



HAL
open science

Etude de la mise en forme en forme des combustibles céramiques nucléaires par le procédé de coulage-gélification : application à l'oxyde de cérium et à des systèmes à base d'uranium

Séverin Chaigne

► To cite this version:

Séverin Chaigne. Etude de la mise en forme en forme des combustibles céramiques nucléaires par le procédé de coulage-gélification : application à l'oxyde de cérium et à des systèmes à base d'uranium. Matériaux. Université de Limoges, 2018. Français. NNT : 2018LIMO0083 . tel-02362583

HAL Id: tel-02362583

<https://theses.hal.science/tel-02362583>

Submitted on 14 Nov 2019

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.

Université de Limoges

ED 609 - Sciences et Ingénierie des Matériaux, Mécanique, Énergétique (SIMME)

Laboratoire Institut de Recherche sur les Céramiques

Thèse pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Limoges

Discipline / Spécialité : Matériaux céramiques et traitements de surface

Présentée et soutenue par

Séverin CHAIGNE

Le 13 novembre 2018

Etude de la mise en forme des combustibles céramiques nucléaires par le procédé de coulage-gélification. Application à l'oxyde de cérium et à des systèmes à base d'uranium

Thèse dirigée par **Alexandre MAÎTRE**

Co-encadrants : **Rémy BOULESTEIX et Bénédicte ARAB-CHAPELET**

JURY :

Rapporteurs :

Mme Graziella GOGLIO, Professeur, ICMCB, Bordeaux

M. Philippe TAILHADES, Directeur de Recherche CNRS, CIRIMAT, Toulouse

Examineurs :

M. Jérôme CHEVALIER, Professeur, INSA, Lyon

Mme Bénédicte ARAB-CHAPELET, Ingénieure de recherche, CEA Marcoule, Bagnols-sur-Cèze

M. Thibaud DELAHAYE, Ingénieur de recherche, CEA Marcoule, Bagnols-sur-Cèze

M. Rémy BOULESTEIX, Maître de Conférences, IRCER, Université de Limoges

M. Alexandre MAÎTRE, Professeur, IRCER, Université de Limoges



Université de Limoges

ED 609 - Sciences et Ingénierie des Matériaux, Mécanique, Énergétique (SIMME)

Laboratoire Institut de Recherche sur les Céramiques

Thèse pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Limoges

Discipline / Spécialité : Matériaux céramiques et traitements de surface

Présentée et soutenue par

Séverin CHAIGNE

Le 13 novembre 2018

Etude de la mise en forme des combustibles céramiques nucléaires par le procédé de coulage-gélification. Application à l'oxyde de cérium et à des systèmes à base d'uranium

Thèse dirigée par **Alexandre MAÎTRE**

Co-encadrants : **Rémy BOULESTEIX et Bénédicte ARAB-CHAPELET**

JURY :

Rapporteurs :

Mme Graziella GOGLIO, Professeur, ICMCB, Bordeaux

M. Philippe TAILHADES, Directeur de Recherche CNRS, CIRIMAT, Toulouse

Examineurs :

M. Jérôme CHEVALIER, Professeur, INSA, Lyon

Mme Bénédicte ARAB-CHAPELET, Ingénieure de recherche, CEA Marcoule, Bagnols-sur-Cèze

M. Thibaud DELAHAYE, Ingénieur de recherche, CEA Marcoule, Bagnols-sur-Cèze

M. Rémy BOULESTEIX, Maître de Conférences, IRCER, Université de Limoges

M. Alexandre MAÎTRE, Professeur, IRCER, Université de Limoges



REMERCIEMENTS

Cette thèse a été réalisée au sein du laboratoire IRCER (Institut de Recherche sur les Céramiques) de Limoges et au CEA Marcoule (DMRC/SFMA/LPCA). Je remercie ainsi Thierry Chartier et Philippe Thomas, directeurs successifs du laboratoire IRCER, ainsi que Thibaud Delahaye et Laurent Venault, chefs successifs du LPCA pour m'avoir accueilli et permis d'y réaliser ma thèse dans les meilleures conditions. Par ailleurs, je tiens à remercier l'ANR ASTUTE et le CEA Marcoule pour le financement de ce travail.

J'adresse toute ma gratitude à Graziella Goglio et Philippe Tailhades pour avoir accepté d'être rapporteurs de ma thèse et de s'être déplacés lors de la soutenance de thèse ayant eu lieu à Limoges. De même, je remercie Jérôme Chevalier pour avoir accepté de présider cette soutenance de thèse.

J'exprime toute ma reconnaissance à mon directeur de thèse Alexandre Maître, professeur à l'université de Limoges, d'avoir accepté de diriger cette thèse, pour son suivi, ses conseils et de m'avoir convaincu de terminer et mener à bien ce travail.

Je remercie chaleureusement Rémy Boulesteix ainsi que Bénédicte Arab-Chapelet d'avoir assurés le co-encadrement à Limoges et au CEA Marcoule respectivement. Tout d'abord, un grand merci à Rémy d'avoir pu se focaliser sur une thématique différente des thèses qu'il a pu encadrer jusqu'à aujourd'hui et d'avoir toujours pu me conseiller de la meilleure manière possible et d'avoir toujours pu être disponible et réceptif à mes idées et propositions. C'est avec une immense joie que j'ai partagé ce travail avec Rémy. Enfin, Béné, je ne saurai dire tout comme Rémy tout ce que vous m'avez apporté. Béné m'a permis de m'intégrer le plus parfaitement possible à l'environnement du CEA et je l'en suis extrêmement reconnaissant. Je tiens à souligner sa disponibilité à chacune de mes missions dans le sud malgré un emploi du temps souvent très chargé, surtout depuis sa nomination en tant que chef de laboratoire d'un autre service. Toutefois elle a continué à suivre de très près ce travail malgré une thématique totalement nouvelle pour elle. Je finirai donc tout simplement par vous remercier à nouveau tous les deux.

Je remercie également Thibaud Delahaye, initialement chef du laboratoire LPCA (ex-LCAR) pour son dynamisme, nos échanges et ses conseils qui ont permis une transition entre les travaux à Limoges et au CEA Marcoule ainsi que pour sa présence lors de la soutenance.

J'adresse mes remerciements aux laboratoires CEMHTI et ARRONAX pour m'avoir permis de mener des essais de radiolyse dans leurs cyclotrons ainsi qu'à Laurent Venault d'avoir pu encadrer ces travaux. Je remercie également Jackie Vermeulen pour sa gentillesse et sa bonne humeur lors de ces missions éprouvantes à Orléans et à Nantes.

J'adresse toute ma gratitude à Jackie Vermeulen, Mireille Guigue, Julie Hennuyer, Virginie Brethenoux, techniciennes au L18 et L15, et Eléonore Welcomme, ingénieure, d'avoir pu assurer la



transition de mes travaux en milieu nucléaire. Je les remercie de m'avoir formé, d'avoir mené les analyses des poudres et assuré la GMN et pour la gentillesse dont elles ont fait preuve lors de chacune de mes venues.

J'exprime un grand remerciement également à Aurélie Gauthé, ingénieure du LPCA, d'avoir assurée le babysitting pour mes essais sans qui je n'aurais probablement pu mener à terme ces travaux.

Enfin, je tiens à plus particulièrement remercier tous agents CEA, les stagiaires et doctorants que j'ai pu côtoyer au CEA Marcoule et à leur intégration. Merci donc à Gaël, Lénaïc, Vincent, Julia, Martin, Paul, Nicolas, Blaise, Arnaud, Lucas, Flavien et Emeline.

Je remercie maintenant tout le personnel du laboratoire IRCER qui m'a aidé durant ces trois années de thèse et qui m'ont apporté leur soutien. Merci donc au service microscopie (Pierre Carles, Ariane Meguekam, Eloïse Hivernaud, Yann Launay, Patrice Duport), à Romain Lucas (rhéologie et chimie des polymères), à Richard Mayet (DRX), à Anne Aimable (acoustophorométrie), à Etienne Laborde, à Marion Vandenhende (responsable des fours), à Emeline Renaudie (responsable petit matériel et commande produits chimiques), Solange Degot et Marina Soustre (responsables analyses thermiques et caractérisations des poudres) ainsi qu'à l'atelier mécanique (Nicolas Lory).

J'adresse tous mes remerciements aux doctorants, post-doctorants, stagiaires et autres ingénieurs très nombreux de ce laboratoire que j'ai été obligé de côtoyer tous les jours et d'avoir supporté ma lourdeur et mon humour. Merci donc à Tatiana, Mathias, Adrian, Gaëlle, Maxime, Tiphaine, Rémy, Inaki, Benjamin (Babz), Baptiste, Hatim, Vincent, Jérémy, Camille, Cassandre(a), Léna, Mariana x2, Lucas, Fabien, Florian, Loïck, Mathias et Daniel.

Bien évidemment, il est obligatoire de remercier la NFL composée de Adrien « Dridri », Maxime « le monégasque », Thibault « la pomme » et Clémentine « Clem » sans qui rien de tout cela n'aurait vu le jour.

Je remercie enfin tous mes amis feytiacois (Mika, Nico, Jordy, Patey, Stevou, Sim's, Mario, Titi), mon club de football de la JSLafarge (JSLa« ch »arge), Kylan, François, Dylan et Cyril.

Finalement, je tiens à remercier le plus sincèrement mes parents, ma sœur Maud (relecture et correction du manuscrit), les Léonard ainsi que toute ma famille et la belle-famille pour leur soutien et leur très grande aide durant les moments difficiles de ce travail.

Je terminerai enfin en te remerciant tendrement, Marion, pour ton soutien et tes encouragements depuis de nombreuses années.



Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I. Synthèse bibliographique.....	5
I. Introduction.....	6
II. Contexte industriel de l'étude	6
II.1. Les réacteurs actuels (Gen II-III).....	6
II.1.1. Réacteur à eau pressurisée (REP)	6
II.1.2. REP utilisant des combustibles de type MOx.....	6
II.1.3. European Pressurized Reactor (EPR – Gen III).....	7
II.2. Les combustibles actuels	8
II.2.1. Le combustible à base d'oxyde d'uranium ou UOX	8
II.2.1.1. Procédé de fabrication du combustible UOX.....	8
II.2.1.2. Spécifications.....	9
II.2.1.3. Evolution du combustible sous irradiation.....	10
II.2.2. Le combustible MOx	13
II.2.2.1. Procédés de fabrication du combustible MOx.....	13
II.2.2.2. Spécifications.....	15
II.2.2.3. Evolution du combustible sous irradiation.....	16
II.3. Procédé actuel de traitement-recyclage des combustibles usés	17
III. Transition des systèmes nucléaires de Gen(III) vers Gen(IV)	18
III.1. Le RNR-Na de type Gen(IV)	19
III.2. Les combustibles du futur	21
III.2.1. Spécifications	21
III.2.2. Procédés de fabrication.....	21
III.2.3. Evolution du combustible sous irradiation	22
III.3. Procédés avancés Gen(IV) de synthèse des poudres d'oxyde dans le traitement- recyclage des combustibles nucléaires usés	24
III.3.1. Les procédés de synthèse retenus	24

