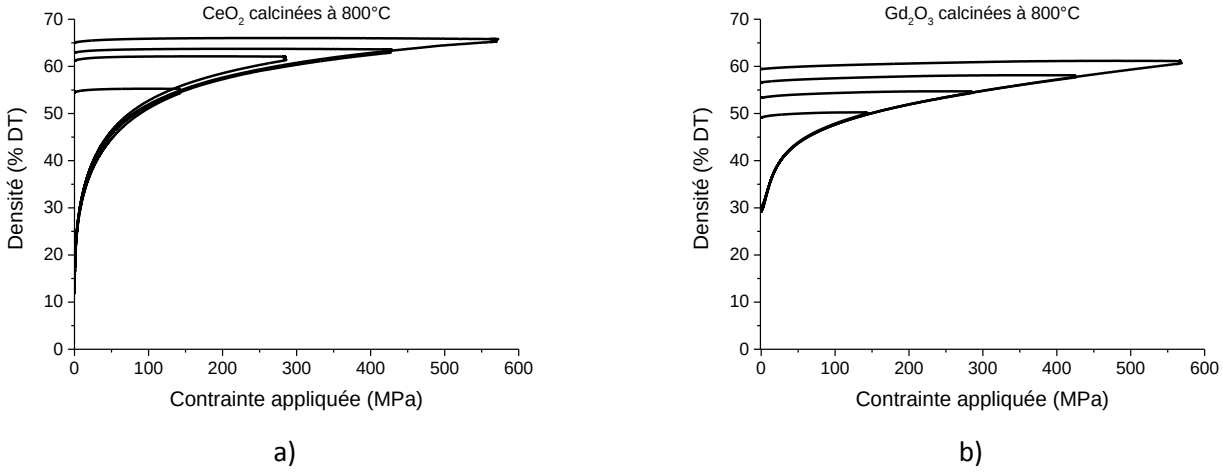


Figure 157 - Courbes de compressibilité à différentes pressions appliquées pour des microsphères d'oxyde de a) cérium et b) Gd_2O_3 (denses) calcinées à 800°C.

Après éjection des pastilles de la matrice, les propriétés géométriques des comprimés sont obtenues par profilométrie laser et les densités crues ainsi calculées sont regroupées dans le Tableau 47:

Tableau 47 - Densités crues pour les pastilles (après éjection) obtenues par compaction à différentes pressions de microsphères de CeO_2 et Gd_2O_3 (denses).

Contrainte appliquée (MPa)	CeO_2 (%DT)	Gd_2O_3 (denses) (%DT)
140	53,3 ± 1	47,7 ± 1
280	59,7 ± 1	50,1 ± 1
420	61,8 ± 1	54,3 ± 1
560	63,9 ± 1	57,4 ± 1

La densité des pastilles crues après éjection dans le cas de Gd_2O_3 augmente lorsque la contrainte appliquée augmente, elle passe de 47,7 %DT pour des pastilles pressées à 140 MPa à 57,4 %DT pour des pastilles pressées à 560 MPa. Après éjection de la pastille de la matrice de compression, les rebonds axiaux et radiaux sont similaires quelle que soit la contrainte appliquée. Les agrégats ne se sont pas cassés au cours du pressage, le rebond de la pastille est probablement dû à l'expansion des agrégats après décharge et éjection de la pastille.

L'ensemble des résultats sur les pastilles d'oxydes de cérium et de gadolinium sont regroupés Figure 158. Les valeurs de densité des pastilles d'oxydes d'uranium (Remy *et al.* 2014a) et mixtes d'uranium-américium (Remy *et al.* 2014b) sont également ajoutées pour comparaison. La densité des pastilles augmente en fonction de la contrainte maximale appliquée. La densité des pastilles d'oxyde de cérium est supérieure à celle d'oxyde de gadolinium pour la gamme de contraintes étudiées.

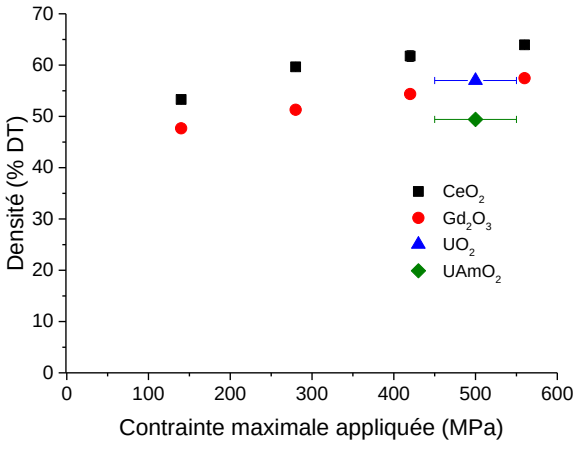
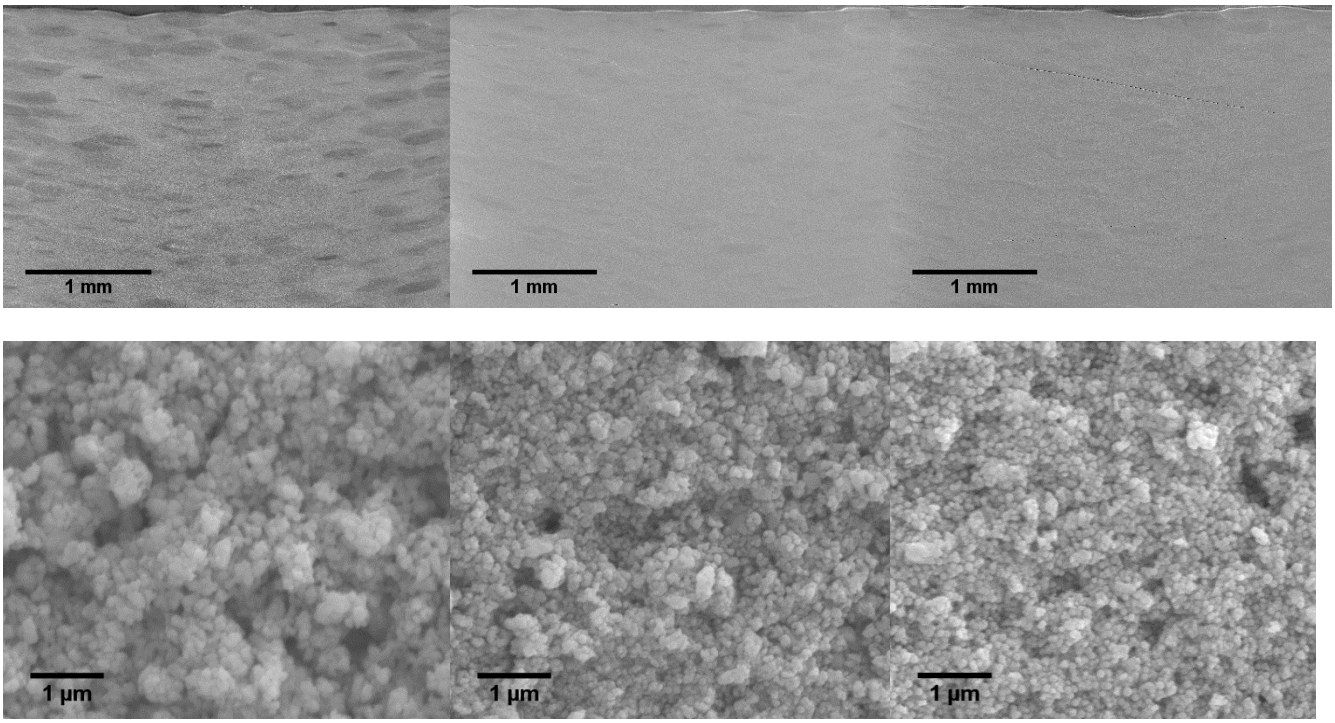


Figure 158 - Densités, après éjection, de pastilles de CeO_2 et Gd_2O_3 pressées à différentes contraintes.

À titre de comparaison, les pastilles crues d'UO_2 et d'$UAmO_{2\pm\delta}$ sont respectivement égales à 57,0 %DT (Remy *et al.* 2014a) et 49,4 %DT (Remy *et al.* 2014b). Les pastilles obtenues par compaction de microsphères de Gd_2O_3 calcinées à 800°C dans un four tubulaire (Gd_2O_3 denses) apparaissent donc comme de bons simulants des pastilles d'UO_2. Pour les pastilles d'oxydes mixtes uranium-américium, la densité des pastilles reste

inférieure à celle des simulants utilisés. Le comportement mécanique atypique du CeO_2 conduit à des pastilles relativement denses pour des compacts crus, assez éloignés des compacts obtenus dans le cas d'autres lanthanides ou actinides.

L'observation des microstructures de pastilles d'oxyde de cérium pressées à différentes contraintes renseigne sur le devenir des précurseurs au cours de la compaction (Figure 159).



a) b) c)

Figure 159 - Observations MEB de la microstructure interne d'une pastille de CeO_2 à partir de microsphères calcinées à 800°C et pressées à a) 140 MPa, b) 280 MPa et c) 420 MPa.

- Pour la pastille compactée à 140 MPa, les grains sont regroupés sous forme d'agrégats identiques aux agrégats de la microsphère initiale. La microstructure de la pastille est hétérogène avec présence dans la microstructure du fantôme des microsphères aplaties.
- Les agrégats semblent commencer à disparaître entre 280 (Figure 159b) et 420 MPa (Figure 159c) ce qui est cohérent avec la valeur de P_{y3} obtenue en étudiant la courbe de compressibilité et qui traduit le fait qu'au-delà de cette valeur il n'y a quasiment plus d'agrégats et que la densification est due au réarrangement des grains.
- A 560 MPa il y a disparition totale des agrégats, la microstructure apparaît homogène comme observé Figure 153.

Dans le cas de l'écrasement de microsphères de Gd_2O_3, les observations MEB faites sur les pastilles à différentes pressions (Figure 161) indiquent que :

- À 140 MPa, la microstructure apparaît très hétérogène, les microsphères sont bien visibles sur les observations MEB. Quelques microsphères apparaissent fissurées mais pas ou peu de microsphères sont entièrement cassées (Figure 161a).
- Lorsque les contraintes appliquées augmentent, la microstructure a tendance à s'homogénéiser en raison des nombreuses fracturations des microsphères. Ces observations semblent en accord avec les résultats observées sur les courbes de compressibilité qui nous montrent une pression $P_{y2} = 280$ MPa à partir de laquelle les agrégats commencent à se fracturer. Quelques microsphères fissurées sont encore présentes à cette pression comme montré Figure 160 et sont visibles également Figure 161b.

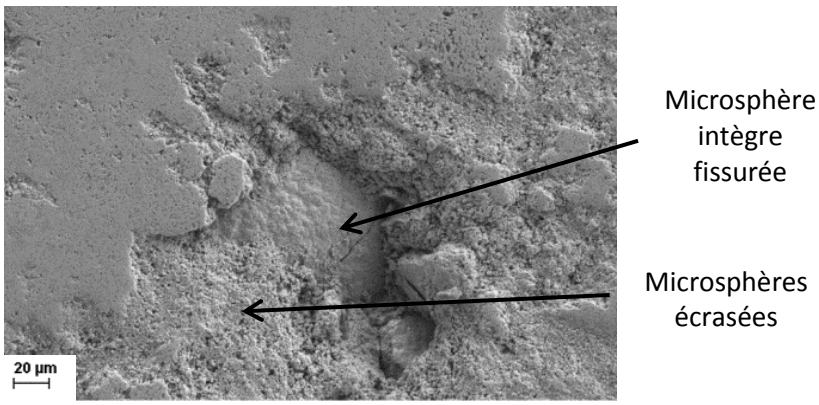
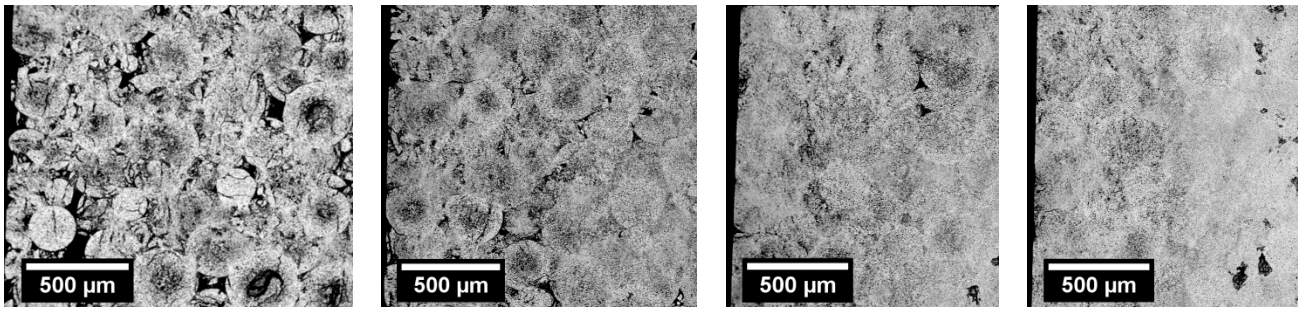


Figure 160 - Observation MEB d'une pastille de Gd_2O_3 pressée à 280 MPa et présentant une microstructure composée de microsphère fissurée et de « poudre » de microsphères.

- La microstructure observée à 560 MPa apparaît plus homogène dans son ensemble malgré encore la présence de macroporosité.



a) b) c) d)

Figure 161 - Observations MEB radiales de la microstructure interne d'une pastille de Gd_2O_3 à partir de microsphères calcinées à 800°C dans un four tubulaire et pressées à a) 140 MPa, b) 280 MPa, c) 420 MPa et d) 560 MPa.

1.6. Essai de compression diamétrale

Les pastilles crues peuvent être, comme on l'a vu dans la section précédente, caractérisées grâce à leur densité, le rebond qu'elles subissent au moment de l'éjection ou l'homogénéité de leur microstructure. Le comportement mécanique des pastilles peut également être étudié en réalisant des essais de compression diamétrale, ou essai brésilien (également appelé essai de traction indirect) pour mesurer la résistance à la rupture en traction de la pastille (Darvell 1990, Fahad 1996).

Le principe d'un essai brésilien consiste à solliciter diamétralement un échantillon cylindrique pour déterminer la force à rupture en traction de matériaux fragiles. Lors de l'essai, la compression au niveau des parois du cylindre induit des forces de traction au centre de l'échantillon perpendiculaire à la direction de la charge (Figure 162). Lors de la rupture du matériau, une fissure apparaît au centre de l'échantillon et se propage dans la direction de la charge.

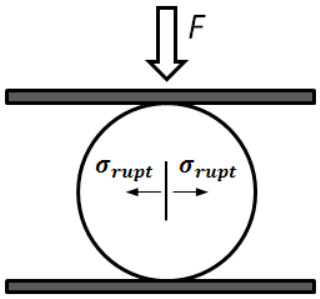


Figure 162 - Représentation schématique d'un essai de compression diamétrale ou essai brésilien.

La contrainte à rupture (ou résistance à rupture notée σ_{rupt}) en traction des échantillons peut être déterminée grâce aux travaux de Timoshenko *et al.* (Timoshenko *et al.* 1970) qui permettent de relier la force maximale de la charge (F_{max}) aux caractéristiques géométriques de la pastille ($D_{éj}$ le diamètre de la pastille et $H_{éj}$ la hauteur).

$$\sigma_{rupt} = \frac{2 \times F_{max}}{\pi \times D_{éj} \times H_{éj}} \qquad \text{Eq. 71}$$

Cette relation a été validée numériquement par la méthode des éléments finis (Fahad 1996) pour des matériaux qui exhibent un comportement élastique fragile.

Les essais de compression diamétrale sont réalisés sur la même presse que celle utilisée pour l'enregistrement des courbes de compressibilité. Un exemple de courbe d'essai brésilien est donné Figure 163, courbe noire pour une pastille issue de la compaction de microsphères de Gd_2O_3 (denses) et courbe rouge pour une pastille issue de la compaction de microsphères de CeO_2. La force augmente jusqu'à rupture de l'échantillon. L'échantillon se casse généralement en deux demi-cylindres.

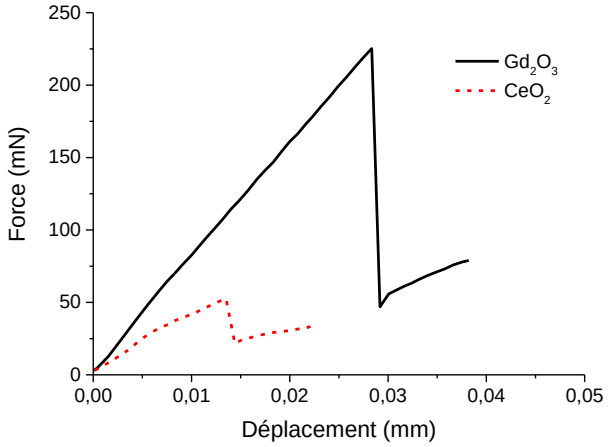


Figure 163 - Courbe de compression diamétrale pour une pastille de Gd_2O_3 pressée à 560 MPa.

Lors d'un essai brésilien, les contraintes à l'intérieur de la pastille ne sont pas réparties de façon homogène et elles deviennent compressives lorsque l'on s'éloigne du centre de la pastille. Pour s'assurer d'une initiation de la fissure au centre de la pastille et non de manière compressive sous les plateaux de la presse, certains auteurs (Doremus *et al.* 2001, Brewin *et al.* 2007) préconisent d'avoir un ratio hauteur/diamètre inférieur ou égal à 0,25. Les auteurs ont également observé que la valeur de la contrainte à rupture pouvait être affectée de 30% lorsque la hauteur de l'échantillon était supérieure à 0,25 fois le diamètre. Dans notre étude, toutes les pastilles ont un rapport hauteur sur diamètre égal à 1. La valeur de la contrainte à rupture est de ce fait certainement sous-évaluée mais peut néanmoins être comparée d'une pastille à une autre car toutes les pastilles ont sensiblement le même rapport hauteur/diamètre.

Les valeurs de contrainte à rupture pour les pastilles obtenues à 560 MPa et issues microsphères calcinées à 800°C dans un four tubulaire sont regroupées dans le Tableau 48 :

Tableau 48 - Valeurs de contraintes à rupture en traction des pastilles de CeO_2 et Gd_2O_3 pressées à différentes pressions.

Contrainte maximale appliquée	CeO_2		Gd_2O_3 (denses)	
	ρ_{crue}	σ_{rupt} (MPa)	ρ_{crue}	σ_{rupt} (MPa)
560 (MPa)	53,3 ± 1	1,4	47,7 ± 1	5,7
420 (MPa)	59,7 ± 1	1,4	50,1 ± 1	3,2
280 (MPa)	61,8 ± 1	1,0	54,3 ± 1	2,4
140 (MPa)	63,9 ± 1	0,6	57,4 ± 1	0,9

La variation de la contrainte à rupture en fonction de la densité (Figure 164) semble avoir une évolution similaire à celle observée par Alvain (Alvain 2001) sur des pastilles d'UO_2. Dans des études précédentes (Alvain 2001, Pizette 2009), les auteurs ont montré que la résistance à la rupture des pastilles crues dépend de leur densité. Selon Alvain (Alvain 2001), la dépendance de la tenue à cru à la densité est due à l'enchevêtrement des particules plus important pour les densités élevées, entraînant une adhésion plus importante entre les grains nanométriques. Plus un comprimé est dense, plus sa contrainte à rupture est élevée.

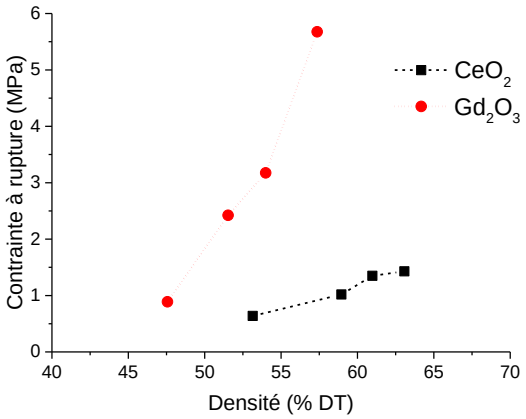


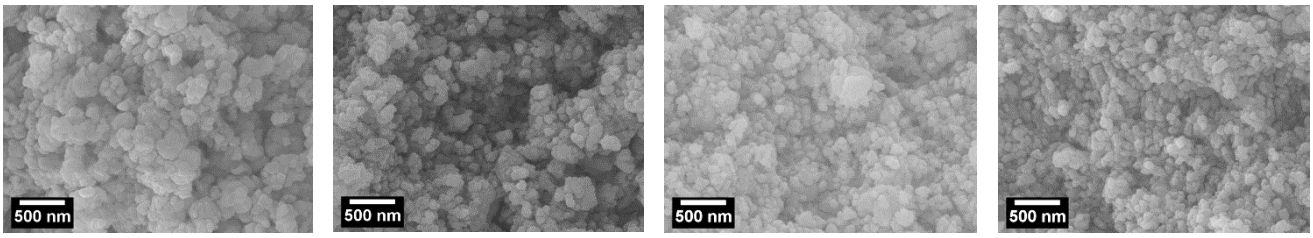
Figure 164 - Contraintes à rupture en traction des pastilles CeO_2 et Gd_2O_3 en fonction de la densité.

On observe cependant que les pastilles de Gd_2O_3 sont plus cohésives que celles de CeO_2 (respectivement 5,7 MPa et 1,4 MPa pour les valeurs de contraintes à rupture) alors que les pastilles de CeO_2 ont des densités plus importantes que celles de Gd_2O_3 (respectivement 63,9 %DT et 57,4 %DT).

Cette différence entre cérium et gadolinium est relativement étonnante car en général la densité est le premier facteur qui explique la rupture d'un comprimé à crue (Alvain 2001, Pizette 2009, Pizette *et al.* 2013). Les pastilles crues de CeO_2 et Gd_2O_3 n'ont pas les mêmes mésostructures :

- CeO_2 : Disparition des agrégats pour des contraintes appliquées relativement faible. microstructure homogène composée de grains. La cohésion de l'ensemble est essentiellement donnée par l'adhésion entre les grains nanométriques ;
- Gd_2O_3 : Microstructure hétérogène très particulière composée de microsphères enveloppées et liées entre elles par les restes de microsphères fracturées. Cette microstructure architecturée sous forme de microsphères liées entre elle par un mortier semble très efficace pour procurer à la pastille une bonne tenue à la rupture ; Cette microstructure particulière des pastilles de gadolinium montre que la densité apparente n'est pas le seul critère à piloter la contrainte à rupture en traction.

Les observations microscopiques des surfaces internes des pastilles fracturées par essai brésilien confirment un affinement de la microstructure lorsque la contrainte augmente dans le cas des pastilles de CeO_2 (Figure 165). Les agrégats initialement présents se cassent pour une contrainte appliquée entre 280 (Figure 165b) et 420 MPa (Figure 165c).



a) b) c) d)

Figure 165 - Observations MEB de la microstructure interne d'une pastille de CeO_2 pressée à a) 140 MPa, b) 280 MPa, c) 420 MPa et d) 560 MPa et fracturée par essai brésilien.

Les pastilles de gadolinium fracturées par compression diamétrale confirment quant à elles une hétérogénéité des microstructures y compris pour la contrainte la plus élevée (Figure 166).

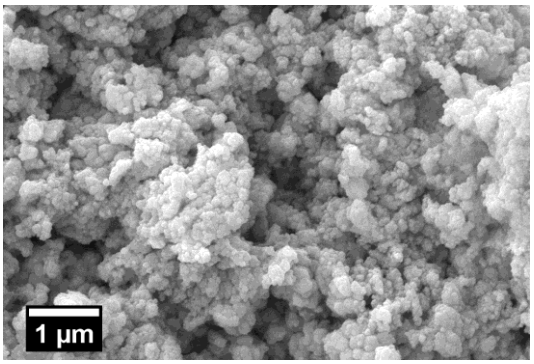
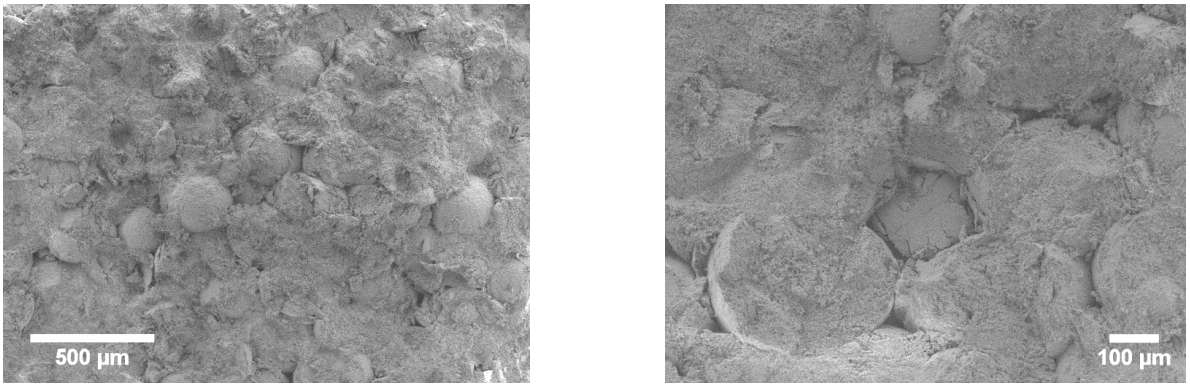


Figure 166 - Observation MEB d'une fracture de pastille de Gd_2O_3 pressée à 560 MPa.

Pour les pastilles obtenues par compaction de microsphères à la contrainte la plus faible (140 MPa), on remarque que beaucoup de microsphères sont encore intactes et entourées d'un mortier permettant la cohésion de la pastille (Figure 167a). Les microsphères se retrouvent protégées dans un empilement de type compact correspondant à un simple réarrangement de microsphères entre elles (Figure 167b).



a) b)

Figure 167 - Observation MEB d'une fracture de pastille de Gd_2O_3 pressée à 140 MPa.

1.7. Influence de la teneur en lanthanides dans les microsphères

L'influence de la composition des microsphères d'oxyde a également été examinée. Les Chapitres 2 et 4 ont montré que différentes microsphères avec différentes compositions en cérium et gadolinium avaient pu être synthétisées et que leurs propriétés (densité apparente et force à rupture) dépendaient de leur composition. L'étude de la compaction de ces microsphères a donc été menée et comparée avec les résultats obtenus sur les pastilles de CeO_2 et de Gd_2O_3 (poreux).

Les courbes de compressibilité obtenues sont présentées dans la Figure 168.

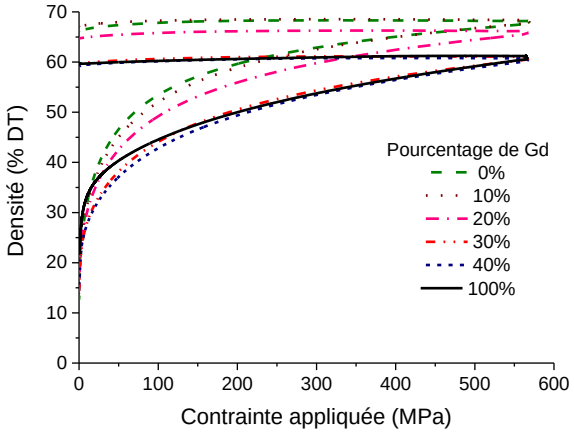


Figure 168 - Courbes de compressibilité pour l'écrasement de microsphères de cérium-gadolinium avec différentes teneurs calcinées à 800°C dans un four à moufle.

Les densités crues, d'empilement et les rapports de compression des pastilles de $(Ce_{1-x}Gd_x)O_{2\pm\delta}$ sont regroupées dans le Tableau 49 :

Tableau 49 - Densité crue, densité d'empilement et rapport de compression des pastilles de $(Ce_{1-x}Gd_x)O_{2\pm}$.

	ρ_{crues} (%DT)	$\rho_{empilement}$ (%DT)	RC
$(Ce_{0,9}Gd_{0,1})O_{1,95\pm\delta}$	64,4	13,8	4,7
$(Ce_{0,8}Gd_{0,2})O_{1,9\pm\delta}$	62,7	14,4	4,4
$(Ce_{0,7}Gd_{0,3})O_{1,85\pm\delta}$	60,1	15,0	4,0
$(Ce_{0,6}Gd_{0,4})O_{1,8\pm\delta}$	57,6	15,7	3,7

Le réarrangement des microsphères dans la matrice, avant compaction, est identique sans doute pour tous les types de microsphères (la distribution de taille de toutes les microsphères est très resserrée (cf. Tableau 21 et Tableau 23). Les différences de densité d'empilement sont donc essentiellement liées à la densité des microsphères elles-mêmes (Figure 169).

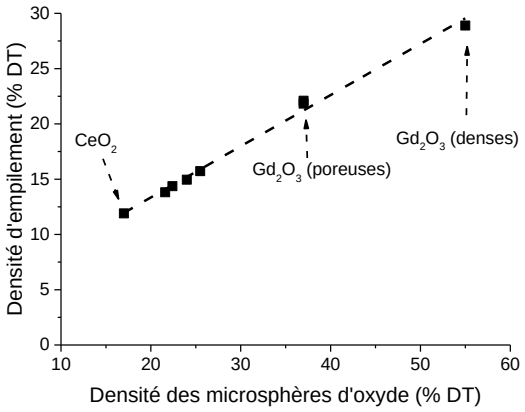


Figure 169 - Évolution de la densité d'empilement pour des microsphères $(Ce_{1-x}Gd_x)O_{2\pm\delta}$. *x* la teneur théorique en gadolinium, en fonction de leur densité apparente.

Nous avons observé que les valeurs de la contrainte P_{y1}, qui indiquent le début de la densification par déformations/fracturations des microsphères, augmentent avec la force à rupture des microsphères. La Figure 170 montre que les points peuvent être ajustés par une droite linéaire avec un coefficient de corrélation de 0,997. Cette observation confirme que le début du stade II est bien lié aux propriétés mécaniques des microsphères et notamment à la valeur de leurs forces ou contraintes à rupture à l'écrasement.

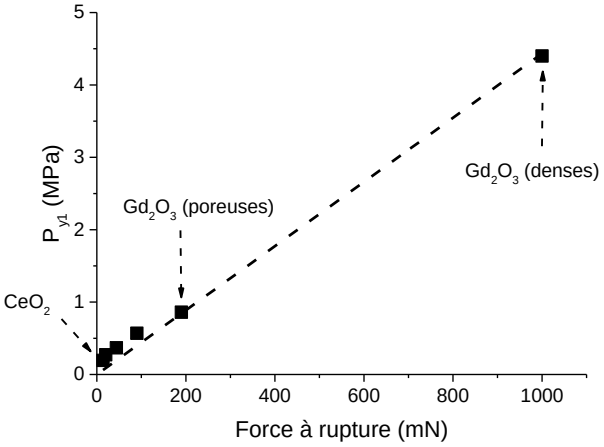


Figure 170 - Evolution de la valeur de la pression P_{y1} en fonction de la force à rupture d'une microsphère.

1.8. Influence du tri des résines

Jusqu'à présent les pastilles crues et les courbes de compressibilité étudiées étaient issues de la compaction de microsphères dont le diamètre moyen présente une distribution en taille réduite (Figure 171 Gd_2O_3 triées).

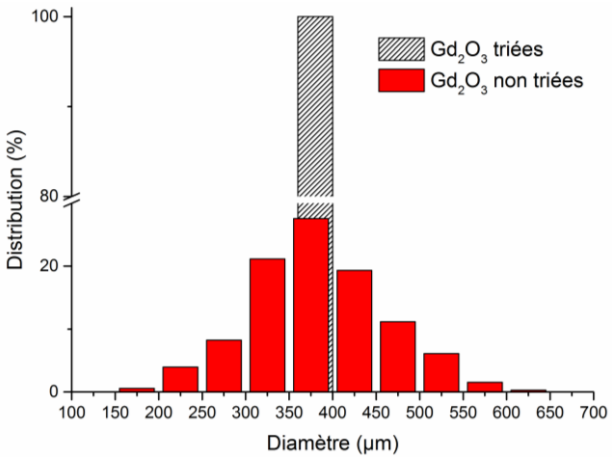


Figure 171 - Distribution en taille des microsphères de Gd_2O_3 triées et non triées.

Au cours du Chapitre 2, il a été montré que le tri des perles de résines initiales n'avait pas d'influence sur les propriétés des précurseurs d'oxydes en termes de densités apparentes. Des essais de compaction ont donc été réalisés en utilisant des microsphères d'oxydes non triées et donc avec une dispersion en taille plus importante (Figure 171 Gd_2O_3 non triées) et comparées aux essais de compaction utilisant des microsphères

d'oxyde ayant une distribution en taille réduite. Les essais ont été conduits sur les microsphères de gadolinium denses et de $(Ce_{0,8}G_{0,2})O_{1,9}$, les pastilles crues ont ensuite été fracturées par essai brésilien.