III.3.2. Etudes préliminaires sur les analogues non radioactifs des actinides.....	25
<i>III.3.2.1. Similitudes lanthanides/actinides</i>	25
<i>III.3.2.2. L'oxyde de cérium : CeO₂</i>	28
III.3.3. Les voies de synthèse appliquées aux simulants	29
<i>III.3.3.1. Voie oxalique</i>	29
<i>III.3.3.2. Voie NPG</i>	30
III.3.4. Transposition aux oxydes d'actinides.....	31
IV. Développement d'un nouveau procédé de mise en forme des combustibles nucléaires	32
IV.1. Problématiques actuelles.....	32
IV.2. Rappels sur les procédés d'élaboration usuels des céramiques.....	33
IV.2.1. Les procédés de mise en forme des céramiques massives	34
<i>IV.2.1.1. La voie solide</i>	34
<i>IV.2.1.2. La voie plastique</i>	35
<i>IV.2.1.3. La voie liquide</i>	37
IV.2.2. Intérêts de la voie liquide de mise en forme.....	40
IV.2.3. Le procédé de coulage gélification.....	41
<i>IV.2.3.1. Principe</i>	41
<i>IV.2.3.2. Formulations et applications du coulage-gélification</i>	42
IV.3. Conclusion et démarche scientifique	47
Chapitre II. Liens entre la morphologie des poudres et le comportement à la mise en forme et au frittage de céramiques de CeO₂	49
I. Introduction.....	50
II. Caractérisations physico-chimiques des poudres de CeO₂	50
II.1. Présentation des lots de poudre de CeO₂	50
II.1.1. Poudre de CeO ₂ commerciale « Opaline ».....	51
II.1.2. Poudre de CeO ₂ synthétisée par voie oxalique.....	52
II.2. Résultats des caractérisations des poudres de CeO₂.....	56

II.2.1. Analyses chimiques	56
II.2.2. Analyses structurales	57
II.2.3. Analyses microstructurales	59
II.2.4. Bilan.....	63
III. Comportement à la mise en forme et au frittage des différents lots de poudres de CeO₂.....	64
III.1. Mise en forme par pressage uniaxial et caractérisations.....	64
III.2. Premier bilan sur le comportement à la mise en forme.....	70
III.3. Frittage naturel des céramiques de CeO₂	70
III.3.1. Préambule sur le frittage.....	70
III.3.2. Etude dilatométrique anisotherme	72
III.3.3. Etude de la densification et du grossissement granulaire	74
III.3.4. Trajectoires de frittage et comparaison de l'aptitude au frittage	79
IV. Conclusion	82
Chapitre III. Elaboration de céramiques de CeO₂ par coulage-gélification.....	85
I. Introduction.....	86
II. Formulation des suspensions	86
II.1. Charge de surface des oxydes dans l'eau.....	86
II.1.1. Origine	86
II.1.2. La théorie DLVO.....	87
II.2. Méthodes de caractérisation des suspensions.....	89
II.2.1. Mesures de viscosité.....	89
II.2.2. Mesures du potentiel zêta par acoustophorométrie.....	90
III. Coulage-gélification de suspensions de poudre de CeO₂ commerciale « Opaline »	91
III.1. Elaboration de suspensions stables concentrées de CeO₂.....	91
III.1.1. Analyses rhéologiques.....	91
<i>III.1.1.1. Etude du Darvan 821A</i>	<i>93</i>

III.1.1.2. Etude du Dolapix CE64.....	95
III.1.1.3. Etude du Synthron B03.....	96
III.1.2. Analyses du potentiel zêta.....	97
III.1.2.1. Influence du dispersant.....	97
III.1.2.2. Influence des agents gélifiants.....	99
III.2. Elaboration de compacts granulaires de CeO₂ par gélification des suspensions	102
III.2.1. Etude du phénomène de gélification	102
III.2.1.1. Suivi de la gélification de solutions organiques.....	102
III.2.1.2. Influence de la poudre de CeO ₂ sur les cinétiques de gélification.....	106
III.2.1.3. Bilan des résultats du suivi de la gélification.....	110
III.2.2. Mise en forme par coulage-gélification.....	110
III.2.2.1. Protocole opératoire	110
III.2.2.2. Choix de la fraction volumique de poudre	112
III.2.2.3. Déliantage des crus obtenus par gélification de suspensions de CeO ₂	113
III.3. Etude du comportement à haute température des compacts granulaires après	116
déliantage	116
III.3.1. Influence du procédé de mise en forme sur les microstructures à cru.....	116
III.3.2. Etude du comportement au frittage	118
III.3.3. Elaboration de céramiques de CeO ₂ de forme complexe.....	124
IV. Conclusion	125
Chapitre IV. Elaboration de céramiques annulaires à base	127
d'uranium et de cérium par coulage-gélification	127
I. Cahier des charges de fabrication de combustibles Gen(IV)	128
II. Etude de la radiolyse de solutions organiques, suspensions céramiques	129
et gels issus de la formulation 1.....	129
II.1. Préambule sur la radiolyse et principe des manipulations	129
II.2. Essais d'irradiation et analyses des gaz émis	132
II.2.1. Irradiation interne	132
II.2.2. Irradiation externe.....	133

III. Adaptation du procédé de coulage-gélification aux poudres nucléaires de synthèse	136
III.1. Etudes préliminaires sur la poudre de CeO₂ synthétisée par précipitation oxalique	136
III.1.1. Modifications des caractéristiques de la poudre	136
III.1.2. Modifications du procédé de mise en forme	139
III.1.3. Elaborations de céramiques annulaires de CeO ₂ ex-oxalate et étude de l'aptitude au frittage	142
III.2. Transposition à une poudre d'oxyde mixte (U,Ce)O₂ synthétisée par coprécipitation oxalique	146
III.2.1. Synthèse et caractérisations de la poudre (U,Ce)O ₂	146
III.2.2. Elaborations de céramiques annulaires à partir de la poudre (U,Ce)O ₂ par coulage-gélification	148
IV. Conclusion sur la transposition à une poudre (U,Ce)O₂.....	151
Conclusion générale et perspectives	155
Références bibliographiques.....	161
Annexes	171



Introduction générale



Actuellement, le parc électronucléaire français est composé de Réacteurs à Eau Pressurisée (REP) qui utilisent comme combustible céramique l'oxyde d'uranium UO_2 ou un mélange d'oxydes d'uranium et de plutonium de formule générique $(U,Pu)O_2$, dénommé MOx et provenant de l'anglais *Mixed Oxides*. Dans un réacteur nucléaire, le combustible, sous forme de pastilles cylindriques, est le siège de réactions de fission des atomes lourds (U et Pu). Plus précisément, le cycle du combustible est composé d'une phase dite « amont » allant de l'extraction du minerai à la fabrication du combustible et à l'irradiation en réacteur et d'une phase dite « aval » allant de l'entreposage en piscine de refroidissement à la gestion ultérieure du combustible usé. Dans le cas d'un cycle ouvert, le combustible usé est stocké directement après l'entreposage. Alors que pour un cycle fermé, le combustible usé est retraité (recyclé) afin d'exploiter son fort potentiel énergétique (choix industriel de la France notamment). Dans le second cas, l'opération de traitement-recyclage a pour but de séparer les constituants du combustible nucléaire irradié afin de récupérer les matières valorisables que sont U et Pu et de stocker les déchets radioactifs tels que les actinides mineurs et les produits de fission. Mis en œuvre dans les usines de La Hague par ORANO (ex-AREVA), le procédé PUREX (Plutonium Uranium Refining by EXtraction) permet de valoriser le plutonium suite à des étapes d'extraction liquide-liquide. Ce procédé permet d'aboutir au combustible MOx utilisé dans un tiers des centrales nucléaires du parc français. Dans le procédé actuel, l'uranium et le plutonium sont convertis séparément.

Afin d'améliorer la sûreté nucléaire, d'économiser les ressources, de réduire la quantité de déchets nucléaires et de limiter les risques de prolifération (e.g. détournement de matières à des fins malveillantes), la France s'est engagée à faire évoluer les performances des réacteurs et le cycle du combustible actuels. C'est sur la base de ce constat que le concept de réacteur de Génération IV est né. Les réacteurs envisagés sont des réacteurs à neutrons rapides refroidis au sodium (RNR-Na) capables théoriquement de valoriser tous les actinides dans un cycle fermé. Dans ce cadre, une des principales priorités concerne le développement d'un procédé de retraitement-recyclage des combustibles nucléaires usés pour ces réacteurs du futur qui permettrait une co-gestion de l'uranium et du plutonium. Dans ce contexte, de nouveaux procédés de conversion des actinides et de fabrication des combustibles sont à l'étude pour répondre aux exigences des systèmes nucléaires du futur.

Dans ce contexte, cette thèse rentre dans le cadre d'un projet ANR dénommé ASTUTE (*Alternative Syntheses for innovaTive nUclear fabricaTion routEs*) faisant intervenir plusieurs partenaires dévolus à une tâche. L'objectif du projet est de développer des voies alternatives de synthèse de poudre d'oxyde mixte d'actinides et une nouvelle voie de fabrication des futurs combustibles de génération IV. L'UCCS de Lille s'occupe de la partie synthèse de poudres précurseurs à base de lanthanides (analogues) et d'actinides. L'école des mines ARMINES-SPIN de Saint-Etienne s'est focalisée sur la conversion thermique de ces poudres en oxydes. Le Laboratoire IRCER de Limoges s'est quant à lui concentré sur les étapes de mise en forme et de frittage de ces poudres. Le CEA Marcoule a permis la transposition de tous les essais aux actinides.

L'objectif de cette thèse est d'évaluer la faisabilité d'un nouveau procédé de mise en forme appliqué aux combustibles nucléaires (oxydes d'actinides). Le travail à mener concerne l'ensemble des étapes du procédé, depuis la sélection et la mise en œuvre des poudres jusqu'à la pièce finale. La stratégie adoptée pour cette étude a été divisée en trois temps : (1) l'étude de la mise en forme par un procédé conventionnel (pressage) de poudres modèles de substitution (CeO_2) synthétisées par le CEA Marcoule, (2) l'étude d'un nouveau procédé de mise en forme (coulage-gélification) sur des poudres commerciales de CeO_2 et (3) la transposition du procédé de coulage-gélification aux poudres modèles (CeO_2) et (U,CeO_2) synthétisées par le CEA Marcoule. Le présent manuscrit est ainsi divisé en quatre chapitres.

Le premier chapitre définit le contexte industriel de l'étude et notamment décrit les réacteurs nucléaires actuellement en service ainsi que les procédés de fabrication et les caractéristiques des combustibles actuels. La transition entre la génération actuelle de réacteurs et la génération IV est ensuite présentée avec notamment un focus sur le nouveau cahier des charges des futurs combustibles. Une dernière partie est consacrée au choix et à la description d'un procédé de mise en forme innovant dans le domaine d'application nucléaire.

Le deuxième chapitre met en exergue l'importance des caractéristiques morphologiques de poudres céramiques de CeO_2 sur le comportement à la mise en forme et au frittage. Des poudres d'origines différentes ont été finement caractérisées avant d'être mises en forme par pressage uniaxial. Les compacts granulaires ont ensuite été traités thermiquement par frittage naturel. Ce chapitre a mis en lumière les corrélations étroites entre la morphologie des poudres et l'évolution de la microstructure des pièces lors des étapes de mise en forme et de frittage.

Le troisième chapitre aborde la mise en forme de céramiques de CeO_2 par coulage-gélification et se focalise notamment sur l'étape de formulations des suspensions. En effet, celle-ci conditionne en grande partie la microstructure du compact granulaire en favorisant plus ou moins le réarrangement des particules de poudre. Une attention particulière a été portée dans un premier temps sur la stabilité des suspensions aqueuses de cérine et sur l'influence de l'incorporation de composés gélifiants. Dans un deuxième temps, une étude expérimentale et une modélisation analytique des cinétiques de gélification a été menée. Enfin, une étude du comportement au frittage a été effectuée ce qui a permis notamment de mettre en évidence l'influence du procédé de mise en forme (par coulage ou par pressage) sur l'évolution de la microstructure des compacts granulaires.

Pour finir, le dernier chapitre présente la transposition du procédé de mise en forme par coulage-gélification à un système à base d'oxyde d'uranium. Dans un premier temps, une étude de résistance à la radiolyse des additifs organiques utilisés dans la formulation des suspensions (dispersant, gélifiant, etc.) a été menée à l'aide d'essais sur deux cyclotrons (CEMHTI et ARRONAX). Ces essais ont permis par ailleurs de mettre en évidence l'influence d'un rayonnement de type gamma sur la gélification des suspensions. Dans un second temps, le procédé de coulage-gélification a été adapté afin de pouvoir utiliser de nouvelles poudres à base de UO_2 mais aussi de fabriquer des pastilles de forme annulaire.



Chapitre I. Synthèse bibliographique



I. Introduction

Cette synthèse bibliographique est divisée en trois parties. La première va s'attacher à présenter le contexte nucléaire de l'étude, à savoir les réacteurs nucléaires actuels (Gen II et III), les procédés de fabrication des combustibles à base d'uranium avec ou sans plutonium ainsi que le procédé de retraitement-recyclage mis en œuvre. La seconde partie va s'intéresser à la transition entre les Générations II-III et IV des réacteurs nucléaires et à l'ensemble des ajustements à effectuer en fonction des spécifications de leurs futurs combustibles (*i.e.* teneur en plutonium, géométrie, résistance à l'irradiation). Un paragraphe dédié aux nouvelles voies de retraitement-recyclage des combustibles usés mettra en lumière les contraintes de ces nouveaux matériaux et les difficultés liées à la synthèse de poudre à morphologie contrôlée. La troisième et dernière partie se focalisera sur les voies de mise en forme usuelles des céramiques de type oxyde et sur le choix d'un procédé innovant, en rupture dans le domaine d'application nucléaire, pour élaborer les futurs combustibles en fonction du cahier des charges et des contraintes de manipulation dans cet environnement.

II. Contexte industriel de l'étude

II.1. Les réacteurs actuels (Gen II-III)

II.1.1. Réacteur à eau pressurisée (REP)

Actuellement, le parc nucléaire français est constitué de 58 réacteurs à eau pressurisée répartis dans 19 centrales (2^{ème} génération des réacteurs). L'énergie nucléaire, produite par l'ensemble des réacteurs, représente la majorité de la production d'électricité en France (>75%). Les combustibles utilisés pour alimenter les réacteurs REP sont à base d'oxyde d'uranium UO_2 . Dans le cas des REP français, le combustible est enrichi en isotope fissile ^{235}U à hauteur de 3% à 5% massique. Un isotope est fissile s'il peut subir une fission nucléaire sous l'effet d'un bombardement neutronique (0,025 eV). Dans le réacteur, les pastilles cylindriques d' UO_2 enrichies sont empilées dans des gaines, correspondant à de longs tubes d'une hauteur de plusieurs mètres. Ces gaines sont réalisées en alliage à base de zirconium (zircaloy). Chaque gaine scellée (*i.e.* crayon combustible) est maintenue dans une structure métallique afin de constituer un assemblage. Il est possible de placer jusqu'à 200 assemblages comprenant 264 crayons dans le cœur du réacteur. Le temps de séjour moyen du combustible est de trois ans au sein du cœur. Il est ensuite traité et recyclé dans les usines de La Hague.

II.1.2. REP utilisant des combustibles de type MOx

Le fonctionnement de ce réacteur est identique au REP classique mais seule la nature du combustible au cœur du réacteur change. Le terme « MOx » signifie l'utilisation du combustible mixte

(U,Pu)O₂. Il correspond à un mélange d'uranium appauvri et de plutonium à hauteur de 5% à 10% massique issu de traitement recyclage du combustible usé [1]. Actuellement, seulement 21 réacteurs sur 58, ayant une puissance inférieure ou égale à 900 MegaWatts (MW), utilisent ce type de matériau pour des raisons de sûreté et de sécurité.

II.1.3. European Pressurized Reactor (EPR – Gen III)

Le réacteur pressurisé européen (EPR en anglais, nommé *Evolutionary Power Reactor* aux Etats-Unis) fait partie de la Génération III des réacteurs nucléaires (2000-2040). Néanmoins, cette nouvelle génération fonctionne également à partir d'un système à eau pressurisée. Il n'y a que très peu de différences de fonctionnement entre ces les générations II et III de réacteurs. La conception de l'EPR est basée sur le fort retour d'expérience des générateurs REP et sur les leçons tirées des incidents ayant eu lieu à TMI (Three Mile Island) en 1979 et à Tchernobyl en 1986. Les objectifs relatifs au développement de ce type de réacteur sont les suivants :

- Amélioration de la sûreté nucléaire, notamment le risque de fusion du cœur du réacteur avec un récupérateur du magma formé appelé corium (très radioactif, $T > 3000^{\circ}\text{C}$),
- Minimisation des doses perçues par le personnel et l'environnement,
- Diminution des déchets nucléaires.

Globalement, les performances du réacteur nucléaire ont été améliorées (*e.g.* diminution de la chaleur émise, puissance accrue, matériaux plus performants) et le cœur peut théoriquement accueillir 100% de combustibles MOx. Actuellement, quatre réacteurs EPR sont en construction : un en France (Flamanville 3) dont le chantier est présenté sur la Figure I-1, un en Finlande (Olkiluoto 3) et deux en Chine (Taishan 1&2). A ce jour, deux autres réacteurs EPR sont prévues en Grande-Bretagne (Hinkley Point).



Figure I-1 : Chantier du réacteur EPR de Flamanville 3.

II.2. Les combustibles actuels

II.2.1. Le combustible à base d'oxyde d'uranium ou UOX

II.2.1.1. Procédé de fabrication du combustible UOX

Les combustibles UOX, sous forme de pastilles, sont obtenus par une succession d'étapes allant de la préparation de la poudre jusqu'à la rectification du produit final [2]. Le procédé de fabrication est détaillé sur la Figure I-2. Afin d'élaborer le combustible nucléaire, il est d'abord nécessaire de transformer l'espèce UF_6 enrichie gazeuse de départ en poudre d' UO_2 : c'est l'étape de conversion. Il existe plusieurs procédés de conversion utilisant une voie sèche ou humide. La voie sèche consiste à hydrolyser l'hexafluorure d'uranium entre 250 et 300°C par de la vapeur d'eau afin de former une poudre de fluorure d'uranyle (UO_2F_2) et de l'acide fluorhydrique gazeux (HF). Le composé pulvérulent est ensuite réduit dans un four rotatif (de 700°C à 800°C) sous une atmosphère hydrogénée afin de produire la poudre de dioxyde d'uranium (UO_2) [3]. Parmi les voies humides, il existe principalement deux procédés : ADU (Ammonium DiUranate) et AUC (Ammonium Uranyl Carbonate) [4]. Dans la voie ADU, le fluorure d'uranyle est dissout dans l'acide nitrique pour former un nitrate d'uranium. Puis, ce dernier va réagir avec l'ammoniaque (NH_4OH) et précipiter sous la forme de diuranate d'ammonium : $(NH_4)_2U_2O_7$. Une réaction de décomposition à haute température est opérée afin de former du trioxyde d'uranium (UO_3) puis une réaction de réduction sous dihydrogène est réalisée à 700°C-800°C pour former le dioxyde d'uranium. Concernant la voie AUC, le gaz UF_6 va réagir avec de l'eau, du dioxyde de carbone et de l'ammoniac (NH_3) pour former un carbonate mixte d'ammonium et d'uranyle : $(NH_4)_4UO_2(CO_3)_3$. Le dioxyde d'uranium est obtenu par un traitement de calcination-réduction sous azote hydrogénée à 500°C-600°C. La poudre, issue de l'une ou l'autre de ces voies, est ensuite mélangée avec une proportion définie de poudre U_3O_8 afin de contrôler la porosité fermée du combustible final. C'est cette porosité qui permet d'accommoder les déformations en cours d'irradiation.

Afin d'améliorer la coulabilité de la poudre et de faciliter le pastillage, le mélange pulvérulent (particules élémentaires de quelques micromètres) va en premier lieu subir une première étape de pressage appelée pré-compactage. La poudre initiale pré-compactée est tamisée afin de former des granules grossiers (de diamètre moyen voisin de 500 micromètres). Un lubrifiant sec de type stéarate de zinc est ajouté afin d'améliorer le comportement au pressage et de diminuer le gradient de densité des crus. L'étape suivante est le pressage uniaxial des granules pour produire des pastilles crues ayant une densité relative d'environ 60% de la densité théorique de l' UO_2 (10,97) [5]. Ces pastilles sont ensuite traitées dans un four sous atmosphère réductrice (atmosphère hydrogénée) à 1700°C pendant 4h. A l'issue de cette étape de frittage, les pastilles subissent des étapes de rectification et de contrôle des propriétés physico-chimiques afin d'obtenir un combustible UO_2 répondant aux spécifications.

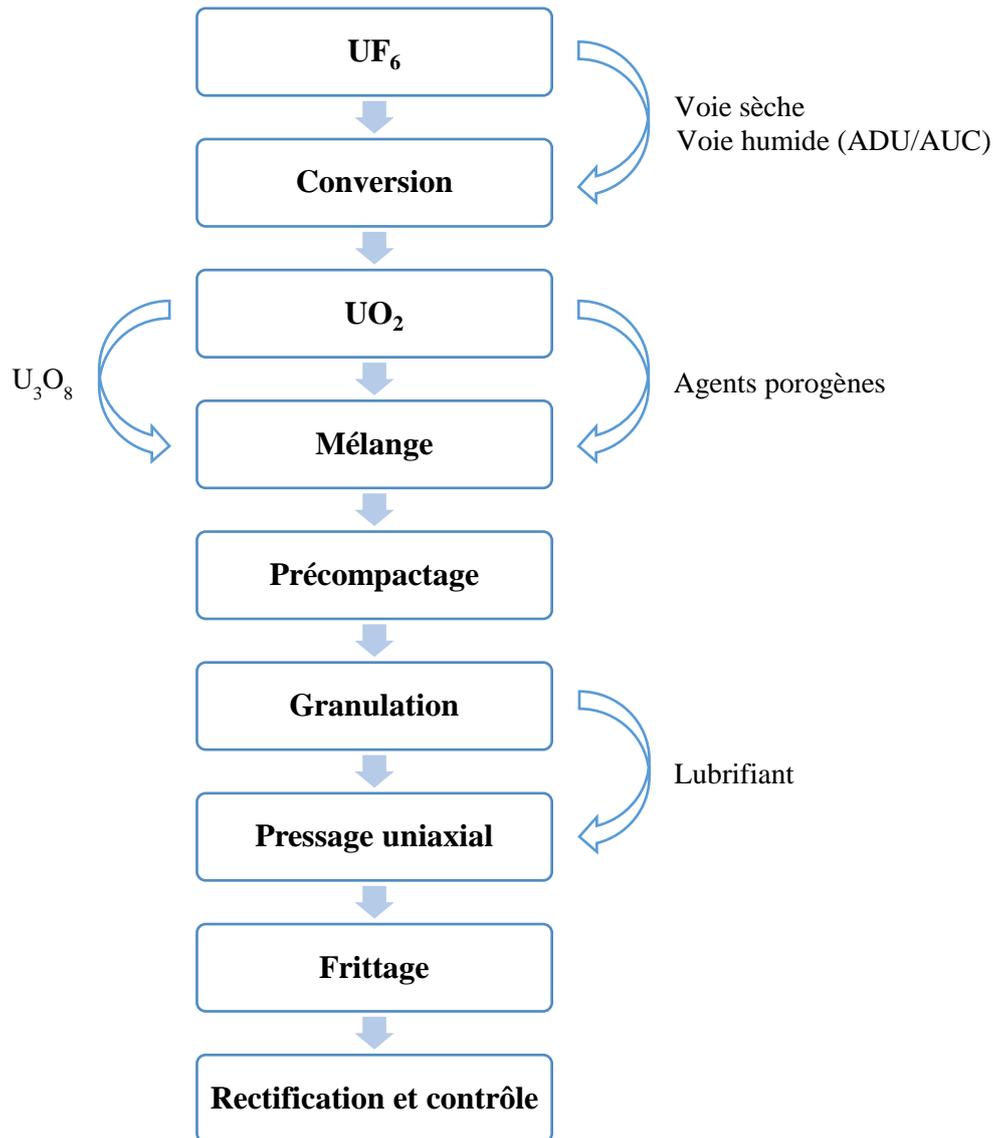


Figure I-2 : Procédé de fabrication du combustible UOX pour REP [3].