Tableau 50 - Propriétés des pastilles de gadolinium obtenues à partir de microsphères d'oxyde triées ou non triées

		Résine non triée	Résine triée
$(Ce_{0,8}G_{0,2})O_{1,9}$	ρ_{crue} (%DT)	62,4 ± 1	62,7 ± 1
	σ_{rupt} (MPa)	2,4	2,1
Gd_2O_3 (denses)	ρ_{crue} (%DT)	57,2 ± 1	57,4 ± 1
	σ_{rupt} (MPa)	5,3	5,7

Il n'y a pas de différences significatives entre les pastilles obtenues à partir de microsphères d'oxyde triées et non triées en termes de densités apparentes et résistance à la rupture lors d'essais de compression diamétrale. L'utilisation de perles de résine non triées peut donc s'avérer intéressante d'un point de vue industriel en s'affranchissant d'une étape du procédé.

2. Simulation de l'écrasement d'un lot de microsphères

La Figure 172 déjà présentée dans le Chapitre 3 et reportée ci-après détaille la démarche utilisée pour l'étude de la compaction de microsphères. L'étude de simulation numérique réalisée à l'échelle des agrégats a été étudiée au Chapitre 3 et celle à l'échelle supérieure de la microsphère au Chapitre 4. L'étude finale concernant la simulation de mise en forme par compaction de plusieurs précurseurs oxyde sphériques en contact est détaillée dans la section suivante.

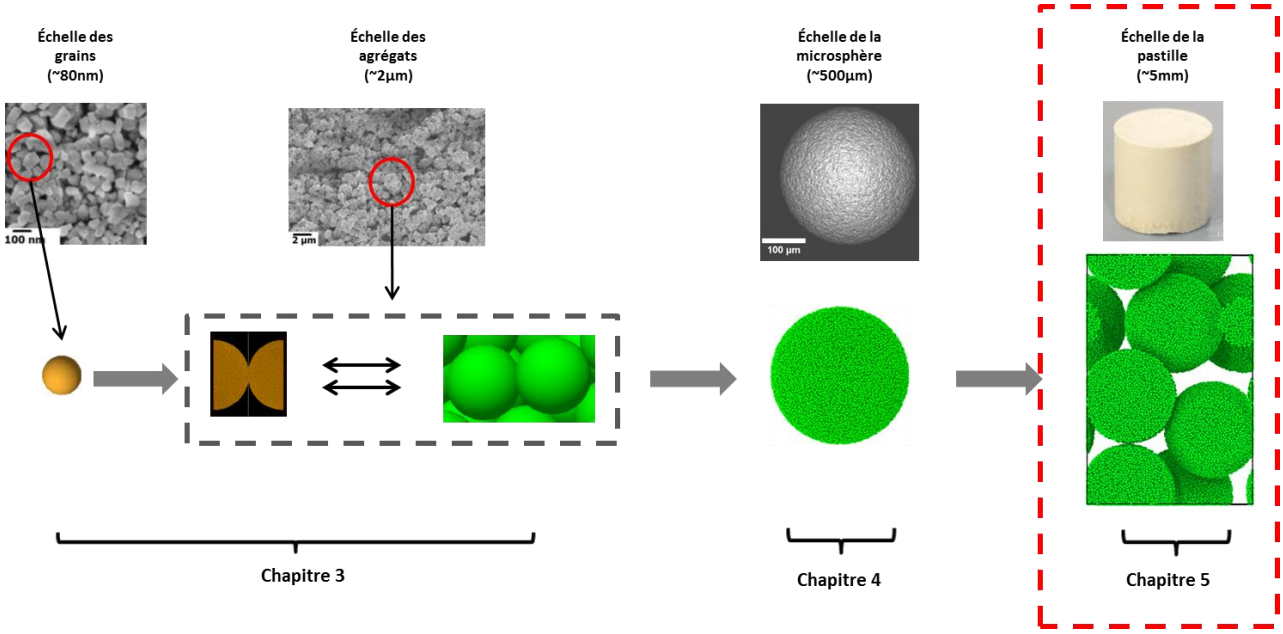


Figure 172 - Démarche utilisée en simulation au cours de ce travail. Chapitre 5 : simulation de l'écrasement de plusieurs microsphères.

2.1. Construction de l'empilement numérique

Le Chapitre 3 a rappelé que l'une des limites des simulations discrètes venait du nombre de particules élémentaires utilisées lors des simulations. Un nombre trop important de particules utilisé pour représenter un assemblage particulaire engendre des temps de calcul pouvant aller jusqu'au mois. Dans cette optique, il n'est pas possible de représenter exactement la compaction de microsphères, décrites par un assemblage compact de 80 000 particules, dans une matrice qui contient environ 6 000 microsphères (pour une pastille de dimensions finales $H_{éj} \approx D_{éj} \approx 5$ mm). Une pastille de 6 000 microsphères mettrait en jeu 480 millions de particules, ce qui est impossible à simuler actuellement.

Pour simuler l'écrasement d'un lot de particules, une possibilité plus raisonnable est de travailler sur un Volume Élémentaire Représentatif (noté VER par la suite) parallélépipédique rectangle. La partie ainsi simulée de la pastille se situe au centre du comprimé et les effets de bord ne sont pas pris en compte (Figure 173).

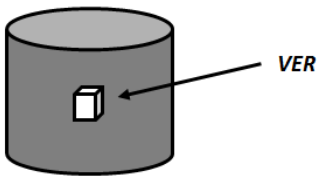


Figure 173 - Représentation schématique d'une pastille et du VER.

Des conditions périodiques sont utilisées pour borner les parois du VER. C'est-à-dire que les particules situées au bord de la boîte de simulation sont en contact avec d'autres particules situées sur la face opposée (cf. Chapitre 3) comme montré sur la Figure 174. Les parois rigides de la matrice ne peuvent être représentées avec de telles conditions. Les côtés de la boîte de simulation suivant les axes x et y sont identiques et au cours de la compaction le rapport entre les côtés x et y reste égal à 1. Une vitesse de déformation est imposée suivant l'axe *z* aux parois périodiques. Une vitesse nulle est imposée aux parois dont la normale est *x* ou *y*. Ces conditions permettent de simuler une compaction uniaxiale pour un VER loin des parois rigides de la matrice.

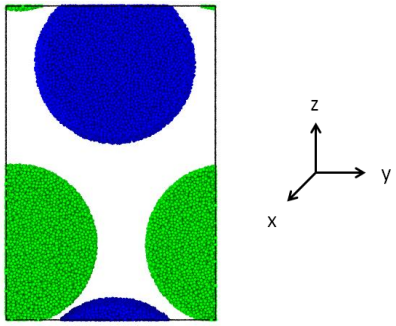
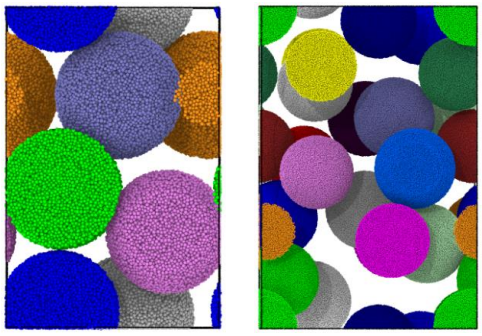


Figure 174 - Représentation de 2 microsphères dans une d'une boite de simulation avec conditions périodiques.

Pour construire le VER, la première étape consiste à créer un gaz de microsphère où une microsphère correspond à un assemblage poreux d'agrégats sphériques. Le nombre de microsphères a été réduit au maximum dans le VER pour diminuer les temps de calcul. La seule contrainte imposée pour la construction du VER est d'avoir suffisamment de microsphères dans la boite pour éviter qu'au cours de la compaction, une microsphère n'entre en contact avec elle-même via les conditions périodiques. Cette configuration pourrait en effet induire des artéfacts.

Le choix s'est donc porté sur un VER de 6 microsphères. L'assemblage utilisé est représenté Figure 175a.



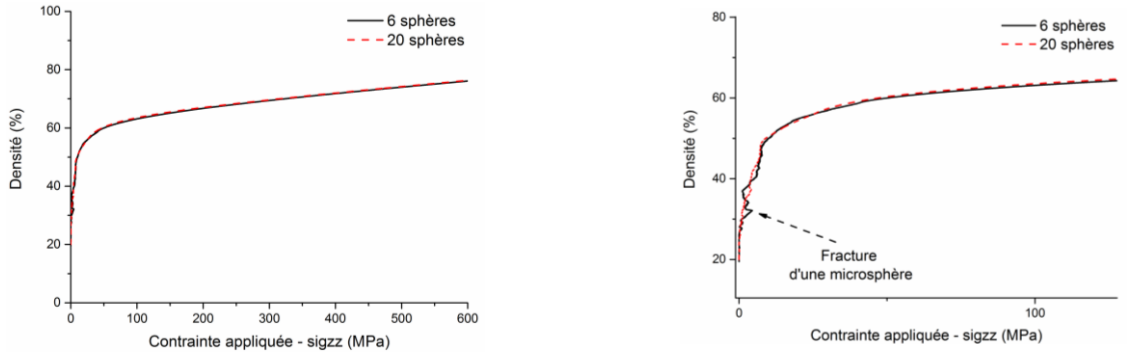
a) b)

Figure 175 - Représentation du VER de 6 et 20 microsphères.

Un VER de 6 microsphères peut paraître petit comparé au nombre réel de microsphères utilisées lors de la compaction (≈ 6 000). Afin de s'assurer de la validité de ce choix, l'écrasement de 6 microsphères a été comparé à l'écrasement de 20 microsphères (Figure 175b). Les paramètres d'entrée de la simulation sont les mêmes que pour l'écrasement d'une microsphère (module d'Young des agrégats, contrainte à rupture d'un pont solide et rayon du pont solide).

La comparaison entre les courbes de compressibilité (Figure 176) pour l'écrasement de 6 et 20 microsphères simulées montre qu'elles sont similaires. Les paramètres d'entrée utilisés pour ces simulations sont ceux

ayant permis l'ajustement des courbes de Gd_2O_3 (denses) : E_{ag} = 28 GPa et σ_b = 1,3 GPa. Il est toutefois important de noter que la réduction du nombre de sphères dans le VER a tendance à surévaluer l'impact de phénomènes discrets comme la rupture d'une seule microsphère par exemple. La courbe obtenue avec 20 microsphères est donc lissée par rapport à celle avec 6 microsphères (surtout aux faibles contraintes). Tout en gardant cet inconvénient à l'esprit, nous choisissons d'effectuer la comparaison des courbes de compressibilité simulées et expérimentales sur leur allure globale. Le nombre de microsphères utilisées dans le VER pour simuler la compaction en matrice est donc pris égal à 6 pour la suite de l'étude.



a) b)

Figure 176 - Courbes de compressibilité simulées pour l'écrasement de 6 et 20 microsphères.

2.2. Principe de la simulation

Pour simuler l'écrasement d'un lot de microsphères, 6 dans notre cas, la démarche utilisée a consisté à simuler la courbe de compressibilité expérimentale à partir des paramètres d'ajustement obtenus pour l'écrasement d'une microsphère. Les paramètres d'entrée sont donc fixés à partir des ajustements des paramètres (E_{ag}, σ_b et a_b/R_{ag}) obtenus lors de la simulation de l'écrasement d'une microsphère.

La démarche utilisée pour la compaction uniaxiale de 6 microsphères est détaillée sur la Figure 177 et peut être décomposée comme suit :

- Ajustement de la courbe d'écrasement d'une microsphère simulée sur les courbes d'écrasement de microsphères expérimentales (Chapitre 4 section 2.2.2) ;
- Obtention des paramètres d'ajustement pour l'écrasement d'une microsphère ;
- Importation de ces paramètres dans le code pour la simulation de l'écrasement de 6 microsphères contenues dans un VER en condition périodique ;
- Comparaison entre la courbe de compressibilité simulée et celle obtenue expérimentalement.

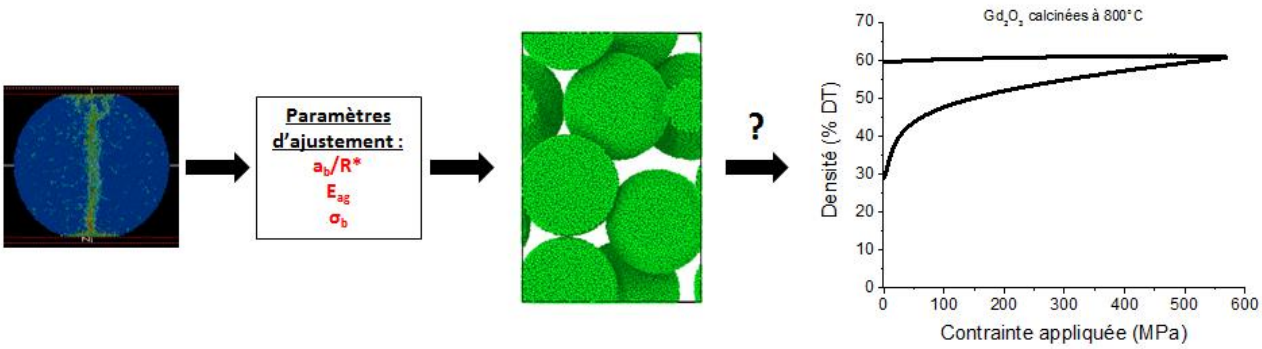


Figure 177 - Démarche utilisée pour l'écrasement de 6 microsphères.

La simulation de la compaction des microsphères est beaucoup plus gourmande en temps de calcul que le simple écrasement d'une microsphère. En effet, d'une part le nombre d'agrégats est multiplié par six et d'autre part la déformation totale est beaucoup plus grande (donc le nombre de pas de temps nécessaires à la complétion de la simulation). Les différentes études menées sur la compaction de microsphères de CeO_2 et de Gd_2O_3 sont développées dans la partie suivante.

2.3. Comparaison entre simulation et expérience

Dans le code dp3D, les particules élémentaires sont considérées comme denses. Expérimentalement nous avons montré au Chapitre 2 la présence de porosité inter-agrégats et intra-agrégats (Chapitre 2 section 2.3.3). Ainsi, afin de prendre en compte dans les simulations discrètes la porosité intra-agrégats, un coefficient correcteur β est utilisé pour comparer les courbes simulées et expérimentales. Le coefficient β est définit par :

$$\beta = \frac{\rho_{app}^{exp}}{\rho_{emp}^{sim}} \qquad \text{Eq. 72}$$

Avec ρ_{app}^{exp} la densité apparente des microsphères expérimentales et ρ_{emp}^{sim} la densité d'empilement de la microsphère simulée. Dans le cas de microsphères de Gd_2O_3 calcinées en four tubulaire (Gd_2O_3 denses), ρ_{app}^{exp}=0,55 et $\rho_{emp}^{sim} = 0{,}64$, d'où $\beta_{Gd_2O_3}^{tubulaire} = 0{,}86$.

Les conditions périodiques ne permettent pas de prendre en compte le frottement entre la poudre et la matrice. Elles permettent cependant de rendre compte du frottement entre les particules. Nous n'avons que très peu de données sur le frottement entre agrégats. Leur morphologie très ramifiée et relativement éloignée de la sphère conduit à choisir un coefficient de frottement élevé. Par défaut le coefficient de frottement entre agrégats, $\mu_{\text{agrégats}}$, est fixé à 0,5.

2.3.1. Compaction de microsphères de CeO_2

Le chapitre 4 a montré que la représentation d'une microsphère de cérium par un empilement compact, c'est-à-dire avec une densité d'empilement de 0,64, ne conduisait pas à des valeurs réalistes pour le module d'Young des agrégats. Ainsi un empilement de 6 sphères de 280 000 particules (empilement lâche d'agrégats) a été réalisé pour simuler un VER d'une pastille de CeO_2. Ces essais de compression, très coûteux en temps de calcul (≈1 mois), ont été réalisés avec les paramètres d'entrées suivants :

- $\frac{a_b}{R} = 0{,}2$;
- $E_{ag} = 20$ GPa ;
- $\sigma_b = 0{,}1$ GPa [6];
- $\mu_{\text{agrégats}} = 0{,}5$.

[6] Pour l'écrasement de 6 microsphères avec un empilement lâche d'agrégats, les paramètres d'entrée utilisés ont été ajustés sur d'autres courbes que celles présentées Figure 106a et Figure 130b et diffèrent un peu des paramètres ajustés sur ces courbes. Ici $\sigma_b = 0{,}1$ GPa tandis que chapitre 4 $\sigma_b = 0{,}05$ GPa.