II.2.1.2. Spécifications

Afin de respecter les spécifications, des contrôles (systématique ou prélèvement) sur les pastilles d' UO_2 sont menés à l'issue de leur fabrication. Premièrement, les pastilles doivent être exemptes de fissures ou toutes autres traces sur la surface (chocs, rayures, piqûres). Des contrôles dimensionnels permettent de vérifier le diamètre et la conicité (rectification sur des meuleuses), l'épaisseur, les chanfreins et les évidements. La Figure I-3 montre la forme finale du combustible UO_2 . L'évidement va permettre de compenser l'excès de dilatation du centre de la pastille par rapport à la périphérie lors du fonctionnement en réacteur. Le chanfrein facilite quant à lui l'introduction des pastilles dans les gaines.

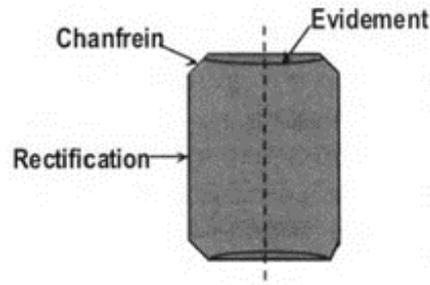


Figure I-3 : Aspect final de la pastille UO₂ [6].

La pastille doit présenter une densité relative finale de l'ordre de 95% à 96% de la densité théorique avec très peu de porosité ouverte (< 0,1%). Une densification élevée est donc recherchée mais une certaine porosité fermée résiduelle est nécessaire afin d'accommoder le gonflement de la pastille lors de son évolution sous irradiation liée à la production de gaz occlus et de produits de fission plus volumineux. Cette spécification est régulièrement contrôlée par des mesures de densités hydrostatique et géométrique. Par ailleurs, des contrôles chimiques permettent d'estimer le rapport O/U qui doit être très proche de la valeur théorique de 2,00 pour la phase UO₂ ainsi que la teneur en impuretés et en ²³⁵U. Enfin, la stabilité thermique est aussi testée afin de s'assurer que le phénomène de densification est négligeable lors du fonctionnement (T > 1000°C). De même, il est possible d'observer la microstructure des pastilles pour vérifier l'homogénéité de la taille des grains (environ 10 μm) et de la taille des pores (supérieure à 2 μm).

II.2.1.3. Evolution du combustible sous irradiation

Evolution de la composition chimique

Dans un réacteur à eau pressurisée, plusieurs phénomènes interviennent pendant l'irradiation du combustible nucléaire de type UO₂. Au début de l'irradiation, il va être bombardé par un faisceau de neutrons, énergétiquement contrôlé, afin d'amorcer les réactions de fission. Lors d'un choc avec un neutron l'isotope 235 de l'uranium va se fragmenter en deux produits de fission radioactifs ayant une haute énergie cinétique. Ces produits de fission se présentent sous la forme de précipités solides métalliques (Mo, Tc, Pd, Ag, Cd, ...), ou d'oxydes (BaO, Cs₂O, TeO₂, ...), ou entrent en solution solide dans la matrice (lanthanides) ou bien encore sont observés sous forme de gaz (Xe, Kr). Cette énergie se transforme en chaleur pendant l'implantation de ces atomes dans le matériau. Ils vont ainsi parcourir une distance de l'ordre de 5 à 8 μm avant de se stabiliser dans la matrice de UO₂. Leur passage va aussi engendrer la formation de nombreux défauts structuraux ou électroniques. La trace laissée par ce passage est appelée « pointe de fission ». Les produits de fission sont responsables de la majorité de la radioactivité des combustibles usés en sortie de réacteur. Ces derniers vont devenir stables après des temps très variables grâce à des cascades successives de désintégration. En parallèle à la création des

produits de fission, cités ci-dessus, des noyaux d'uranium (235 et 238) peuvent également capturer un neutron et former de nouveaux isotopes plus lourds que l'uranium (principalement du plutonium, neptunium, américium et curium). S'ils ne fissionnent pas, ils peuvent à nouveau capturer un neutron ou bien se désintégrer afin de former d'autres composés. La quantité d'actinides mineurs est négligeable par rapport aux produits de fission, néanmoins ils présentent des durées de vie longue qui poseront un problème lors du retraitement et du stockage de ces déchets. Finalement, après trois ans en réacteur, le combustible UO_2 contient environ 95% d'uranium, 4% de produits de fission et d'actinides mineurs et 1% de plutonium. Il est ensuite évacué du cœur du réacteur à cause d'une diminution de ses performances.

Evolution macroscopique

Lors de l'irradiation, le combustible s'échauffe fortement et il se forme un gradient thermique important entre le centre et la périphérie de la pastille. Un phénomène de dilatation thermique différentielle entre ces deux zones se crée et va conduire à une fissuration de la pastille dès la première montée en puissance (Figure I-4). Parallèlement, la pastille va prendre la forme d'un diabolo à cause de l'augmentation du diamètre plus important de la pastille aux extrémités qu'au plan médian [7]. Par ailleurs, les pointes de fission (trajectoire d'un fragment de fission) vont interagir avec la porosité intrinsèque du matériau par une dispersion des lacunes dans les joints de grains [8]. Ceci va conduire à une densification locale de la céramique. Toutes ces interactions vont donc entraîner une variation de la densité du combustible et conduire à une variation de son volume. Dans le même temps, le volume occupé par deux atomes de produits de fission est supérieur à celui du noyau lourd fissile initial et va conduire à un gonflement global de la pastille durant toute l'irradiation. De même, certains produits de fission sont gazeux (xénon et krypton) et vont parfois former des bulles qui vont contribuer au gonflement observé. Le combustible va donc subir à la fois une densification et un gonflement. Son comportement dépend du taux de combustion (burn-up) qui correspond à la quantité de combustible consommé pour produire de l'énergie (exprimée en Gigawatt-jour par tonne de combustible, GW/j/t).

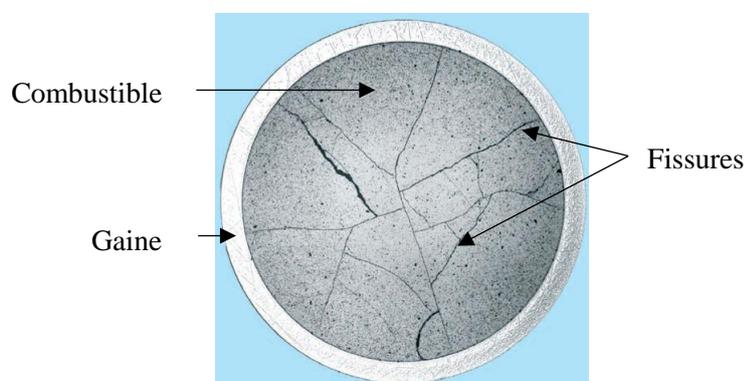


Figure I-4 : Micrographie radiale d'un combustible nucléaire usé (source : monographie CEA).

Le gonflement combiné à la réduction du diamètre de la gaine par fluage sous irradiation va conduire à la disparition de l'espace entre la gaine et le combustible. Il va alors se former une couche périphérique de zircone (si la gaine est en zircaloy) par diffusion de l'oxygène à partir du combustible en dioxyde d'uranium (UO_2).

Evolution microstructurale

Les phénomènes décrits précédemment impactent également la microstructure du matériau. Dans un premier temps, la fracturation va entraîner la formation de nouvelles surfaces libres. De plus, les petits pores vont peu à peu disparaître lors de la fission des atomes d'uranium 235 par la diffusion des lacunes engendrées par les pointes de fission. En plus de cela, la microstructure va subir deux changements majeurs. Le premier concerne la formation de bulles et de précipités métalliques de produits de fission. Des observations au microscope électronique [9], [10] ont montré la présence de bulles de quelques nanomètres à la surface des grains après irradiation (Figure I-5). Ces dernières vont ainsi créer de la porosité intra- et intergranulaire. Ce phénomène se produit principalement au centre des pastilles où des précipités métalliques insolubles sont également observés.

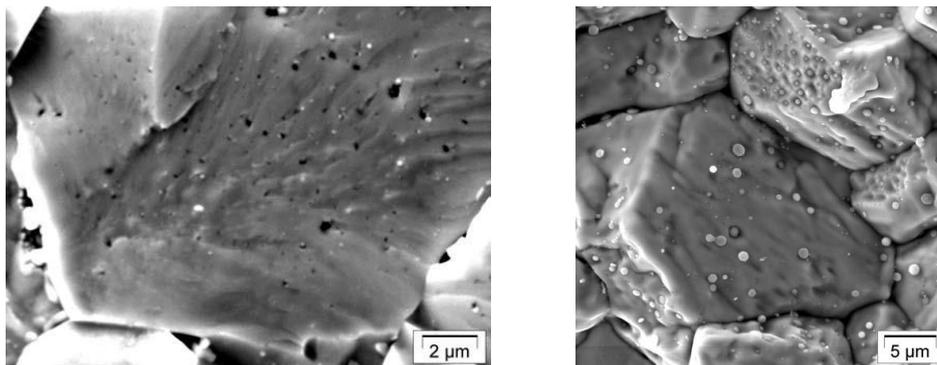


Figure I-5 : Micrographie de grains d'un combustible irradié avec la formation de bulles (gauche) et de précipités métalliques (droite) (source : monographie CEA).

Les bulles de produits de fission peuvent coalescer (se concentrer) aux joints de grains et former des chemins préférentiels pour l'évacuation du gaz. Elles vont diffuser à travers le matériau afin d'être relâchées vers le volume libre des crayons combustibles. Le deuxième phénomène est une modification de la microstructure en périphérie de la pastille liée à un accroissement du taux de combustion. Ceci est dû à la création plus importante de plutonium en périphérie qu'au cœur de la pastille à cause d'un acheminement amélioré des neutrons dans ce volume de matière. Après quelques cycles d'irradiation, la gaine en contact avec la pastille combustible exerce une contrainte de compression sur le combustible. La partie périphérique de la céramique est complètement restructurée en une microstructure à haut taux de combustion communément appelée HBS (High Burnup Structure) ou RIM [11], [12]. Une micrographie illustre ce phénomène (Figure I-6) qui se caractérise simultanément par :

- l'apparition d'une porosité micrométrique contenant les gaz de fission (10% du volume) ;
- une fragmentation des grains initiaux micrométriques (8 à 12 μm) en grains submicrométriques (0,2 à 0,8 μm).

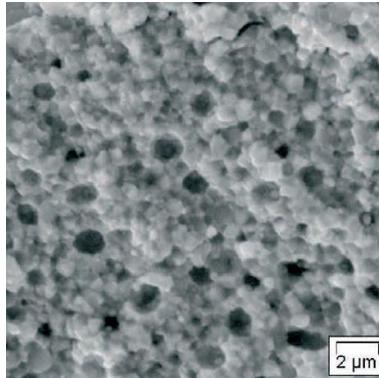


Figure I-6 : Micrographie de la périphérie d'un combustible UO_2 (présence de pores volumineux et de petits grains)
(source : monographie CEA).

II.2.2. Le combustible MOx

II.2.2.1. Procédés de fabrication du combustible MOx

Depuis le milieu des années 1960, l'utilisation du plutonium au sein du combustible nucléaire présente l'intérêt d'économiser les ressources en isotope 235 de l'uranium. Plus particulièrement, l'idée est de remplacer ce noyau fissile par l'isotope 239 du plutonium, formé par capture d'un neutron par l'uranium 238, qui est lui aussi fissile. Il pourrait ainsi être une ressource quasi-inépuisable car il est à la fois produit et brûlé au sein du réacteur. Le combustible MOx (*Mixed Oxides*) correspond à un mélange d'oxydes (UO_2 et PuO_2) conduisant à un oxyde mixte $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ [13].

Il existe plusieurs procédés de fabrication du MOx dans le monde, mais actuellement, celui qui est mis en œuvre en France est le procédé MIMAS (MIcronized MASTer blend) illustré sur la Figure I-7. C'est un procédé très similaire au procédé OCOM (Optimized COMilling) [14], [15] utilisé à l'étranger. Plus simplement, c'est l'étape de préparation des poudres qui diffère entre les deux procédés. Les étapes de mise en forme, frittage et rectification sont globalement similaires au combustible UO_2 malgré quelques modifications détaillées par la suite. Dans le cas du procédé MIMAS, les poudres sont préparées selon deux étapes principales. La première consiste à mélanger les poudres de UO_2 , de PuO_2 (et éventuellement d'oxyde mixte issu des rejets de fabrication) afin de constituer un mélange primaire ayant une teneur élevée en plutonium (de 25% à 30% atomique). L'ensemble est broyé pour aboutir à un mélange intime et réduire la granulométrie jusqu'à atteindre des particules micrométriques [1]. La seconde étape est basée sur la dilution de ce mélange primaire avec de la poudre de UO_2 dans le but de diminuer la proportion totale du plutonium qui varie de 5% à 10% atomique après dilution. Enfin, des

additifs (lubrifiant et agents porogènes) seront incorporés au mélange pour faciliter la mise en forme et jouer sur la densité de la pastille finale de la même manière que pour le combustible UO_2 seul.

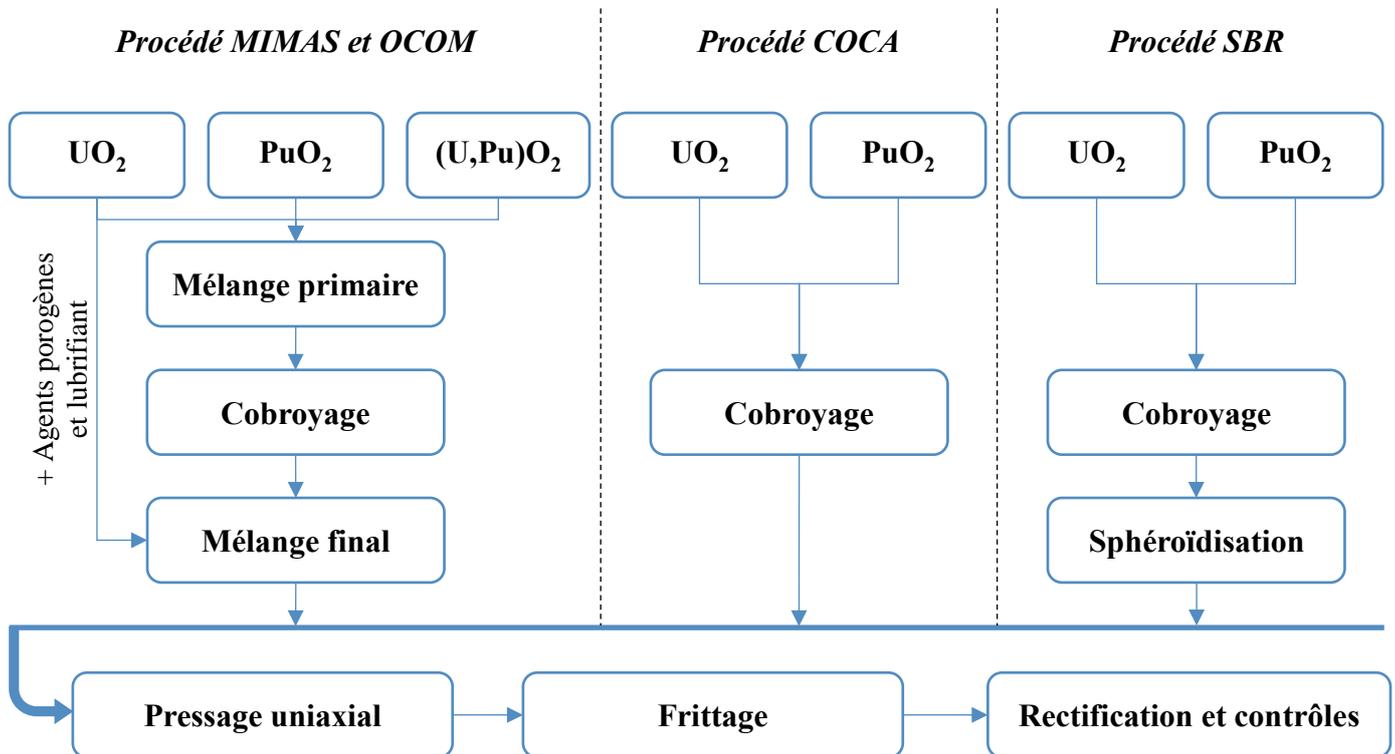


Figure I-7 : Principaux procédés de fabrication de combustibles MOx pour les REP.

De même que pour le combustible UOX, la poudre est mise en forme par pressage uniaxial à sec afin d'obtenir une pastille crue comportant les mêmes caractéristiques que celles décrites à la Figure I-3. Les pastilles de MOx sont ensuite frittées pendant 4h à 1700°C sous une atmosphère contrôlée différente de celle mise en œuvre pour le combustible UOX. En particulier, le choix d'un mélange argon-hydrogène en présence de vapeur d'eau est justifié pour garantir un ratio O/M (Oxygène/Métal) proche de 2,00 [16]. L'étape de rectification est semblable au combustible UOX. Des contrôles identiques sont effectués à la fin du procédé de fabrication.

A la différence du procédé MIMAS où il y a un passage par un mélange primaire, des procédés concurrents ont permis d'obtenir directement la teneur finale en plutonium. C'est le cas du procédé COCA (COBroyage CAdarache), qui a été abandonné pour les réacteurs REP depuis 1996, et du procédé britannique SBR (Short Binderless Route) [17]. Dans le cadre de ces procédés, les poudres d' UO_2 et de PuO_2 sont dosées ensemble dans les proportions correspondant à la teneur finale visée en plutonium. Elles sont ensuite co-broyées dans un broyeur planétaire (COCA) ou dans un broyeur à attrition (SBR) [1]. Les mêmes ajouts sont effectués (agents porogènes et lubrifiants) à différents stades du cobroyage. Dans ce cadre, la particularité du procédé SBR est lié à la mise en œuvre d'un traitement de sphéroïdisation afin d'améliorer la coulabilité de la poudre d'oxyde mixte.

II.2.2.2. Spécifications

Les combustibles MOx et UO₂ présentent des spécifications similaires en termes de géométrie et de microstructure. Ils sont soumis à des contrôles analogues durant et à la fin du procédé : contrôles visuels, dimensionnels, chimiques, de la densité, de la stabilité thermique... La différence majeure entre ces combustibles résulte de l'incorporation d'une poudre de PuO₂ lors du procédé d'élaboration détaillé à la Figure I-7. En raison du cobroyage des poudres, la répartition du plutonium dans la céramique finale n'est pas homogène. Oudinet *et al.* [18] ont caractérisé la distribution du plutonium dans le combustible MOx (procédé MIMAS) par microsonde de Castaing (EPMA). Les résultats sont représentés sur la Figure I-8 en échelle de niveaux de gris. Ils montrent que le combustible final est un composé triphasé :

- Blanc = amas plutonifères (U,Pu)O₂ à forte teneur en Pu ;
- Noir = amas uranifères (ou matrice) UO₂ avec une teneur en Pu quasi-nulle ;
- Gris = « matrice » qui est une zone ayant une teneur en Pu intermédiaire.

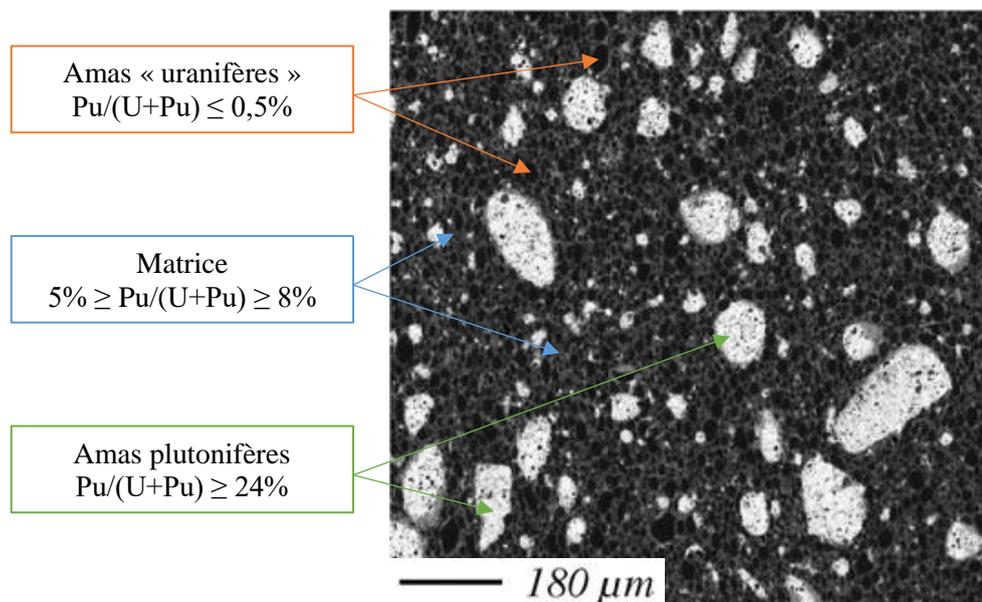


Figure I-8 : Cartographie par rayons X du plutonium à la microsonde de Castaing sur un combustible MOx élaboré par le procédé MIMAS [18].

Cette hétérogénéité au niveau microstructural va entraîner des densités de fission très différentes avec une densité énergétique locale très élevée dans les amas de Pu (deux à trois fois supérieure) et presque nulle dans la matrice qui est composée majoritairement de l'isotope fertile ²³⁸U. Au cours de l'irradiation, ces écarts de densité de fission vont avoir tendance à se réduire du fait de la création de l'isotope fissile ²³⁹Pu par capture radiative au sein de la matrice d'oxyde d'uranium. C'est pourquoi il sera nécessaire d'améliorer l'homogénéité microstructurale après les étapes de mise en forme et de frittage.