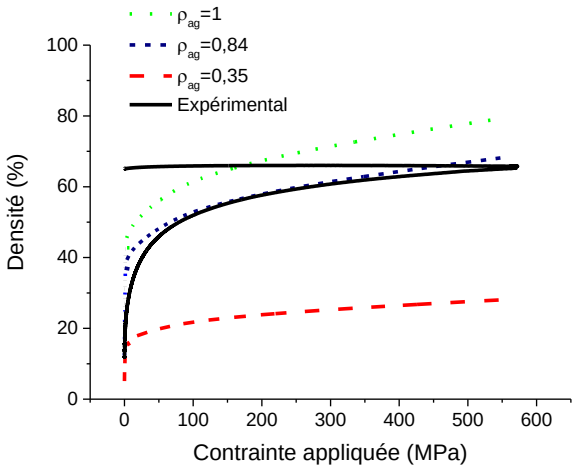


Figure 178 - Courbes de compressibilité simulées de CeO_2 ajustées avec plusieurs valeurs de densités d'agrégats.

La courbe de compressibilité obtenue en considérant les agrégats comme denses (courbe verte) a la même allure que la courbe de compressibilité expérimentale (courbe noire). En considérant une densité des agrégats comme étant égale à $\frac{\rho_{app}^{exp}}{\rho_{emp}^{sim}} = 0{,}35$, la courbe obtenue (courbe rouge) montre une densification très faible du compact.

Cette observation traduit le fait que, au cours de la compaction, les agrégats de cérium se fracturent. La rupture des agrégats contribue à densifier la microstructure. Rappelons que dans le code dp3D, la rupture des agrégats n'est pas prise en compte. Il est donc difficile de simuler le comportement du cérium en DEM si l'on veut rendre compte à la fois de la rupture des microsphères et des agrégats. On remarque qu'en prenant une valeur de β égale à 0,84 pour les agrégats, la courbe de compressibilité simulée est similaire à la courbe expérimentale pour des contraintes appliquées supérieures à 100 MPa.

2.3.2. Compaction de microsphères Gd_2O_3 (poreuses)

Les simulations des essais de compaction de microsphères de Gd_2O_3 (poreuses) ont été réalisées sur un VER comprenant 6 microsphères ayant chacune une densité d'empilement $\rho_{empilement}$=0,64.

Pour les essais de compaction sur les microsphères de Gd_2O_3 calcinées à 800°C dans un four à moufle, le coefficient utilisé est $\beta_{Gd_2O_3}^{moufle} = 0{,}58$. Les paramètres d'entrée utilisés sont :

- $\frac{a_b}{R} = 0{,}2$;
- $E_{ag} = 20$ GPa ;
- $\sigma_b = 0{,}25$ GPa ;
- $\mu_{\text{agrégats}} = 0{,}5$.

La courbe de compressibilité obtenue avec les paramètres donnés ci-dessus est présentée Figure 179.

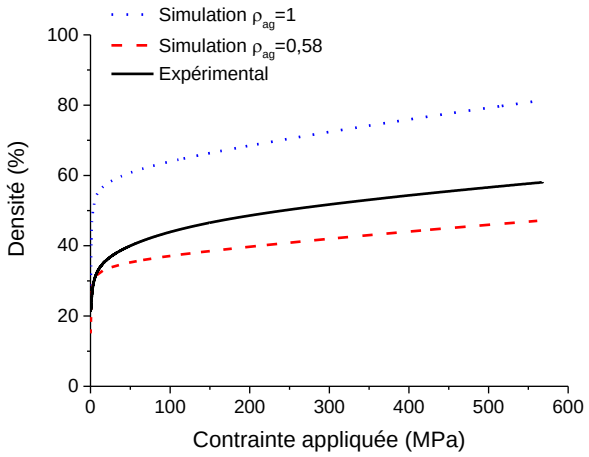


Figure 179 - Courbes de compressibilité simulées de Gd_2O_3 à partir de microsphères (poreuses) ajustées avec différentes valeurs de densité d'agrégats.

Les deux courbes simulées présentent les courbes de compressibilité tenant compte du paramètre $\beta_{Gd_2O_3}^{moufle}$ (rouge) et n'en tenant pas compte (bleu). L'allure générale de la courbe est respectée dans les deux cas, la pente finale de la charge également confirmant que la valeur du module d'Young est correcte, cependant le début de la densification est plus brutal en simulation (courbe rouge) qu'expérimentalement. La position intermédiaire de la courbe expérimentale entre les deux courbes simulées montre que la densité des agrégats n'est pas constante. Une légère densification des agrégats intervient.

2.3.3. Compaction de microsphères Gd_2O_3 (denses)

La simulation de la compaction de microsphères de Gd_2O_3 (denses) utilise le même VER que celui utilisé à la section 2.3.2. Des essais menés sur des VER différents composés de 6 microsphères n'ont pas montré d'influence de l'empilement sur les courbes de compressibilité obtenues. Les paramètres d'ajustement obtenus pour l'écrasement d'une microsphère sont les suivants :

- $\frac{a_b}{R} = 0{,}2$;
- $E_{ag} = 28$ GPa ;
- $\sigma_b = 1{,}3$ GPa.

Ainsi, en utilisant les paramètres d'ajustement cités ci-dessus, la courbe de compressibilité simulée dans le cas de microsphères de Gd_2O_3 (denses) calcinées à 800°C dans un four tubulaire est présentée Figure 180 et comparée avec la courbe de compressibilité expérimentale.

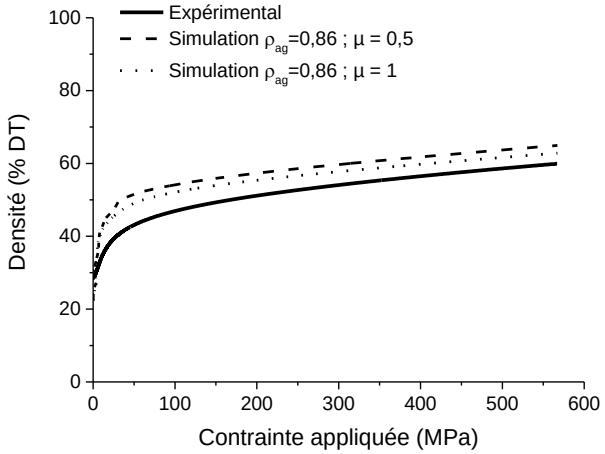


Figure 180 - Courbes de compressibilité expérimentale et simulées pour l'écrasement de microsphères de gadolinium calcinée à 800°C dans un four tubulaire.

Les paramètres d'ajustement obtenus pour l'écrasement d'une microsphère permettent bien de retrouver l'allure de la courbe de compressibilité obtenue expérimentalement. Une première étape de réarrangement des microsphères est observée, suivie d'une densification de la microstructure en fonction de la contrainte appliquée.

Le seul paramètre permettant d'ajuster les courbes de compaction simulées est le coefficient de frottement ($\mu_{\text{agrégats}}$) entre deux agrégats. On remarque qu'une augmentation du coefficient de frottement rapproche la courbe simulée de la courbe expérimentale. Cette augmentation traduit donc en quelque sorte la rugosité des grains et des agrégats. Deux coefficient de frottement ont été testés (0,5 et 1). Le coefficient de frottement de 1 n'est sans doute pas réaliste, car trop élevé, mais permet de rendre compte très approximativement de la morphologie réelle des agrégats. On rappelle que les agrégats sont simulés par des sphères alors que les agrégats réels sont très éloignés de la morphologie sphérique.

Quantitativement, les courbes simulées et la courbe expérimentale sont différentes. Cette différence se traduit à contrainte donnée par une différence de densité de quelques pourcents et peut s'expliquer par le fait que notre représentation sphérique des agrégats surestime le réarrangement des particules, même en imposant un coefficient de frottement élevé (Pizette 2009). De plus notre simulation représente le centre de la pastille et non la pastille entière, les gradients de densité observés dans les pastilles ne sont donc pas pris en compte.

Qualitativement, la courbe de compressibilité est reproduite en DEM et il est possible de suivre au cours de la compaction le devenir des microsphères, leurs fractures et leurs réarrangements (Figure 181). Au cours de la compaction certaines microsphères restent relativement intègres (microsphère rose Figure 181 par exemple) et vient indenter ses voisines. La microsphère verte par contre se fracture et se réarrange pour combler la porosité et densifier la microstructure (Figure 181b et c).

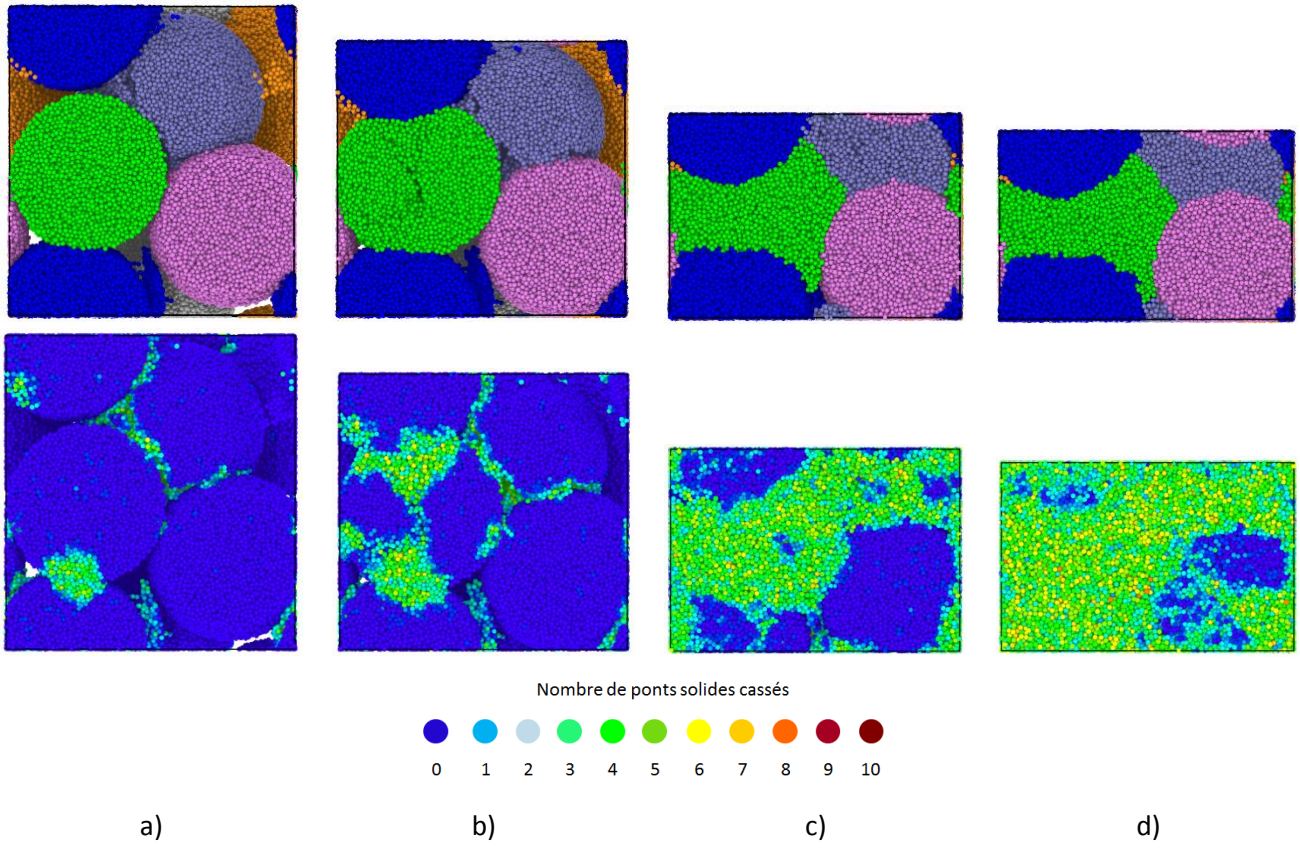


Figure 181 - Observation d'une face de la boite de simulation à différentes densités a) 31%, b) 35%, c) 48% et d) 52% montrant l'évolution de la microstructure d'un empilement de microsphères au cours de la compaction (haut) et le nombre de ponts solides cassés (bas).

La microstructure finale du comprimé en simulation est présentée sur la Figure 182. Au cours de la compaction, des microsphères se sont légèrement déformées tout en gardant leur forme sphérique comme c'est le cas pour la microsphère orange par exemple (Figure 182a). La microsphère a indentée ses voisines. On retrouve la microstructure « blackberry » observée expérimentalement avec la présence du fantôme des microsphères. D'autres microsphères se sont complètement fracturées et ont comblé la porosité afin de densifier la microstructure. La microsphère verte est un exemple de microsphère complètement détruite par la compaction.

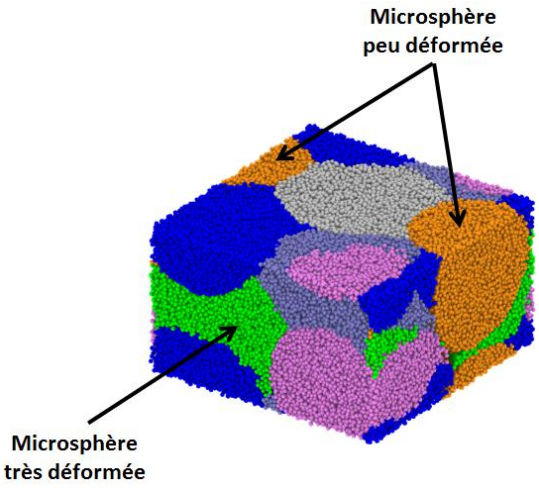
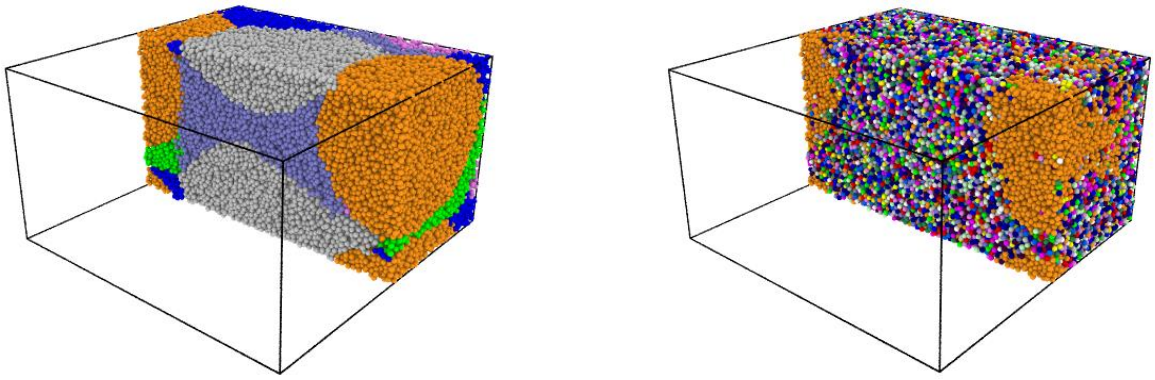


Figure 182 - Observations de la microstructure du VER après compaction à 560 MPa.

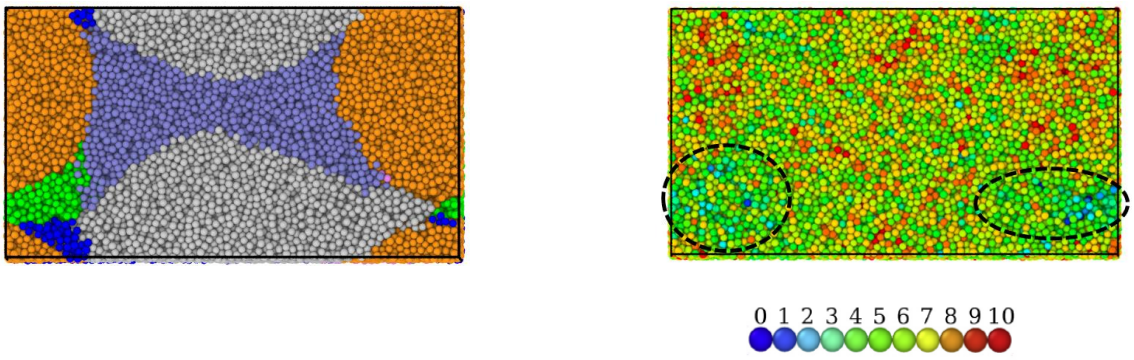
Après compaction à 560 MPa, la quasi-totalité des 500 000 liaisons entre les agrégats a cassé comme on peut le voir sur la Figure 183b où les couleurs correspondent aux classes d'équivalences. Deux agrégats appartiennent à la même classe d'équivalence (d'une couleur donnée) s'ils sont en contact *via* un pont solide intègre. On observe sur la Figure 183b que la majorité des ponts solide a cassé mais qu'un large fragment de microsphère demeure même après 560 MPa (microsphère orange sur la Figure 183a et b). Cette microstructure dans laquelle certaines microsphères ne se sont pas totalement fracturées est comparable à celle observée expérimentalement et confirmerait l'absence de contrainte P_{y3} dans le cas du Gd_2O_3.



a) b)

Figure 183 - Observations de la microstructure du VER après compaction à 560 MPa a) visualisation des déformations des microsphères et b) visualisation des liaisons encore existantes.