II.2.2.3. Evolution du combustible sous irradiation

Comparées à celles du combustible UO_2 , les performances intrinsèques du MOx se situent à un niveau très voisin. Le comportement global des crayons de MOx en conditions nominales ne présente que des différences mineures avec celui des crayons de UO_2 . L'évolution de la composition chimique du combustible MOx est similaire à celle du combustible UO_2 avec la formation de produits de fission (*e.g.* précipités métalliques, oxydes, lanthanides, gaz de fission) et d'actinides mineurs par capture neutronique. La présence initiale de ^{239}Pu va toutefois favoriser une augmentation d'environ 90% de la quantité de gaz de fission formés ainsi que la formation des actinides mineurs ayant plus de 240 nucléons. La quantité de ces espèces est donc multipliée par cinq ou six et représente le principal inconvénient de ce type de combustible. D'un point de vue macroscopique, les modifications sont similaires mais légèrement amplifiées à cause de sa plus faible conductivité thermique (10 % plus faible que UO_2) et des amas de plutonium qui vont notamment influencer sur le niveau de relâchement des gaz de fission et sur la corrosion à l'interface pastille-gaine. Plusieurs phénomènes sont également observés et exacerbés par le caractère polyphasé du combustible MOx :

- la densification du matériau : interaction entre un fragment de fission (noyaux instables) et une porosité intrinsèque de fabrication (redistribution des lacunes) ;
- le gonflement du volume global proportionnel au taux de combustion moyen (substitution des atomes d'U et de Pu ou création de nouvelles phases) ;
- la restructuration visible à la périphérie de la pastille : « effet RIM » liée à une concentration locale en plutonium élevée (création de nombreux défauts).

Ainsi, un mécanisme similaire se produit au sein des amas plutonifères. Néanmoins, il intervient bien plus tôt dans l'irradiation, à cause de l'accumulation rapide de produits de fission et de défauts dans ces zones riches en plutonium fissile. Les nouveaux gaz formés au cours de l'irradiation à très haut taux de combustion vont alimenter les bulles créées précédemment et former une porosité plus grossière par coalescence (Figure I-9).

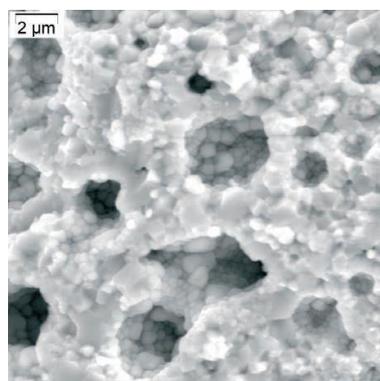


Figure I-9 : Micrographie de la restructuration d'amas plutonifères dans un combustible MOx (source : monographie CEA).

II.3. Procédé actuel de traitement-recyclage des combustibles usés

Un combustible est dit « usé » lorsque les atomes fertiles ne suffisent plus à produire l'énergie électrique avec un bon rendement. Un intérêt a été porté au recyclage des combustibles nucléaires usés à la fin des années 1940 afin de récupérer les radionucléides fissiles au sein du matériau. En effet, il reste environ un tiers de l'isotope 235 de l'uranium et d'autres ont été créés par des phénomènes de capture de neutron et de désintégration. C'est par exemple le cas de l'isotope 239 du plutonium qui va permettre de fabriquer le combustible MOx. Le choix s'est orienté vers un procédé d'extraction des actinides majeurs par voie liquide : le procédé PUREX (décrit dans le paragraphe suivant). Cependant, il s'est également formé des produits de fission au cours de l'irradiation ainsi que des actinides mineurs (neptunium, américium et curium). Ces derniers, n'étant actuellement pas recyclés, sont considérés comme des déchets nucléaires de haute activité ($> 10^8$ Bq/g, 1 Bq = 1 désintégration par seconde) et doivent faire l'objet d'une gestion particulière.

Actuellement, le procédé de retraitement des combustibles nucléaires schématisé sur la Figure I-10, a pour objectif d'extraire l'uranium et le plutonium du composé afin de les valoriser pour la fabrication de nouveaux combustibles tout en les séparant des produits de fission et des actinides mineurs. Ce procédé se déroule en plusieurs étapes principales [19] :

- des opérations de tête qui symbolisent toutes les étapes allant de la réception du combustible usé jusqu'à sa dissolution ainsi que le traitement des gaz et des solutions associés ;
- des opérations d'extraction-séparation-purification par le procédé PUREX (Plutonium Uranium Refining by EXtraction) ;
- l'élaboration des produits finis.

Le combustible usé, sous forme d'assemblages, est d'abord déchargé du réacteur et placé dans une piscine (*i.e.* entreposage) afin de faire décroître la radioactivité de l'ensemble. L'objectif est ensuite de récupérer les pastilles disposées dans les gaines en alliage de zirconium par cisailage. L'uranium et le plutonium sont dissouts en solution nitrique avec un rendement très élevé, accompagnés par les actinides mineurs et les produits de fission. Les actinides majeurs sont séparés des actinides mineurs (AM) et des produits de fission (PF) par extraction liquide-liquide grâce à un solvant organique, le tributylphosphate (TBP).

En l'état, l'uranium et le plutonium ne peuvent être réutilisés pour la fabrication de nouveaux combustibles nucléaires. C'est pourquoi il faut passer par une étape de conversion en oxyde en vue de leur utilisation future. Néanmoins, dans le cas de l'uranium, il est possible de le stocker temporairement sous forme de solutions de nitrate d'uranyle. Cet uranium de retraitement (URT) est converti en oxyde par voie peroxyde (H_2O_2) suivi d'un traitement thermique sous différentes atmosphères : UO_2 (inerte ou réductrice) ou U_3O_8 . Pour le plutonium, le procédé mis en œuvre dans les usines de La Hague est basé

sur la précipitation oxalique. Dans ce procédé, la solution nitrique de plutonium est mélangée à une solution d'acide oxalique ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) afin de former un oxalate de plutonium (IV) hydraté : $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Ce dernier est ensuite calciné sous air à des températures variables de 350°C à 600°C afin d'obtenir le dioxyde de plutonium PuO_2 , en passant par de nombreux composés intermédiaires [20]. Ce composé va ensuite être utilisé lors de la fabrication du combustible MOx lors du procédé MIMAS.

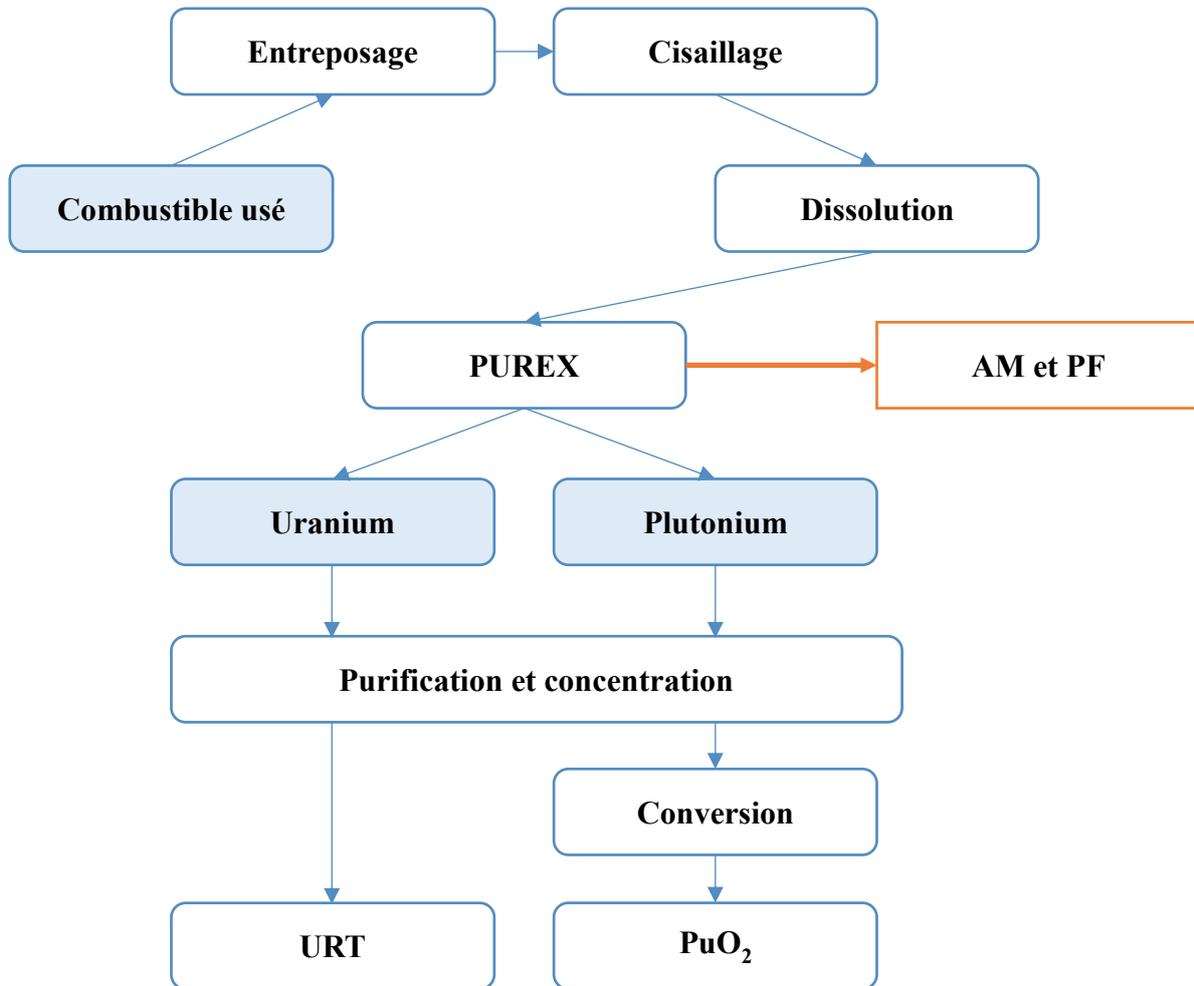


Figure I-10 : Principales étapes du procédé de retraitement-recyclage du combustible usé [19].

III. Transition des systèmes nucléaires de Gen(III) vers Gen(IV)

Les Réacteurs à Neutrons Rapides (RNR) font partie de la quatrième génération des réacteurs nucléaires, programmée en France au mieux à partir de 2040. Cette technologie ouvre de nouvelles possibilités au niveau du recyclage des actinides car tous les actinides sont fissiles face aux neutrons rapides. En effet, il est envisagé de travailler en cycle fermé avec un multirecyclage des actinides majeurs (U et Pu) contrairement à un monorecyclage dans les réacteurs de Gen(III). Face aux neutrons rapides, tous les isotopes du plutonium sont fissiles tandis que l'uranium 238 fertile va se transformer

en plutonium 239 par capture. Le réacteur peut ainsi être iso-générateur, c'est-à-dire qu'il peut produire autant de matières fissiles qu'il n'en consomme. L'autre intérêt des neutrons rapides est la possibilité de « brûler » les actinides mineurs contenus dans les combustibles (produits par capture neutronique) par transmutation. Cette dernière transformation consiste à placer les actinides mineurs sous un flux de neutrons rapides afin de les fissionner et de former des corps stables ou à durée de vie nettement plus courte. Dans ce contexte stratégique une R&D importante a été développée sur la transmutation des actinides mineurs selon deux modes décrits par la suite (hétérogène ou homogène). Cela permettrait *in fine* de réduire considérablement la radiotoxicité des déchets ultimes qui seront vitrifiés. Ce chapitre va s'attacher plus particulièrement à décrire les procédés de retraitement-recyclage des combustibles nucléaires usés associés à cette troisième génération de réacteurs nucléaires.

III.1. Le RNR-Na de type Gen(IV)

Historiquement, trois réacteurs RNR-Na ont été exploités en France mais tous sont arrêtés à ce jour. Le premier concept est un réacteur surgénérateur expérimental nommé RAPSODIE qui ne produisait pas d'électricité et avait une puissance de 40 MW thermique. Il fut mis en service en 1967 et fut arrêté en 1983. De nombreux choix de conception de réacteurs actuels sont issus de ce réacteur tels que la conception générale des assemblages, le principe de cuve suspendue ou bien la présence d'échangeurs intermédiaires. C'est notamment grâce à lui qu'un retour d'expérience sur le comportement des matériaux au cœur du réacteur a pu être établi afin d'améliorer leurs propriétés par la suite. Le second réacteur RNR-Na fut le réacteur Phénix dédié à la production d'électricité (250 MW). Il a été mis en service en 1973 et arrêté en 2009. L'objectif principal était de démontrer la faisabilité de l'exploitation d'un réacteur à neutrons rapides tout en démontrant la possibilité de recycler le combustible. De nombreux problèmes sont survenus et des leçons ont été tirées afin de transposer cette expérience pour le générateur suivant. Enfin, le dernier réacteur européen Superphénix (SPX) fut le premier prototype de taille commerciale. Ce réacteur nucléaire qui devait délivrer une puissance électrique de 1200 MW a fonctionné à partir de 1985. Grâce au retour d'expérience de Phénix, ce dernier réacteur a subi peu d'incidents au regard de son dimensionnement. Toutefois, la forte pression médiatique et politique a eu raison de cette technologie jugée dangereuse et le réacteur a dû s'arrêter brutalement en 1997.

Principe de fonctionnement

C'est un réacteur à neutrons rapides ($0,1 \text{ MeV} < E_{\text{rapide}} < 3 \text{ MeV}$) refroidi au sodium qui fonctionne de manière générale comme un REP classique. Il comporte un cœur, siège de la fission des atomes du combustible, un fluide caloporteur (évacuation de la chaleur du cœur) et un système de conversion d'énergie (transformation de la chaleur en électricité). Néanmoins, le RNR (Figure I-11) diffère du REP sur les nombreux points suivants.

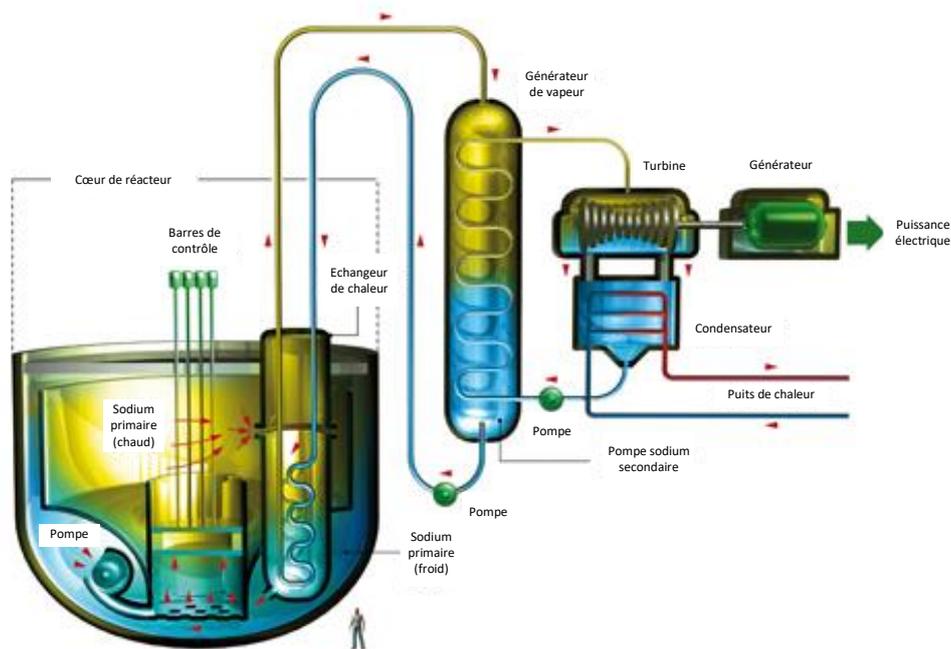


Figure I-11 : Schéma de principe d'un RNR-Na de type réacteur intégré (source : monographie CEA).

Le cœur contient des assemblages de combustibles disposés selon un schéma hexagonal et sans barres de modérateur. Ces derniers sont plongés dans du sodium liquide (400°C) qui jouera le rôle de fluide caloporteur en remplacement de l'eau sous pression utilisée dans les REP. Le fluide caloporteur doit pouvoir évacuer efficacement la chaleur au niveau des échangeurs. C'est pour cela que le sodium a été choisi grâce à sa conductivité thermique très élevée et sa bonne capacité calorifique. De plus, il est transparent vis-à-vis des neutrons, c'est-à-dire qu'il ne conduit pas à une absorption ni à un ralentissement, propriété essentielle dans le cas des RNR. Enfin, le sodium reste relativement inerte sous irradiation car il possède une faible section efficace (probabilité de fission) et s'active très peu sous l'impact des neutrons. L'ensemble de ces raisons a conduit à privilégier le sodium comme fluide caloporteur dans le concept des futurs générateurs à neutrons rapides. L'inconvénient principal de ce type de réacteur est lié à un problème de sécurité. En effet, l'eau et le sodium réagissent violemment et de manière exothermique dans l'air. À température ambiante, leur réaction conduit à la formation de soude et d'hydrogène. À température élevée (300°C), il y a la formation d'oxyde de sodium (Na_2O) et d'hydrogène. Pour cette raison, les installations sont conçues pour limiter au maximum les risques de contact entre ces deux réactifs. Actuellement, un prototype de réacteur de Génération IV est à l'étude (projet new-ASTRID, de l'anglais *Advanced Sodium Technological Reactor for Industrial Demonstration*). Il s'agit d'un réacteur à neutrons rapides refroidi au sodium avec une puissance électrique de 150 MW.

III.2. Les combustibles du futur

III.2.1. Spécifications

La première contrainte imposée aux combustibles du futur pour les réacteurs RNR est une teneur atomique en plutonium élevée ($> 15\%$) afin d'assurer la réaction en chaîne car les sections efficaces diminuent fortement dans la gamme des neutrons rapides. En l'occurrence, la teneur moyenne des combustibles RNR envisagée est au minimum de 20%. Contrairement aux combustibles REP, les combustibles RNR ne possèdent pas d'évidement et de chanfrein. De plus, ils ne nécessitent pas de rectification après frittage grâce à une tolérance de 1% sur le diamètre extérieur de la pastille. La présence du plutonium entraîne une température de fonctionnement plus élevée de 1000°C au centre (par rapport au combustible UOX), un flux neutronique et un taux de combustion plus élevés et enfin un relâchement de gaz de fission supérieur de 90%. De manière à favoriser la circulation du gaz produit, des études ont cherché à modifier la géométrie du combustible en créant un trou central. Cette méthode a été employée dans le réacteur Superphénix où des combustibles de forme annulaire ont été utilisés (Figure I-12). Les combustibles Phénix étaient des pastilles pleines de 5,4 mm de diamètre tandis que les combustibles Superphénix étaient des pastilles annulaires de 7,1 mm de diamètre avec un trou central de 1,8 mm de diamètre. Les spécifications géométriques du combustible new-ASTRID sont les suivantes : combustibles annulaires d'environ 8,5 mm de diamètre avec un trou de 2,2 mm de diamètre [21] [22].

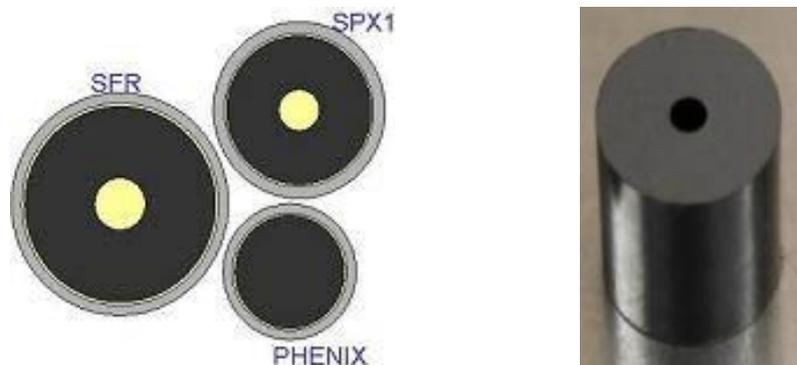


Figure I-12 : Vue transversale des combustibles pour les générateurs RNR-Na (gauche) et vue d'une pastille annulaire élaborée pour le réacteur ASTRID (droite) [21].

III.2.2. Procédés de fabrication

Différents combustibles sont envisagés pour les réacteurs de Génération IV : l'oxyde mixte $(\text{U,Pu})\text{O}_2$, le carbure $(\text{U,Pu})\text{C}$, le nitrure $(\text{U,Pu})\text{N}$ et l'alliage métallique U-Pu-Zr. Néanmoins, du fait du retour d'expérience en France, le premier générateur RNR-Na qui sera implanté comportera probablement un combustible oxyde comme dans les générateurs Phénix et Superphénix. C'est le

procédé COCA qui a été utilisé pour la fabrication du combustible oxyde pour ces réacteurs (Figure I-7). À l'inverse du procédé MIMAS, il est possible d'obtenir des teneurs en plutonium élevées ($> 15\%$). Les pastilles sont obtenues par une méthode de fabrication basée sur des étapes de métallurgie des poudres. Un mélange initial de poudres d' UO_2 et de PuO_2 , de composition finale voulue, est cobroyé dans un broyeur planétaire. Après tamisage, la poudre de granulométrie contrôlée est comprimée dans une presse à double effet afin de former des crus cylindriques de diamètre inférieur aux crus REP. Des pastilles pleines ont été utilisées pour le réacteur Phénix et des pastilles annulaires ont été élaborées pour le réacteur Superphénix. Le trou central est formé durant cette étape par l'intermédiaire d'une tige disposée sur l'un des poinçons. Il a permis d'abaisser fortement la température au cœur de l'oxyde et d'atteindre des taux de combustion plus élevés [23]. Puis, une étape de frittage proche de celle utilisée pour les combustibles MOx-REP est mise en œuvre, à savoir un traitement à 1700°C sous une atmosphère contrôlée d'argon hydrogéné à 5%. A l'issue de ce traitement, une légère sous-stœchiométrie est observée ($\text{O}/(\text{U}+\text{Pu}) = 1,96-1,98$). Pour finir, la rectification des pastilles n'est pas nécessaire du fait de l'absence d'interaction pastille-gaine (contrainte dimensionnelle moindre) mais un tri visuel et des contrôles stricts sont effectués (stœchiométrie, humidité, densité finale).

III.2.3. Evolution du combustible sous irradiation

Le comportement du combustible oxyde des RNR se distingue de celui des REP par ses conditions de fonctionnement plus sévères. La puissance spécifique élevée du combustible ($\approx 2 \text{ kW}/\text{cm}^3$ pour Phénix), associée à la faible conductivité thermique de l'oxyde mixte impliquent une température au centre des pastilles combustibles souvent supérieure à 2000°C . Un important retour d'expérience du comportement des combustibles type Phénix et Superphénix a été établi et va être détaillé dans cette partie. Dans un premier temps, la fission va de nouveau créer de nombreux produits de fission qui se retrouveront dans la matrice sous des formes similaires aux REP. L'évolution de la composition chimique va ainsi produire une augmentation du rapport O/M, diminuer la conductivité thermique et augmenter le volume du combustible. Les principaux phénomènes qui se produisent durant l'irradiation sont les suivants :

- le relâchement des gaz de fission ;
- le gonflement du combustible ;
- **la fragmentation et la restructuration du combustible.**

Comme pour les REP, il y a la création de gaz de fission qui vont soit former des bulles nanométriques susceptibles de coalescer, soit diffuser à travers les joints de grains et être évacuées dans l'aiguille. L'aiguille est ici le tube de faible diamètre contenant les pastilles combustibles empilées au sein du réacteur. Le taux de relâchement peut atteindre 90% à des taux de combustion élevés ($> 6\%$ atomique). De même, plus le taux de combustion augmente, plus la densité du combustible diminue à

cause d'un gonflement observé. Il est lié aux différents gaz occlus dans la pastille qui n'ont pu être relâchés, aux précipités métalliques et oxydes solubles qui vont former de nouvelles phases ou substituer les atomes initiaux et l'apparition d'un Joint Oxyde-Gaine (JOG) pour les hauts taux de combustion. Cette interface, observée notamment dans les combustibles Phénix, correspond à une couche solide d'oxydes de produits de fission qui se sont concentrés en périphérie de la pastille. Parallèlement, une corrosion interne de la gaine, appelée Réaction-Oxyde-Gaine (ROG) est également observée dans les RNR-Na [24]. Des réactions peuvent en effet se produire à de hauts taux de combustion entre les produits de fission et la gaine en acier inoxydable.