Dans la microstructure interne du compact cru, le nombre de contact par agrégats n'est pas totalement homogène. Dans la zone à l'interface de certaines microsphères (localisée par les pointillés noirs de la Figure 184b), le nombre de contacts par agrégat est plus faible que la moyenne (entre 1 et 3). Cette microstructure localement moins dense du compact cru peut être à l'origine d'un frittage hétérogène, avec des porosités post-frittage non résorbées (Martin *et al.* 2009b).



a) b)

Figure 184 - Coupe de la microstructure du VER après compaction à 560 MPa a) visualisation des microsphères déformées et b) visualisation des contacts par agrégat. La zone avec un faible nombre de contacts est localisée à l'interface de la microsphère qui a survécu à la compaction (voir Figure 183b).

Au cours de la compaction, les liaisons entre agrégats ont cassé selon deux modes, le cisaillement (majoritaire) et la traction (Figure 185). Les premières ruptures entre les agrégats interviennent dès le début de la compaction à partir de la contrainte P_{y1}, ce qui confirme le scénario de densification proposé dans la section 1.3.2 de ce chapitre. Le bruit observé sur les différentes courbes provient du faible nombre de microsphères dans le VER. Un nombre plus important de microsphères lisserait la courbe. Dès 280 MPa près de 90% des liaisons ont déjà cassé. Il n'y a donc quasiment plus de liaisons à casser après 280 MPa, l'allure de la courbe n'est donc plus régie par la rupture des ponts solides entre les agrégats mais par leurs propriétés élastiques et notamment le module d'Young des agrégats.

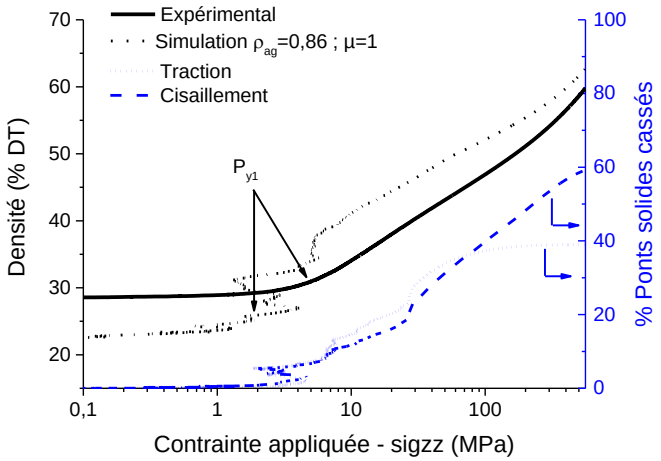


Figure 185 - Évolution de la densité et du nombre de liaisons cassées en traction et cisaillement lors de la compaction simulée de microsphères de gadolinium.

Pour un essai de compaction avec un coefficient de frottement de 1, il faudrait avoir une densité d'agrégat de 0,82 pour ajuster la courbe expérimentale (Figure 186), valeur qui n'est pas trop éloignée de la valeur de 0,86 calculée à partir des densités apparentes des microsphères.

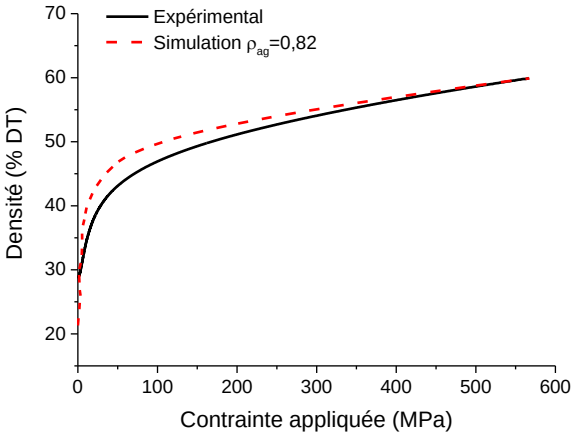


Figure 186 - Ajustement de la courbe de compaction simulée sur la courbe expérimentale pour l'écrasement de microsphères de Gd_2O_3 (denses).

Parmi les différents essais présentés ci-dessus, la compaction de microsphères de Gd_2O_3 denses en utilisant les paramètres d'entrée directement issus du Chapitre 4, et qui sont en accord avec ceux déterminés au Chapitre 3 à partir d'un essai de traction sur deux demi-agrégats, est la plus concluante qualitativement et

quantitativement. La courbe de compressibilité est bien reproduite en utilisant une valeur de densité des agrégats proche de celle estimée expérimentalement.

2.4. Simulation de la décharge

La dernière étape du procédé de fabrication d'une pastille crue est la décharge en matrice. Dans la section 2.3, la simulation de la courbe de compressibilité par la méthode des éléments discrets est correcte dans le cas de la compaction de microsphères de Gd_2O_3 (denses). Les essais de décharge en simulation DEM ont donc été menés sur les microstructures obtenues en fin de compaction lors d'essais ayant comme paramètres d'entrée :

- $\frac{a_b}{R} = 0{,}2$;
- $E_{ag} = 28$ GPa ;
- $\sigma_b = 1{,}3$ GPa.

Pour prendre en compte les phénomènes de plasticité intervenant sur un contact solide entre deux agrégats, un coefficient a été implémenté dans le code pour garder en mémoire l'historique du pont solide. Cette loi ne s'applique qu'aux ponts solides fracturées qui sont en compression. Le comportement du pont solide est décrit par :

- La première compression, la force varie linéairement avec l'indentation (Figure 187b A→B) ;
- À la décharge la force diminue de B vers C avec une rigidité différente ;
- Au cours de la compaction. Un pont solide déchargé peut se retrouver à nouveau en phase de compression. Dans ce cas-là la force restera nulle jusqu'au point C, puis augmentera de C vers B. À partir du point B la valeur de la force suivra la même loi que la première charge et sera linéaire avec l'indentation (B→D).

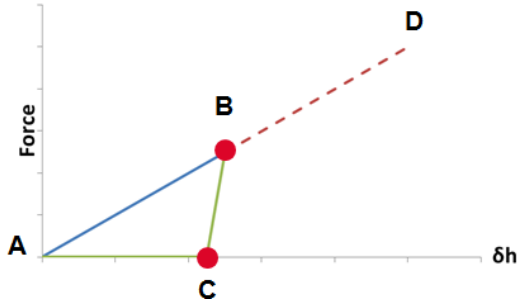


Figure 187 - Histoire d'un pont solide lors d'une série de charge-décharge-charge

En prenant en compte la plasticité du contact, il est alors possible de simuler l'étape de décharge en simulation DEM comme montré sur la Figure 188. La raideur de la décharge est prise de manière égale à 4,4 fois celle de la charge pour simuler raideur du grain de Gd_2O_3 (E = 4,4 x 28 ≈ 124 GPa (Martienssen *et al.* 2006)). La phase de décharge est donc correctement simulée par la méthode des éléments discrets en utilisant une rigidité de contact caractéristique du matériau oxyde dense. Ceci est cohérent avec une interface densifiée au contact (agrégat endommagé et densifié sous le contact) dont la rigidité est celle du matériau dense.

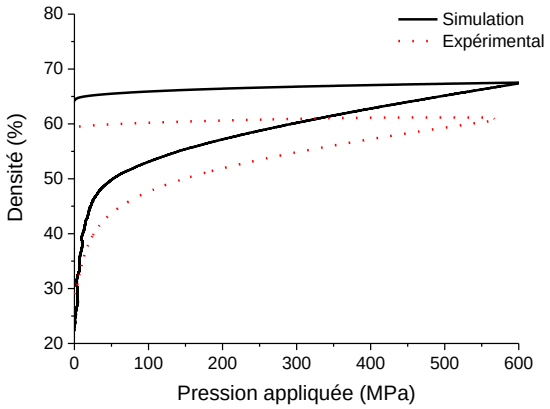


Figure 188 - Simulation de la décharge d'un compact de Gd_2O_3 obtenu avec les paramètres d'entrée E_{ag}=28 GPa et σ_b=1,3 GPa.

3. Bilan du Chapitre 5

Dans ce chapitre nous avons étudié la compaction de plusieurs microsphères à travers une approche expérimentale puis numérique.

L'écrasement de plusieurs microsphères à l'aide d'une presse instrumentée simple effet a permis de suivre la densification des pastilles grâce à l'enregistrement de courbes de compressibilité. L'étude de ces courbes a permis de comprendre le processus de densification et de proposer une description de densification en plusieurs stades : densification due à des phénomènes de réarrangement des microsphères ; à partir d'une contrainte P_{y1}, la densité augmente en raison de déformations/fracturations des microsphères ; à partir d'une contrainte P_{y2} la densification est due à des phénomènes de déformations/fracturations des agrégats et des microsphères ; à partir d'une contrainte P_{y3} la densification finale est due au réarrangement des particules élémentaires. Pour la compaction de microsphères de CeO_2, ces quatre stades sont observés tandis que pour la compaction de Gd_2O_3, seuls les trois premiers sont présents.

Les différents stades observés sur les courbes de compressibilité ont été confirmés grâce aux observations des microstructures internes des pastilles crues. Une homogénéisation de la microstructure des pastilles de CeO_2 est observée avec une disparition des agrégats entre 280 et 420 MPa. Dans le cas de pastilles de Gd_2O_3, la microstructure interne des pastilles apparaît plus hétérogène avec toujours présence des agrégats après compaction à 560 MPa.

Les propriétés mécaniques des pastilles crues ont été étudiées grâce à des essais de compression diamétrale qui permettent de déterminer de façon indirecte la contrainte à rupture en traction des comprimés. Une augmentation de la contrainte à rupture en traction est également observée en fonction de la densité des pastilles crues. Les pastilles de Gd_2O_3 apparaissent plus cohésives que celles de CeO_2 avec des valeurs de contrainte à rupture supérieures.

La mise en forme de précurseurs oxyde sous forme de pastille a été ensuite étudiée par simulation discrète en réalisant la compaction de 6 microsphères dans un Volume Élémentaire Représentatif. Le principe de ces simulations consiste à utiliser directement les paramètres d'entrée utilisés pour l'écrasement d'une microsphère et à vérifier ensuite la cohérence entre la courbe de compressibilité simulée et les courbes expérimentales.

Dans le cas de la compaction de microsphères d'oxyde de gadolinium calcinées en four tubulaire (Gd_2O_3 denses), la courbe de compressibilité obtenue est cohérente avec la courbe expérimentale et la microstructure obtenue similaire avec celle observée par MEB. Le fantôme de certaines microsphères est toujours visible après compaction à 560 MPa même si la quasi-totalité des ponts solides entre agrégats a cassé.

La compression de microsphères plus poreuses permet de simuler la courbe de compressibilité du cérium malgré des temps de calcul de l'ordre du mois. Les compactions de microsphères qui induisent aussi des ruptures d'agrégats sont difficiles à appréhender avec les simulations discrètes puisque celles-ci ne prennent pas en compte la possibilité de rupture des agrégats. La prise en compte des deux échelles (grains et agrégats) serait nécessaire pour simuler correctement la compaction du cérium. Le coût CPU d'une telle simulation la met hors de portée actuellement, mais elle pourrait être envisagée sur une architecture hyper-parallélisée.

Conclusions

Les travaux entrepris au cours de cette thèse ont été consacrés à l'étude de la mise en forme par compaction de précurseurs oxydes sous forme de pastilles cylindriques par un procédé innovant. Les précurseurs oxyde de lanthanides utilisés ici se présentent sous forme sphérique et de taille sub-millimétrique et sont directement pressés en matrice pour obtenir après frittage des pastilles céramiques denses et homogènes simulant les pastilles de Couvertures Chargées en Américium (CCAm) et dédiées *in fine* à la transmutation de l'américium dans les réacteurs à neutrons rapides. Ces pastilles doivent répondre à des spécifications très strictes en termes de taille, de densité et d'homogénéité car elles seront soumises à un intense rayonnement et une température élevée et aussi parce que le rendement de transmutation doit être optimal.

Plus en détail, l'étude de la synthèse de précurseurs par le procédé aux résines (Weak Acid Resin, WAR) a été menée. Le choix des simulants lanthanides dans cette thèse s'est porté sur le cérium et le gadolinium car ils présentent des similitudes en termes de degré d'oxydation, de configuration électronique et de rayon ionique avec les actinides et notamment l'uranium et l'américium.

La fixation des cations lanthanides sur les perles de résines par le procédé WAR est réalisée en trois étapes : tri et lavage des perles de résines, fixation des lanthanides par échange cationique, calcination des résines chargées. À l'issue de ces trois étapes, des résines chargées en cérium (notées R_3Ce), gadolinium (R_3Gd) et mixtes cérium-gadolinium $R_3(Ce_{1-x}Gd_x)$ sont obtenues.

L'une des étapes clé du procédé WAR est l'étape de calcination de résines chargées qui permet la transformation des perles de résines chargées en lanthanides en oxydes de lanthanides. Au cours de la montée en température, la dégradation du squelette carboné s'opère pour conduire à un oxyde de lanthanide. Ces oxydes conservent au cours du traitement thermique la géométrie sphérique des perles de résine initiales et ont des diamètres de quelques centaines de micromètres. L'étude de courbes ATG-DSC a permis de mettre en évidence un comportement atypique du cérium au cours du traitement thermique et a montré un rôle de catalyseur du CeO_2 dans la cinétique de décomposition thermique du polymère échangeur d'ions.

Les caractérisations structurales ont permis de montrer que les perles de résines chargées avec des éléments à base de cérium majoritaire, c'est-à-dire R_3Ce et mixtes $R_3(Ce_{1-x}Gd_x)$, conduisaient à des dioxydes, tandis que les résines chargées en Gd (R_3Gd) conduisaient à des sesquioxydes. La différence de structure entre les différents composés a été observée sur les courbes d'analyses thermogravimétriques où les composés à base de cérium ont une dégradation du squelette carboné sur une plage de température réduite tandis que les composés de gadolinium ont une dégradation sur une plage de température plus importante avec le passage par un intermédiaire oxo-carbonate de type $Gd_2O_2CO_3$.

Les analyses microstructurales ont permis une description multi-échelle de la microstructure des microsphères d'oxyde de lanthanides : elles sont constituées d'agrégats micrométriques, eux-mêmes constitués de grains nanométriques. Cette description multi-échelle a également montré une double porosité dans la microstructure des microsphères : de la macroporosité (majoritaire) et de la mésoporosité. De plus des observations par tomographie X ont mis en évidence la présence de cavité à l'intérieur des microsphères d'oxyde dans quasiment toutes les microsphères observées.

Les microsphères d'oxyde obtenues par le procédé WAR sont poreuses : des microsphères très poreuses ont été obtenues dans le cas des microsphères CeO_2 et des microsphères plus denses pour les microsphères Gd_2O_3. Les microsphères d'oxydes mixtes Ce-Gd ont conduit à des densités intermédiaires entre celles de CeO_2 et Gd_2O_3. Cette différence de densités entre les différentes microsphères d'oxyde induit des variations importantes de comportement mécanique de ces précurseurs qui ont été abordées au Chapitre 4.

L'influence de certains paramètres a ensuite été étudiée. **Une augmentation de la température de calcination induit une densification de la microstructure** des microsphères par des phénomènes associés à la disparition de la mésoporosité (porosité intra-agrégats). Cette densification est observable par microscopie électronique : à 1400°C, la coalescence des grains initiaux a transformé les agrégats en particules élémentaires faisant ainsi disparaitre la porosité intra-agrégats. L'influence du tri initial de la résine a été investiguée. Dans les études précédentes et sur le début de cette étude, la granulométrie initiale des perles de résine a été prise sur une plage réduite pour avoir une distribution étroite des diamètres. **L'absence de tri n'a pas d'influence sur les propriétés finales des microsphères d'oxyde notamment en termes de densité apparente**. Enfin la composition des microsphères a été abordée. **L'augmentation de la teneur en gadolinium dans les résines de type $R_3(Ce_{1-x}Gd_x)$ induit sur les microsphères d'oxyde une augmentation de la densité** associée à une diminution de leurs diamètres.

Le comportement mécanique individuel des microsphères d'oxyde a été caractérisé. Des essais d'écrasement ont donc été entrepris pour déterminer la force nécessaire à la rupture des microsphères isolées et observer l'influence des paramètres de synthèse sur les propriétés mécaniques des microsphères. Les microsphères très poreuses de CeO_2 ont des valeurs de forces à rupture très faibles tandis que les microsphères de Gd_2O_3 ont des valeurs de forces à rupture plus élevées. Quoiqu'il en soit, **le comportement à l'écrasement des microsphères d'oxyde s'apparente à un comportement fragile**, avec une augmentation de la force en fonction de la déformation, puis une rupture brutale. La visualisation de l'apparition de cette fissure a été obtenue en réalisant des essais d'écrasement in-situ dans un microscope électronique à balayage. **Les essais ont montré que la rupture macroscopique des microsphères résultait de l'apparition et de la propagation d'une fissure à travers la microsphère**.

Dans le but d'améliorer la compréhension de leur comportement mécanique, l'écrasement des microsphères a été étudié par simulation en utilisant la méthode des éléments discrets, car les microsphères ont un caractère granulaire. Les simulations discrètes permettent la représentation des microsphères comme un assemblage poreux de particules sphériques, correspondant aux agrégats, interagissant les unes avec les autres par l'intermédiaire de ponts solides. Avant de pouvoir représenter les microsphères comme un assemblage poreux d'agrégats, des simulations à l'échelle inférieure ont été menées sur deux demi-agrégats composés de grains. Elles avaient pour but de comprendre le comportement des agrégats sous différentes sollicitations et de déterminer un ordre de grandeur du module d'Young d'un agrégat et de la contrainte à rupture d'un pont solide. **Des essais de traction, cisaillement et compression en utilisant des paramètres d'entrée issus de la littérature (module d'Young des grains et énergie de surface) ont mis en évidence une fragilité de l'interface entre deux demi-agrégats** et ont permis d'estimer **des valeurs de modules d'Young de l'agrégat entre 5 et 80 GPa puis la contrainte à rupture entre agrégats comprise entre 0,1 et 1,3 GPa**. À partir de ces conclusions il a été décidé de représenter les microsphères comme des assemblages d'agrégats sphériques incassables dans nos conditions d'essais expérimentaux.

La démarche utilisée pour réaliser l'étude du comportement mécanique des microsphères simulées composées d'agrégats a consisté à ajuster les courbes d'écrasement simulées sur les courbes d'écrasement

expérimentales en faisant varier les paramètres d'entrée correspondant aux propriétés des agrégats. Les paramètres d'entrée utilisés pour l'ajustement des courbes expérimentales ont été le rayon du pont solide entre agrégats, le module d'Young des agrégats et la contrainte à rupture entre agrégats. La comparaison entre les observations MEB et les simulations ont validé la démarche de la modélisation dans le cas de l'écrasement de microsphères. **La confrontation entre expérience et simulation a permis de déterminer les paramètres mécaniques propres à l'agrégat**, non accessibles par l'expérience. La chute brutale de la valeur de la force est due à l'apparition et à la propagation d'une fissure à travers la microsphère. L'augmentation brutale du nombre de ponts solides cassés en traction au moment de la rupture indique que la propagation de la fissure s'opère par traction sur les deux lèvres de la fissure. Des simulations d'écrasement de microsphères incorporant des défauts géométriques ou issus de tomographie X ont montré que **les propriétés mécaniques des microsphères étaient pilotées par leur densité plutôt que par la géométrie du défaut**. La simulation de l'écrasement de deux microsphères a également été réalisée et a montré que seule la microsphère de taille la plus faible casse comme observé expérimentalement.

Enfin la dernière étape de ce travail de thèse a consisté à étudier le comportement d'un lot de microsphères dans une matrice. **L'étude des courbes de compressibilité a permis de mettre en évidence la présence de différents stades** au cours de la compaction. **Une première étape de réarrangement des microsphères** dans la matrice, pour des contraintes appliquées faibles, est caractérisée par une faible augmentation de la densité. À partir d'une contrainte P_{y1}, la densité dans la matrice augmente brutalement en raison de **phénomènes de déformations/fracturations des microsphères**, les éclats de microsphères comblant les porosités. Puis à partir d'une contrainte P_{y2}, une augmentation de la densité est observée. Cette étape fait intervenir des **phénomènes de déformations/fracturations des agrégats**. Enfin une dernière étape à partir d'une contrainte P_{y3}, est caractérisée par un ralentissement de la densification et est due au **réarrangement des particules élémentaires**, les grains. Les différents stades énumérés précédemment ont été observés dans le cas de compaction de microsphères de CeO_2 qui ont des valeurs de force à rupture très faibles. Dans le cas de l'écrasement de microsphères de Gd_2O_3, le dernier stade n'a pu été observé ce qui traduit le fait que les agrégats ne se sont pas totalement fracturés sur la gamme de contrainte étudiée.

Des essais de compaction ont ensuite été réalisés à différentes contraintes intermédiaires pour déterminer la contrainte minimale conduisant à une microstructure homogène et dense en étudiant les densités et les microstructures associées. Les analyses microscopiques associées aux courbes de compressibilité ont permis de confirmer la présence d'une pression P_{y3} dans le cas de la compaction de microsphères de CeO_2. **Cette pression correspond à la disparition des agrégats et à l'obtention de microstructures denses et homogènes.** Dans le cas de la compaction de Gd_2O_3, les agrégats expérimentaux sont conservés après compaction confirmant que la pression P_{y3} est supérieure à 560 MPa.

Les essais de compaction ont ensuite été simulés par la méthode des éléments discrets en réalisant des essais de compaction sur un Volume Élémentaire Représentatif comportant 6 microsphères simulées en conditions périodiques. **Les résultats de simulation obtenus sont qualitativement cohérents avec les courbes de compressibilité expérimentales dans le cas de la compaction de Gd_2O_3 (denses)**. L'observation des microstructures montre que **le fantôme de certaines microsphères est toujours visible** même après une compaction à 560 MPa, **comme observé expérimentalement**. Dans le cas de la compaction de microsphères de CeO_2 et Gd_2O_3 (poreuses), la fracture ou la déformation des agrégats au cours de la compaction rend la simulation DEM de ces compactions plus délicate. La prise en compte des deux échelles (grains et agrégats) serait nécessaire pour simuler correctement la compaction du cérium mais semble inaccessible pour le moment en raison du coût CPU d'une telle simulation.

Ce travail de thèse a permis de montrer l'influence de certains paramètres microstructuraux (densité, défaut…), géométriques (tailles des microsphères) et de procédé (température de calcination) sur les propriétés mécaniques des microsphères. Il a été montré qu'elles sont régies essentiellement par la densité apparente des microsphères. Ces propriétés influencent directement les propriétés des pastilles crues obtenues après compaction sachant qu'une densité élevée du précurseur conduit à un comprimé de faible densité.

Les simulations discrètes ont permis de renseigner plus encore sur le couplage entre les processus de rupture des microsphères et les microstructures finales des pastilles crues. La simulation DEM est particulièrement adaptée pour l'étude de la compaction de microsphères ayant des densités élevées et un comportement mécanique fragile. Dans ce cas, la valeur prédictive à la fois qualitative et quantitative des simulations a été démontrée. Dans le cas de microsphères de CeO_2, ayant des densités très faibles, la compaction en matrice de ces microsphères dont les agrégats sont eux-mêmes fragiles pose un défi pour la simulation car elle supposerait la possibilité de modéliser en 3 dimensions plusieurs centaines de millions de particules.

Plus généralement, l'optimisation du procédé de compaction des microsphères poreuses d'oxyde requiert la prise en compte d'une gamme très étendue de tailles caractéristiques, depuis le grain de quelques dizaines de nanomètres jusqu'au comprimé de plusieurs millimètres.

Perspectives

Au cours de travail de thèse, l'étape de la compaction du procédé CRMP a pu être abordée du point de vue expérimental mais aussi par simulation numérique. L'approche numérique a apporté de nombreux enseignements et a permis de reproduire certaines microstructures observées expérimentalement dans les pastilles crues.

La suite logique de ce travail serait d'appliquer la même méthodologie à l'étude du frittage de ces comprimés microstructurés.

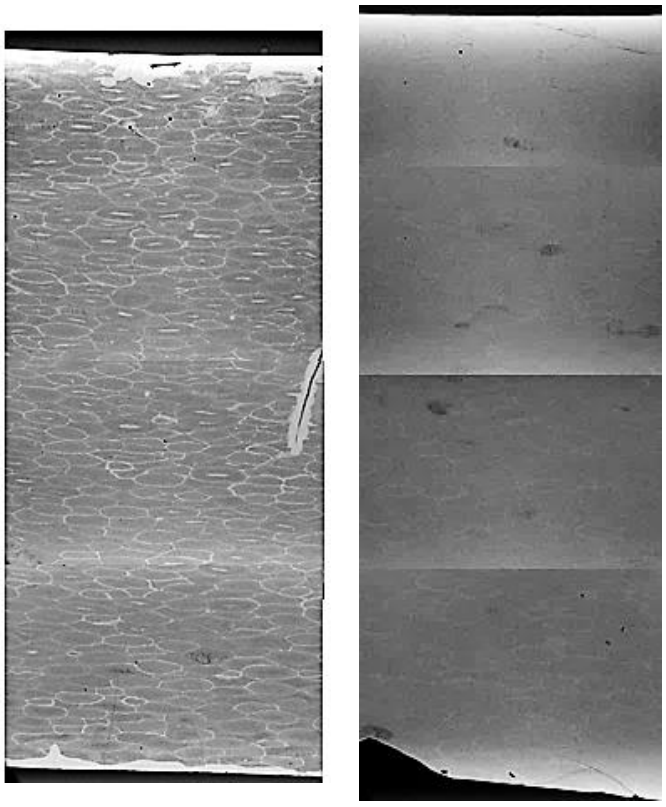
Expérimentalement, le frittage de pastilles crues obtenues par compaction de microsphères d'oxyde WAR a été étudié initialement par Remy (Remy *et al.* 2012, Remy *et al.* 2014a, Remy *et al.* 2014b), à l'aide d'études dilatométriques notamment, et ces travaux ont été poursuivis par Caisso (Caisso 2016). Les études ont montré que la densification du comprimé issu de précurseurs WAR était effective pour différents matériaux (CeO_2, UO_2, $(Ce,Gd)O_{2-x}$, $(U,Am)O_2$) si les cycles de frittage étaient bien maitrisés mais pouvait présenter des mécanismes complexes multi-étapes. Aussi, des microstructures hétérogènes avaient été mis en évidence pour les frittés à base d'uranium (Remy *et al.* 2014a) et leur origine n'est toujours pas élucidée.

Au cours de ce travail de thèse, des frittages à 1400°C ont été réalisés et ont conduit, dans le cas de microsphères d'oxyde à base de cérium, à des composés denses et homogènes (Tableau 51). La réalisation de frittage sur des comprimés crus, obtenus à différentes contraintes appliquées, a permis de montrer que, dans le cas de microsphères de $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}$,les comprimés pressés à 150 MPa pouvaient conduire à des pastilles frittées denses (Guichard 2016) pour des traitements thermiques à 1400°C.

Tableau 51 - Densités des pastilles crues et frittées de $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}$ pressées à différentes contraintes appliquées.

Contrainte maximale appliquée (MPa)	ρ_{crue} (%DT) ± 1	$\rho_{fritté}$ (%DT) ± 1
150	52,3	97,6
350	58,8	97,6
560	62,7	95,90

L'observation des microstructures internes des pastilles frittées a montré que la température de frittage était importante en vue de l'obtention d'une microstructure homogène. À 1200°C, le fantôme des microsphères est bien visible avec une microstructure où les microsphères apparaissent sous forme de lentilles. Un frittage à 1400°C tend à homogénéiser la microstructure interne des microsphères.



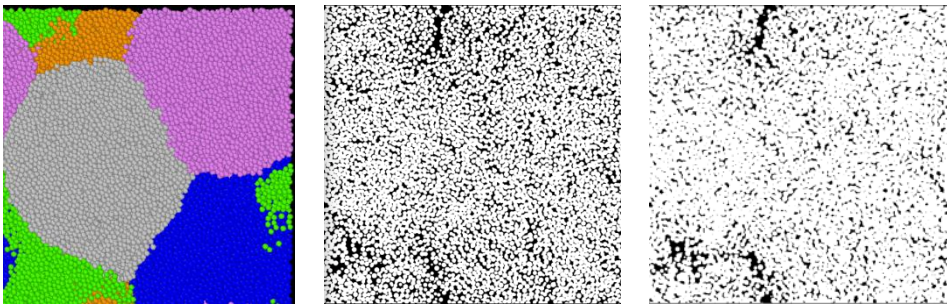
a) b)

Figure 189 - Observations MEB de pastilles frittées à a) 1200°C et b) 1400°C et obtenues par compaction à 560 MPa de calcinées à 800°C de microsphères de $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}$.

Il a été montré au Chapitre 5 la présence de zones spécifiques dans les comprimés crus à l'interface de deux microsphères. En simulation DEM ces zones sont caractérisées par un nombre de contacts plus faible pour les agrégats concernés. Le frittage de comprimés présentant des zones moins denses peut conduire à la présence de porosité dans les frittés finaux.

La simulation DEM du frittage peut être menée à l'aide du code dp3D (Martin *et al.* 2006b, Martin *et al.* 2009b). Une première simulation a été menée sur les microstructures obtenues au Chapitre 5 pour en démontrer la faisabilité. La microstructure utilisée est celle obtenue en utilisant les paramètres d'entrée du Gd_2O_3 dense c'est-à-dire E_{ag} = 28 GPa et σ_b = 1,3 GPa après décharge.

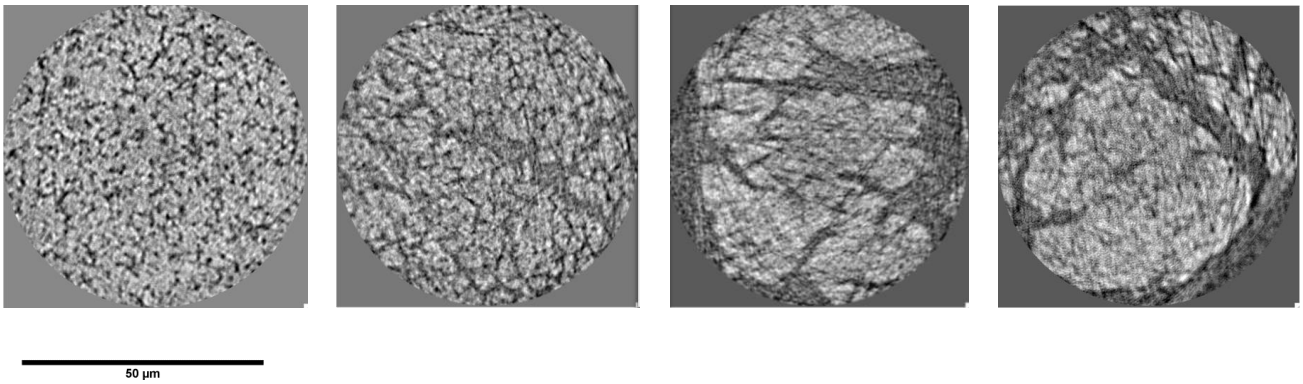
Les zones moins denses présentes à l'interface de deux microsphères (Figure 190a et b) conduisent après frittage à la création de porosité dans la microstructure comme montré sur la Figure 190c. Ce résultat démontre que la simulation de la compaction des précurseurs WAR et du frittage des crus obtenus pourrait expliquer la structuration des porosités observées expérimentalement dans les frittés et constitue une perspective intéressante à ce travail.



a) b) c)

Figure 190 - a) Représentation DEM du VER après pressage à 560 MPa et décharge, visualisation des microsphères initiales. Représentation binaire de la tranche du VER observée en a) (le blanc représente la matière), b) après pressage et c) après frittage.

Aussi, l'une des étapes clé du procédé WAR concerne la calcination des résines chargées. Des observations préliminaires prometteuses de l'étape de calcination ont été menées à l'ESRF à Grenoble en nano-tomographie in-situ (ligne ID16B). La possibilité de suivre in-situ, à haute température, et en 3D la calcination et les modifications microstructurales qui l'accompagnent est porteuse d'avancées intéressantes pour la compréhension et l'optimisation du procédé. Les premiers résultats obtenus (présentés Figure 191) montrent par exemple la création de porosité dans la microstructure au cours du traitement thermique.



a) b) c) d)

Figure 191 - Observations tomographiques de la microstructure interne de microsphères chargées en cérium au cours du traitement thermique. a) à 150°C, b) à 250°C, c) à 400°C et d) à 800°C.

À l'heure actuelle, les simulations discrètes autorisent la représentation de deux échelles de taille de structure (grains – agrégats) ou (agrégats – microsphères). Il est clair que la représentation de l'ensemble des entités (grains – agrégats – microsphères) amènerait un gain extrêmement intéressant en terme de capacité prédictive, de compréhension et donc d'optimisation du procédé depuis la compaction jusqu'au frittage. Cette démultiplication des possibilités des simulations discrètes passe par une parallélisation encore plus massive des codes et par une utilisation plus systématique des grands moyens de calcul.

Références bibliographiques

(Adachi *et al.* 1998) Adachi, G.; Imanaka, N. The binary rare earth oxides. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1479.

(Agnolin *et al.* 2007) Agnolin, I.; Roux, J. N. Internal states of model isotropic granular packings. I. Assembling process, geometry, and contact networks. *Phys. Rev. E* **2007**, *76*.

(Alvain 2001) Alvain, O. Caracterisation, modelisation et simulation numerique de la mise en forme de pieces par compression et frittage de poudres dures. *Thèse,* Institut Polytechnique de Grenoble, **2001**.

(ANDRA 2005) ANDRA Les recherches de l'Andra sur le stockage géologique des déchets radioactifs à haute activité et à vie longue : résultats et perspectives. *Collection Les Rapports*, **2005**.

(ANDRA 2015) ANDRA Inventaire national des matières et déchets radioactifs - les essentiels. **2015**.

(Andre *et al.* 2013) Andre, D.; Jebahi, M.; Iordanoff, I. *et al.* Using the discrete element method to simulate brittle fracture in the indentation of a silica glass with a blunt indenter. *Comput. Meth. Appl. Mech. Eng.* **2013**, *265*, 136.

(Arabaci *et al.* 2012) Arabaci, A.; Oksuzomer, M. F. Preparation and characterization of 10 mol% Gd doped CeO2 (GDC) electrolyte for SOFC applications. *Ceram. Int.* **2012**, *38*, 6509.

(Artini *et al.* 2012) Artini, C.; Costa, G. A.; Pani, M. *et al.* Structural characterization of the CeO2/Gd2O3 mixed system by synchrotron X-ray diffraction. *J. Solid State Chem.* **2012**, *190*, 24.

(Aydin *et al.* 1997) Aydin, I.; Briscoe, B. J.; Sanliturk, K. Y. Dimensional variation of die-pressed ceramic green compacts: Comparison of a finite element modelling with experiment. *J. Eur. Ceram. Soc.* **1997**, *17*, 1201.

(Balakrishnan *et al.* 2010) Balakrishnan, A.; Pizette, P.; Martin, C. L. *et al.* Effect of particle size in aggregated and agglomerated ceramic powders. *Acta Mater.* **2010**, *58*, 802.

(Belheine *et al.* 2009) Belheine, N.; Plasslard, J. P.; Donze, F. V. *et al.* Numerical simulation of drained triaxial test using 3D discrete element modeling. *Comput. Geotech.* **2009**, *36*, 320.

(Bewick *et al.* 2014) Bewick, R. P.; Kaiser, P. K.; Bawden, W. F. *et al.* DEM Simulation of Direct Shear: 1. Rupture Under Constant Normal Stress Boundary Conditions. *Rock Mech. Rock Eng.* **2014**, *47*, 1647.

(Bierwisch *et al.* 2009) Bierwisch, C.; Kraft, T.; Riedel, H. *et al.* Three-dimensional discrete element models for the granular statics and dynamics of powders in cavity filling. *J. Mech. Phys. Solids* **2009**, *57*, 10.

(Birraux *et al.* 2011) Birraux, C.; Kert, C. Les enjeux des métaux stratégiques: le cas des terres rares. *Rapport du Sénat n°782* **2011**.

(Bonnefoy 2001) Bonnefoy, B. Modélisation du comportement de poudres métalliques et céramiques en compression. *Thèse,* Institut Polytechnique de Grenoble, **2001**.

(Bouvard *et al.* 1996) Bouvard, D.; McMeeking, R. M. Deformation of interparticle necks by diffusion-controlled creep. *J. Am. Ceram. Soc.* **1996**, *79*, 666.

(Brewin *et al.* 2007) Brewin, P. R.; Coube, O.; Doremus, P. *et al.* Modelling of powder die compaction. *Springer*, **2007**.

(Brunauer *et al.* 1938) Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309.

(Caisso 2016) Caisso, M. Etude structurale de la synthèse de microsphères d'U1-xAmxO2 dédiées à la fabrication de couvertures chargées en américium (soutenance prévue le 28 octobre 2016). *Thèse,* Université de Montpellier, **2016**.

(Caisso *et al.* 2014) Caisso, M.; Lebreton, F.; Horlait, D. *et al.* Nanostructured gadolinium-doped ceria microsphere synthesis from ion exchange resin: Multi-scale in-situ studies of solid solution formation. *J. Solid State Chem.* **2014**, *218*, 155.

(CEA 2008) CEA Monographies DEN : Les combustibles nucléaires. *Editions du Moniteur*, **2008**.

(CEA 2012) CEA Tome 2 : Séparation - transmutation des éléments radioactifs à vie longue. **2012**.

(Cho *et al.* 2008) Cho, N.; Martin, C. D.; Sego, D. C. Development of a shear zone in brittle rock subjected to direct shear. *Int. J. Rock Mech. Min. Sci.* **2008**, *45*, 1335.

(Code_dp3D 2016) Code_dp3D http://simap.grenoble-inp.fr/gpm2/discrete-simulations-from-powder-densification-to-effective-properties-459429.kjsp?RH=SIMAP_GPM2. **2016**;

(Cotton 2006) Cotton, S. Lanthanide and actinide chemistry. *John Wiley & Sons*, **2006**.

(Cundall *et al.* 1979) Cundall, P. A.; Strack, O. D. L. Discrete numerical-model for granular assemblies. *Geotechnique* **1979**, *29*, 47.

(Darvell 1990) Darvell, B. W. Uniaxial compression tests and the validity of indirect tensile-strength. *J. Mater. Sci.* **1990**, *25*, 757.

(David 1986) David, F. Thermodynamic properties of lanthanide and actinide ions in aqueous-solution. *Journal of the Less-Common Metals* **1986**, *121*, 27.

(Delage *et al.* 2013) Delage, F.; Béjaoui, S.; Lemehov, S. *et al.* Investigation of pelletised and sphere-packed oxide fuels for minor actinide transmutation in sodium fast reactors within the FP-7 euopean project PELGRIMM, *12th Information Exchange Meeting on Actinide and Fission Product Partitioning and Transmutation*, Prague, Czech Republic, **2013**

(Delahaye *et al.* 2013a) Delahaye, T.; Lebreton, F.; Horlait, D. *et al.* Application of the UMACS process to highly dense U1-xAmxO2 +/-delta MABB fuel fabrication for the DIAMINO irradiation. *J. Nuc. Mat.* **2013a**, *432*, 305.

(Delahaye *et al.* 2013b) Delahaye, T.; Lebreton, F.; Prieur, D. *et al.* Procédé de préparation d'un combustible nucléaire dense à base d'au moins un actinide mineur. *Patent, WO 2013076083*, **2013b**.

(Delette *et al.* 2004) Delette, G.; Sornay, P.; Blancher, J. Finite element modelling of the pressing of nuclear oxide powders to predict the shape of LWR fuel pellets after die compaction and sintering. **2004**.

(Derjaguin *et al.* 1975) Derjaguin, B. V.; Muller, V. M.; Toporov, Y. P. Effect of contact deformations on the adhesion of particles. *Prog. Surf. Sci.* **1975**, *45*, 131.

(Doremus *et al.* 2001) Doremus, P.; Toussaint, F.; Alvain, O. In *Recent Developments in Computer Modeling of Powder Metallurgy Processes*; Zavaliangos, A., Laptev, A., Eds.; I O S Press: Amsterdam, 2001; Vol. 176, p 29.

(Duan *et al.* 2015) Duan, K.; Kwok, C. Y.; Tham, L. G. Micromechanical analysis of the failure process of brittle rock. *Int. J. Numer. Anal. Methods Geomech.* **2015**, *39*, 618.

(Fahad 1996) Fahad, M. K. Stresses and failure in the diametral compression test. *J. Mater. Sci.* **1996**, *31*, 3723.

(Ferreira *et al.* 2006) Ferreira, R. A. N.; Jordao, E. A model for the behavior of thorium uranium mixed oxide kernels in the pelletizing process. *J. Nuc. Mat.* **2006**, *350*, 271.

(Foo *et al.* 2004) Foo, Y. Y.; Sheng, Y.; Briscoe, B. J. An experimental and numerical study of the compaction of alumina agglomerates. *Int. J. Solids Struct.* **2004**, *41*, 5929.

(Fourcade 2002) Fourcade, J. Etude de la mise en forme par pressage uni-axial des poudres de combustible nucléaire. *Thèse,* Université de Montpellier II, **2002**.

(Ganguly *et al.* 1986) Ganguly, C.; Langen, H.; Zimmer, E. *et al.* Sol-Gel Microsphere Pelletization process for fabrication of high-density ThO2-2-percent UO2 fuel for advanced pressurized heavy-water reactors. *Nucl. Technol.* **1986**, *73*, 84.

(Golchert *et al.* 2004) Golchert, D.; Moreno, R.; Ghadiri, M. *et al.* Effect of granule morphology on breakage behaviour during compression. *Powder Tech.* **2004**, *143*, 84.

(Greenwood 1997) Greenwood, J. A. Adhesion of elastic spheres. *Proc. R. Soc. A-Math. Phys. Eng. Sci.* **1997**, *453*, 1277.

(Gronvold 1955) Gronvold, F. High-temperature x-ray study of uranium oxides in the UO2-U3O8 region. *Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry* **1955**, *1*, 357.

(Grover *et al.* 2004) Grover, V.; Tyagi, A. K. Phase relations, lattice thermal expansion in CeO2-Gd2O3 system, and stabilization of cubic gadolinia. *Mater. Res. Bull.* **2004**, *39*, 859.

(Guichard 2016) Guichard, C. Etude de la synthèse de microsphères d'oxydes et de leur aptitude à la compaction et au frittage (rapport de stage). **2016**.

(Haas *et al.* 1994) Haas, D.; Vandergheynst, A.; Vanvliet, J. *et al.* Mixed-oxide fuel fabrication technology and experience at the BELGONUCLEAIRE and CFCa plants and further developments for the MELOX plant. *Nucl. Technol.* **1994**, *106*, 60.

(Haas 1974) Haas, P. Loading a cation exchange resin with uranyl ions. *Patent, US3800023*, **1974**.

(Hale 1971) Hale, W. H. Thermal decomposition of neodymium-loaded cation exchange resin. *Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry* **1971**, *33*, 1227.

(Hao *et al.* 2005) Hao, L.; Lawrence, J.; Chian, K. S. Osteoblast cell adhesion on a laser modified zirconia based bioceramic. *J. Mater. Sci.-Mater. Med.* **2005**, *16*, 719.

(Harthong *et al.* 2009) Harthong, B.; Jerier, J. F.; Doremus, P. *et al.* Modeling of high-density compaction of granular materials by the Discrete Element Method. *Int. J. Solids Struct.* **2009**, *46*, 3357.

(Haussonne 2005) Haussonne, J.-M. Céramiques et verres : principes et techniques d'élaboration. *Presses Polytechniques et Universitaires Romandes*, **2005**; 16.

(Haynes *et al.* 1990) Haynes, W. M.; Bruno, T. J.; Lide, D. R. CRC Handbook of chemistry and physics 71st Edition. *CRC press*, **1990**.

(Helfferich 1962) Helfferich, F. G. Ion exchange. *McGraw-Hill Book Company, Inc.:* New York, **1962**.

(Henrich *et al.* 2007) Henrich, B.; Wonisch, A.; Kraft, T. *et al.* Simulations of the influence of rearrangement during sintering. *Acta Mater.* **2007**, *55*, 753.

(Hertz 1881) Hertz, H. On the contact of elastic solids. *J. reine angew. Math* **1881**, *92*, 156.

(Hiramatsu *et al.* 1966) Hiramatsu, Y.; Oka, Y. Determination of the tensile strength of rock by a compression test of an irregular test piece. *Int. J. Rock Mech. Min. Sci.* **1966**, *3*, 89.

(Hussein 1994) Hussein, G. A. M. Formation, characterization, and catalytic activity of gadolinium oxide – Infrared spectroscopic studies. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 9657.

(Hussein 1996) Hussein, G. A. M. Rare earth metal oxides: Formation, characterization and catalytic activity - Thermoanalytical and applied pyrolysis review. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1996**, *37*, 111.

(IAEA 2009) IAEA Nuclear Fuel Cycle Information System. *IAEA-TECDOC-1613*, **2009**.

(Jauffres *et al.* 2011) Jauffres, D.; Liu, X. X.; Martin, C. L. Fracture mechanics of porous ceramics using discrete element simulations. *11th International Conference on the Mechanical Behavior of Materials*, Milano (Italy), **2011**

(Jauffres *et al.* 2012a) Jauffres, D.; Martin, C. L.; Lichtner, A. *et al.* Simulation of the elastic properties of porous ceramics with realistic microstructure. *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* **2012a**, *20*.

(Jauffres *et al.* 2012b) Jauffres, D.; Martin, C. L.; Lichtner, A. *et al.* Simulation of the toughness of partially sintered ceramics with realistic microstructures. *Acta Mater.* **2012b**, *60*, 4685.

(Jean 1999) Jean, M. The non-smooth contact dynamics method. *Comput. Meth. Appl. Mech. Eng.* **1999**, *177*, 235.

(Jefferson *et al.* 2002) Jefferson, G.; Haritos, G. K.; McMeeking, R. M. The elastic response of a cohesive aggregate - a discrete element model with coupled particle interaction. *J. Mech. Phys. Solids* **2002**, *50*, 2539.

(Johnson *et al.* 1971) Johnson, K.; Kendall, K.; Roberts, A. Surface energy and the contact of elastic solids. *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, **1971**

(Kanchana *et al.* 2006) Kanchana, V.; Vaitheeswaran, G.; Svane, A. *et al.* First-principles study of elastic properties of CeO2, ThO2 and PoO2. *J. Phys.-Condes. Matter* **2006**, *18*, 9615.

(Kanij *et al.* 1974) Kanij, J.; Noothout, A.; Votocek, O. The KEMA U (VI)-process for the production of UO 2 microspheres. *IAEA-161*, **1974**.

(Khanal *et al.* 2005) Khanal, M.; Schubert, W.; Tomas, J. DEM simulation of diametrical compression test on particle compounds. *Granul. Matter* **2005**, *7*, 83.

(Kim *et al.* 2002) Kim, H. G.; Gillia, O.; Doremus, P. *et al.* Near net shape processing of a sintered alumina component: adjustment of pressing parameters through finite element simulation. *Int. J. Mech. Sci.* **2002**, *44*, 2523.

(Kong *et al.* 2000) Kong, C. M.; Lannutti, J. J. Localized densification during the compaction of alumina granules: The Stage I-II transition. *J. Am. Ceram. Soc.* **2000**, *83*, 685.

(Kumar *et al.* 2016) Kumar, R.; Rommel, S.; Jauffres, D. *et al.* Effect of packing characteristics on the discrete element simulation of elasticity and buckling. *Int. J. Mech. Sci.* **2016**, *110*, 14.

(Lawn 2004) Lawn, B. R. Fracture and deformation in brittle solids: A perspective on the issue of scale. *J. Mater. Res.* **2004**, *19*, 22.

(Le Bail 2005) Le Bail, A. Whole powder pattern decomposition methods and applications: A retrospection. *Powder Diffr.* **2005**, *20*, 316.

(Le Neindre 1991) Le Neindre, B. Constantes mécaniques. Coefficients d'élasticité. *Techniques de l'ingénieur. Constantes physico-chimiques* **1991**, *4*, K486. 1.

(Lebreton 2014) Lebreton, F. Synthèse et caractérisation d'oxydes mixtes d'uranium et d'américium. *Thèse,* Université de Limoges, **2014**.

(Lee *et al.* 2008) Lee, S. C.; Kim, K. T. Densification behavior of nanocrystalline titania powder under cold compaction. *Powder Tech.* **2008**, *186*, 99.

(Levesque *et al.* 1969) Levesque, D.; Verlet, L. Perturbation theory and equation of state for fluids. *Physical Review* **1969**, *182*, 307.

(Liu *et al.* 2010) Liu, X. X.; Martin, C. L.; Delette, G. *et al.* Elasticity and strength of partially sintered ceramics. *J. Mech. Phys. Solids* **2010**, *58*, 829.

(Loi 1991) Loi Loi n° 91-1381 du 30 décembre 1991 relative aux recherches sur la gestion des déchets radioactifs. **1991**.

(Loi 2006) Loi Loi n° 2006-739 du 28 juin 2006 de programme relative à la gestion durable des matières et déchets radioactifs. **2006**.

(Lowell *et al.* 2004) Lowell, S.; Shields, J. E.; Thomas, M. A. *et al.* Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density. *Springer Science & Business Media*, **2004**; 16.

(Maeda *et al.* 2009) Maeda, K.; Sasaki, S.; Kato, M. *et al.* Short-term irradiation behavior of minor actinide doped uranium plutonium mixed oxide fuels irradiated in an experimental fast reactor. *J. Nuc. Mat.* **2009**, *385*, 413.

(Martienssen *et al.* 2006) Martienssen, W.; Warlimont, H. Springer handbook of condensed matter and materials data. *Springer Science & Business Media*, **2006**.

(Martin 2003) Martin, C. L. Unloading of powder compacts and their resulting tensile strength. *Acta Mater.* **2003**, *51*, 4589.

(Martin 2004) Martin, C. L. Elasticity, fracture and yielding of cold compacted metal powders. *J. Mech. Phys. Solids* **2004**, *52*, 1691.

(Martin *et al.* 2008) Martin, C. L.; Bordia, R. K. Influence of adhesion and friction on the geometry of packings of spherical particles. *Phys. Rev. E* **2008**, *77*.

(Martin *et al.* 2009a) Martin, C. L.; Bordia, R. K. The effect of a substrate on the sintering of constrained films. *Acta Mater.* **2009a**, *57*, 549.

(Martin *et al.* 2004) Martin, C. L.; Bouvard, D. Isostatic compaction of bimodal powder mixtures and composites. *Int. J. Mech. Sci.* **2004**, *46*, 907.

(Martin *et al.* 2006a) Martin, C. L.; Bouvard, D.; Delette, G. Discrete element simulations of the compaction of aggregated ceramic powders. *J. Am. Ceram. Soc.* **2006a**, *89*, 3379.

(Martin *et al.* 2003) Martin, C. L.; Bouvard, D.; Shima, S. Study of particle rearrangement during powder compaction by the Discrete Element Method. *J. Mech. Phys. Solids* **2003**, *51*, 667.

(Martin *et al.* 2009b) Martin, C. L.; Camacho-Montes, H.; Olmos, L. *et al.* Evolution of Defects During Sintering: Discrete Element Simulations. *J. Am. Ceram. Soc.* **2009b**, *92*, 1435.

(Martin *et al.* 2006b) Martin, C. L.; Schneider, L. C. R.; Olmos, L. *et al.* Discrete element modeling of metallic powder sintering. *Scr. Mater.* **2006b**, *55*, 425.

(Mason 1968) Mason, G. Radial distribution functions from small packings of spheres. *Nature* **1968**, *217*, 733.

(Matthews *et al.* 1979) Matthews, R. B.; Hart, P. E. Hybrid pellets: an improved concept for fabrication of nuclear fuel. **1979**.

(Mehrotra *et al.* 2009) Mehrotra, A.; Chaudhuri, B.; Faqih, A. *et al.* A modeling approach for understanding effects of powder flow properties on tablet weight variability. *Powder Tech.* **2009**, *188*, 295.

(Mesarovic *et al.* 2000) Mesarovic, S. D.; Johnson, K. L. Adhesive contact of elastic-plastic spheres. *J. Mech. Phys. Solids* **2000**, *48*, 2009.

(Minervini *et al.* 1999) Minervini, L.; Zacate, M. O.; Grimes, R. W. Defect cluster formation in M2O3-doped CeO2. *Solid State Ion.* **1999**, *116*, 339.

(Mokhtari 2008) Mokhtari, H. Élaboration de précurseurs de combustibles ou cibles de transmutation mixtes d'actinides pour réacteurs de génération (IV) à partir de supports résines. *Thèse,* Université Paris XI Orsay, **2008**.

(Moreno-Atanasio *et al.* 2005) Moreno-Atanasio, R.; Antony, S. J.; Ghadiri, M. Analysis of flowability of cohesive powders using Distinct Element Method. *Powder Tech.* **2005**, *158*, 51.

(Nam *et al.* 2004) Nam, J.; Lannutti, J. J. Localized densification during the stage II-III transition: Compaction efficiency at high pressures. *J. Am. Ceram. Soc.* **2004**, *87*, 557.

(Nikolopoulos *et al.* 1994) Nikolopoulos, P.; Agathopoulos, S.; Tsoga, A. A method for the calculation of interfacial energies in Al2O3 and ZrO2/liquid-metal and liquid-alloy systems. *J. Mater. Sci.* **1994**, *29*, 4393.

(Notz *et al.* 1978) Notz, K. J.; Rainey, R. H.; Greene, C. W. *et al.* Method for loading resin beds. *Patent, US 4070438*, **1978**.

(OECD 2012) OECD Homogeneous versus Heterogeneous Recycling of Transuranics in Fast Nuclear Reactors. *NEA No. 7077*, **2012**.

(Olmos *et al.* 2009) Olmos, L.; Martin, C. L.; Bouvard, D. *et al.* Investigation of the Sintering of Heterogeneous Powder Systems by Synchrotron Microtomography and Discrete Element Simulation. *J. Am. Ceram. Soc.* **2009**, *92*, 1492.

(Picart *et al.* 2010) Picart, S.; Mokhtari, H.; Jobelin, I. Procede de preparation d'un combustible mixte comprenant de l'uranium et au moins un actinide et/ou lanthanide mettant en œuvre une resine echangeuse de cations. *Patent, WO 2010/034716*, **2010**.

(Picart *et al.* 2015) Picart, S.; Parant, P.; Caisso, M. *et al.* Porous metal oxide microspheres from ion exchange resin. *Eur. Phys. J. Spec. Top.* **2015**, *224*, 1675.

(Pillon *et al.* 2003) Pillon, S.; Somers, J.; Grandjean, S. *et al.* Aspects of fabrication of curium-based fuels and targets. *J. Nuc. Mat.* **2003**, *320*, 36.

(Pillon *et al.* 2010) Pillon, S.; Warin, D. Combustibles et cibles pour la transmutation de déchets radioactifs HAVL. *Techniques de l'ingénieur* **2010**.

(Pizette 2009) Pizette, P. Simulation de la compaction de poudres céramiques par la méthode des éléments discrets : Application à la mise en forme des combustibles nucléaires mixtes. *Thèse,* Institut Polytechnique de Grenoble, **2009**.

(Pizette *et al.* 2013) Pizette, P.; Martin, C. L.; Delette, G. *et al.* Green strength of binder-free ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2013**, *33*, 975.

(Pizette *et al.* 2007) Pizette, P.; Martin, C. L.; Delette, G. *et al.* Utilisation conjointe des méthodes des éléments discrets et des éléments finis pour modéliser la compaction de poudres céramiques uranifères agrégées. *18ème Congrès Français de Mécanique (Grenoble 2007)* **2007**.

(Pizette *et al.* 2010) Pizette, P.; Martin, C. L.; Delette, G. *et al.* Compaction of aggregated ceramic powders: From contact laws to fracture and yield surfaces. *Powder Tech.* **2010**, *198*, 240.

(Potyondy *et al.* 2004) Potyondy, D. O.; Cundall, P. A. A bonded-particle model for rock. *Int. J. Rock Mech. Min. Sci.* **2004**, *41*, 1329.

(Pouchon 2010) Pouchon, M.; Workshop, s. A. I., Ed. Lisbon, 2010.

(Prieur *et al.* 2011a) Prieur, D.; Jankowiak, A.; Delahaye, T. *et al.* Fabrication and characterisation of U0.85Am0.15O2-x discs for MARIOS irradiation program. *J. Nuc. Mat.* **2011a**, *414*, 503.

(Prieur *et al.* 2011b) Prieur, D.; Jankowiak, A.; Leorier, C. *et al.* Fabrication and characterization of minor actinides bearing fuels obtained by conventional powder metallurgy process. *Powder Tech.* **2011b**, *208*, 553.

(Prieur *et al.* 2011c) Prieur, D.; Jankowiak, A.; Roudil, D. *et al.* Self-irradiation effects in dense and tailored porosity U1-yAmyO2-x (y=0.10; 0.15) compounds. *J. Nuc. Mat.* **2011c**, *411*, 15.

(Prieur *et al.* 2011d) Prieur, D.; Martin, P. M.; Jankowiak, A. *et al.* Local Structure and Charge Distribution in Mixed Uranium-Americium Oxides: Effects of Oxygen Potential and Am Content. *Inorg. Chem.* **2011d**, *50*, 12437.

(Prunier *et al.* 1997) Prunier, C.; Boussard, F.; Koch, L. *et al.* Some specific aspects of homogeneous americium- and neptunium-based fuels transmutation through the outcomes of the SUPERFACT experiment in Phenix fast reactor. *Nucl. Technol.* **1997**, *119*, 141.

(Remy 2013) Remy, E. Etude de la synthèse de sphères d'oxyde d'actinides et/ou de lanthanides et de leur aptitude à la céramisation. *Thèse,* Université de Montpellier II, **2013**.

(Remy *et al.* 2014a) Remy, E.; Picart, S.; Delahaye, T. *et al.* Fabrication of uranium dioxide ceramic pellets with controlled porosity from oxide microspheres. *J. Nuc. Mat.* **2014a**, *448*, 80.

(Remy *et al.* 2014b) Remy, E.; Picart, S.; Delahaye, T. *et al.* Fabrication of uranium-americium mixed oxide pellet from microsphere precursors: Application of CRMP process. *J. Nuc. Mat.* **2014b**, *453*, 214.

(Remy *et al.* 2012) Remy, E.; Picart, S.; Grandjean, S. *et al.* Calcined resin microsphere pelletization (CRMP): A novel process for sintered metallic oxide pellets. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2012**, *32*, 3199.

(Robisson *et al.* 2008) Robisson, A.; Dauby, J.; Grandjean, S. *et al.* Microspheres Prepared by Internal Gelation– Understanding of HMTA and urea reactions. *ATALANTE*, Montpellier, France, **2008**

(Roussel 2015) Roussel, D. Optimisation d'architecture d'électrode poreuse pour pile à combustible à oxyde solide. *Thèse,* Université de Grenoble, **2015**.

(Royet *et al.* 2010) Royet, V.; Herlet, N.; Grandjean, S. *et al.* Fabrication de combustibles charges en AM : sélection de procèdes et axes de développement. *NT DTEC/2010/ DR 21*, **2010**.

(RTE 2015) RTE Bilan électrique 2015. **2015**.

(Sakai *et al.* 2004) Sakai, M.; Yamamoto, T.; Murazaki, M. *et al.* Effect of particulate behavior on criticality evaluation in agitating powder of nuclear fuel. *Powder Tech.* **2004**, *148*, 67.

(Salvatores 2005)Salvatores, M. Nuclear fuel cycle strategies including Partitioning and Transmutation. *Nucl. Eng. Des.* **2005**, *235*, 805.

(Salvatores *et al.* 2011) Salvatores, M.; Palmiotti, G. Radioactive waste partitioning and transmutation within advanced fuel cycles: Achievements and challenges. *Prog. Part. Nucl. Phys.* **2011**, *66*, 144.

(Schofield *et al.* 1968) Schofield, A.; Wroth, P. Critical state soil mechanics. **1968**.

(Schreinemachers *et al.* 2014) Schreinemachers, C.; Bukaemskiy, A. A.; Klinkenberg, M. *et al.* Characterization of uranium neodymium oxide microspheres synthesized by internal gelation. *Prog. Nucl. Energy* **2014**, *72*, 17.

(Seaborg 1993) Seaborg, G. T. Overview of the actinide and lanthanide (the f) elements. *Radiochim. Acta* **1993**, *61*, 115.

(Shannon 1976) Shannon, R. D. Revised effective ionic-radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, *32*, 751.

(Shipway *et al.* 1993) Shipway, P. H.; Hutchings, I. M. Attrition of brittle spheres by fracture under compression and impact loading *Powder Tech.* **1993**, *76*, 23.

(Sikong *et al.* 1990) Sikong, L.; Hashimoto, H.; Yashima, S. Breakage behavior of fine particles of brittle minerals and coals. *Powder Tech.* **1990**, *61*, 51.

(Skomurski *et al.* 2006) Skomurski, F. N.; Ewing, R. C.; Rohl, A. L. *et al.* Quantum mechanical vs. empirical potential modeling of uranium dioxide (UO2) surfaces: (111), (110), and (100). *Am. Miner.* **2006**, *91*, 1761.

(St-Cyr 2011) St-Cyr, B. Modélisation des matériaux granulaires cohésifs à particules non convexes : Application à la compaction des poudres d'UO_2. *Thèse,* Université Montpellier II, **2011**.

(Storakers *et al.* 1999) Storakers, B.; Fleck, N. A.; McMeeking, R. M. The visco-plastic compaction of composite powders. *J. Mech. Phys. Solids* **1999**, *47*, 785.

(Thornton 2000) Thornton, C. Numerical simulations of deviatoric shear deformation of granular media. *Geotechnique* **2000**, *50*, 43.

(Tianshu *et al.* 2002) Tianshu, Z.; Hing, P.; Huang, H. *et al.* Ionic conductivity in the CeO2–Gd2O3 system (0.05≤Gd/Ce≤0.4) prepared by oxalate coprecipitation. *Solid State Ion.* **2002**, *148*, 567.

(Tiegs *et al.* 1979a) Tiegs, S. M.; Haas, P. A. Improved fuel pellet fabrication using gel microspheres. *T. Am. Nuc. Soc.* **1979a**, *33*, 273.

(Tiegs *et al.* 1979b) Tiegs, S. M.; Haas, P. A.; Spence, R. D. Sphere-cal process: fabrication of fuel pellets from gel microspheres. ORNL/TM 6906, **1979b**.

(Timoshenko *et al.* 1970) Timoshenko, S. P.; Goodier, J. N. Theory of elasticity. *Hill Book Co., New York* **1970**.

(Torquato *et al.* 2000) Torquato, S.; Truskett, T. M.; Debenedetti, P. G. Is random close packing of spheres well defined? *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 2064.

(Toussaint 2001) Toussaint, F. Etude expérimentale et simulation numérique de la mise en forme par compression et frittage de poudres. *Thèse,* Institut National Polytechnique de Grenoble, **2001**.

(Vaidya *et al.* 1987) Vaidya, V. N.; Mukerjee, S. K.; Joshi, J. K. *et al.* A study of chemical-parameters of the internal gelation based sol-gel process for uranium-dioxide. *J. Nuc. Mat.* **1987**, *148*, 324.

(Verrall 1976) Verrall, R. J. A sphere compression test for measuring the mechanical properties of dental composite materials. *Journal of dentistry* **1976**, *4*, 11.

(Vespa *et al.* 2012) Vespa, M.; Rini, M.; Spino, J. *et al.* Fabrication and characterization of (U, Am)O2-x transmutation targets. *J. Nuc. Mat.* **2012**, *421*, 80.

(Walker *et al.* 1999) Walker, W. J.; Reed, J. S. Granule fracture during dry pressing. *Am. Ceram. Soc. Bull.* **1999**, *78*, 53.

(Weber *et al.* 1977) Weber, G. W.; Beatty, R. L.; Tennery, V. J. Processing and composition control of weak-acid resin-derived fuel microspheres. *Nucl. Technol.* **1977**, *35*, 217.

(Wigeland *et al.* 2006) Wigeland, R. A.; Bauer, T. H.; Fanning, T. H. *et al.* Separations and transmutation criteria to improve utilization of a geologic repository. *Nucl. Technol.* **2006**, *154*, 95.

(Wu *et al.* 2006) Wu, C. Y.; Cocks, A. C. F. Numerical and experimental investigations of the flow of powder into a confined space. *Mech. Mater.* **2006**, *38*, 304.

(Xu *et al.* 2010) Xu, Y.; Xu, C. H.; Zhou, Z. *et al.* 2D DEM simulation of particle mixing in rotating drum: A parametric study. *Particuology* **2010**, *8*, 141.

(Yanai *et al.* 1998) Yanai, K.; Hirai, M.; Ishikawa, T. *et al.* An analysis of density distribution in UO_2 green pellet by finite element method. *J. Nuc. Mat.* **1998**, *257*, 318.

(Zhu *et al.* 2008) Zhu, H. P.; Zhou, Z. Y.; Yang, R. Y. *et al.* Discrete particle simulation of particulate systems: A review of major applications and findings. *Chem. Eng. Sci.* **2008**, *63*, 5728.

(Zimmer *et al.* 1988) Zimmer, E.; Ganguly, C.; Borchardt, J. *et al.* SGMP - An advanced method for fabrication of UO2 and MOX fuel pellets. *J. Nuc. Mat.* **1988**, *152*, 169.