Cependant, le phénomène le plus caractéristique des réacteurs RNR est la restructuration complète du combustible durant l'irradiation dans ces générateurs. La microstructure initiale (pastille de type Phénix) subit une évolution remarquable dans sa partie centrale provoquée par une migration centripète de la porosité et la formation de grains colonnaires autour d'une cavité centrale (Figure I-13(a)). Cette restructuration s'accompagne d'une redistribution notable de la concentration de plutonium au centre par diffusion de l'uranium vers les zones « froides » du combustible [23] [25]. Il y a ainsi un appauvrissement d'uranium au centre qui entraîne un enrichissement en plutonium comme illustré sur le graphique de la Figure I-13(a). Ainsi, la concentration de plutonium de 15% atomique en moyenne dans le volume global augmente dès lors que l'on se positionne dans les grains colonnaires jusqu'à atteindre 25% atomique aux abords du trou central. Une grande partie des gaz de fission formés est relâchée au cours de cette restructuration. Ce fort relâchement des gaz de fission ne constitue pas un problème en soi car il a été pris en compte lors de la conception des réacteurs. Les mêmes mécanismes sont présents dans un combustible de type Superphénix initialement annulaire (Figure I-13(b)). Cependant, la température au centre du combustible annulaire est inférieure de quelques centaines de degrés par rapport au centre d'une pastille initialement pleine. Globalement, la température du combustible va baisser grâce à cette modification de la géométrie.

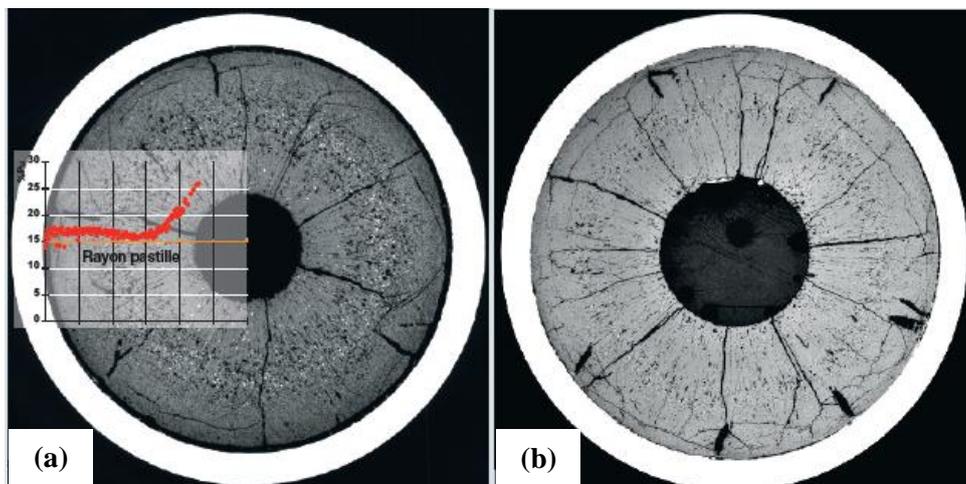


Figure I-13 : Vue transversale d'un combustible Phénix initialement plein avec le profil de concentration en plutonium le long du rayon de la pastille (graphique) (a) et d'un combustible Superphénix initialement annulaire (b) [23].

III.3. Procédés avancés Gen(IV) de synthèse des poudres d'oxyde dans le traitement-recyclage des combustibles nucléaires usés

III.3.1. Les procédés de synthèse retenus

Le traitement-recyclage des combustibles issus des réacteurs de 4^{ème} génération a fait l'objet de nombreuses études d'optimisation. Le double enjeu du développement d'un procédé avancé de co-conversion consiste en la transformation la plus directe possible du flux de matières (solution d'uranium et de plutonium), en sortie des cycles de séparation-extraction (PUREX), tout en simplifiant la fabrication des combustibles MOx-RNR. Pour progresser dans cette voie, différentes orientations sont étudiées pour l'étape de conversion :

- la co-gestion de l'uranium et du plutonium ;
- ne pas faire intervenir d'ajustement de la valence de l'uranium et du plutonium ;
- ne pas recourir à une concentration de la solution produite par l'atelier de séparation ;
- l'optimisation de la séparation liquide/solide ;
- la maîtrise des caractéristiques des précurseurs oxydes afin de permettre leur mise en forme ultérieure et de limiter notamment leur caractère disséminant.

Pour la synthèse de poudres d'oxyde mixte (U,Pu)O₂, différents procédés de co-conversion de ces actinides ont été étudiés et développés comme voie alternative au procédé industriel actuel.

Conversion par précipitation

Du fait du REX industriel sur la conversion du plutonium, la co-conversion par précipitation oxalique est un des procédés privilégiés par le CEA et ORANO [26], [27]. Cependant, l'analyse comparative des procédés a mis en évidence la difficulté de mettre au point un procédé robuste permettant la conversion simultanée et quantitative de l'uranium(VI) et du plutonium(IV), tout en garantissant l'obtention d'un précipité filtrable et d'une poudre oxyde dont les caractéristiques microstructurales sont compatibles avec les étapes ultérieures de mise en forme et de frittage [28]. Seules la précipitation ammoniacale AD(U,Pu) dans sa version optimisée (procédé COPRECAL [29]) et la précipitation par eau oxygénée [30] permettent de co-converter quantitativement des oxydes d'uranium et de plutonium sans ajustement de valence et sans concentration des solutions. Cependant, un certain nombre d'inconvénients liés à l'instabilité de certains composés et/ou à la gestion délicate des effluents ont fortement restreint le développement de ces procédés et leur industrialisation.

Conversion par dénitrification thermique

Dans le début des années 1980, une R&D a été mise en place aux Etats-Unis et au Japon concernant le retraitement et la fabrication des combustibles UO₂ et MOx en employant la dénitrification

thermique. Ce procédé consiste à décomposer une solution de nitrate à base d'actinides sous l'effet de la température. Haas et al. [31] ont proposé la dénitrification thermique modifiée (*MDD : Modified Direct Denitration*) tandis que Koizumi et al. [32] ont introduit la dénitrification thermique assistée par un chauffage micro-onde (*Microwave Heating*). Le premier procédé a été initialement développé afin d'évaluer le recyclage homogène des actinides mineurs et la chimie du procédé MDD a été étudiée par Notz *et al.* [33]. Le second procédé repose sur un système de chauffage non conventionnel, à savoir le chauffage micro-onde et la réaction de dénitrification a été détaillée en plusieurs étapes par Oshima [34]. Les deux procédés sont envisagés pour recycler les actinides majeurs et mineurs malgré de nombreuses interrogations : utilisation du nitrate d'ammonium, homogénéité de la poudre, entraînement des actinides dans les condensats, ... Finalement, les résultats encourageants ont permis de co-converter une solution contenant de l'uranium, du plutonium, de l'américium et du neptunium en poudres d'oxydes. Toutefois, la gestion des gaz NOx (oxydes d'azote) sera un verrou à prendre en compte dans ce procédé.

Conversion originale développée en laboratoire actuellement

Néanmoins, d'autres voies de synthèse alternatives dérivées des différentes voies de précipitation ou dénitrification, présentées dans les parties précédentes, sont également étudiées actuellement au CEA telles que la co-précipitation par des ligands organiques [35], la co-précipitation par voie peroxyde [36] et la co-dénitrification thermique en présence d'additifs [37]. Dans ce contexte, il faudra également envisager d'adapter les procédés de fabrication aux caractéristiques de ces nouvelles poudres.

III.3.2. Etudes préliminaires sur les analogues non radioactifs des actinides

III.3.2.1. Similitudes lanthanides/actinides

Pour les études préliminaires de développement de procédé, les actinides sont souvent remplacés par des lanthanides qui servent de simulants non radioactifs. De plus, les études de synthèse, conversion, mise en forme et frittage réalisées sur les lanthanides peuvent être transposées aux actinides. Ce choix repose sur les nombreuses similitudes physico-chimiques entre ces familles d'éléments [38]–[41]

Configuration électronique et états d'oxydation

Les lanthanides et les actinides présentent une configuration électronique similaire au niveau des sous couches f comme indiqué dans le Tableau I-1. En effet, ces éléments présentent la particularité d'un remplissage progressif des couches $4f$ pour les lanthanides et des couches $5f$ pour les actinides [38]. Ces orbitales de valence f se situent dans des couches électroniques profondes. Par conséquent, les électrons de ces couches n'interagissent que très légèrement avec les électrons des ligands voisins et donc leurs propriétés électroniques sont très peu affectées par l'environnement. La réactivité chimique

de ces deux familles peut ainsi être considérée comme similaire malgré quelques différences entre les lanthanides et les actinides les plus légers. Les électrons $5f$ sont plus délocalisés que leurs analogues $4f$ et participent donc aux échanges électroniques avec d'autres ligands de manière plus importante.

Lanthanides			Actinides		
Elément	Configuration	Degrés d'oxydation	Elément	Configuration	Degrés d'oxydation
Lanthane (La)	[Xe] $4f^0 5d^1 6s^2$	+3	Actinium (Ac)	[Rn] $5f^0 6d^1 7s^2$	+3
Cérium (Ce)	[Xe] $4f^1 5d^1 6s^2$	+3 / +4	Thorium (Th)	[Rn] $6d^2 7s^2$	+4
Praséodyme (Pr)	[Xe] $4f^3 6s^2$	+3	Protactinium (Pa)	[Rn] $5f^2 6d^1 7s^2$	+4 / +5
Néodyme (Nd)	[Xe] $4f^4 6s^2$	+3	Uranium (U)	[Rn] $5f^3 6d^1 7s^2$	+3 / +4 / +5 / +6
Prométhéum (Pm)	[Xe] $4f^5 6s^2$	+3	Neptunium (Np)	[Rn] $5f^4 6d^1 7s^2$	+3 / +4 / +5 / +6
Samarium (Sm)	[Xe] $4f^6 6s^2$	+2 / +3	Plutonium (Pu)	[Rn] $5f^6 7s^2$	+3 / +4 / +5 / +6
Europium (Eu)	[Xe] $4f^7 6s^2$	+2 / +3	Américium (Am)	[Rn] $5f^7 7s^2$	+3 / +4 / +5 / +6
Gadolinium (Gd)	[Xe] $4f^7 5d^1 6s^2$	+3	Curium (Cm)	[Rn] $5f^7 6d^1 7s^2$	+3 / +4
Terbium (Tb)	[Xe] $4f^9 6s^2$	+3 / +4	Berkélium (Bk)	[Rn] $5f^9 7s^2$	+3 / +4
Dysprosium (Dy)	[Xe] $4f^{10} 6s^2$	+3	Californium (Cf)	[Rn] $5f^{10} 7s^2$	+3
Holmium (Ho)	[Xe] $4f^{11} 6s^2$	+3	Einsteinium (Es)	[Rn] $5f^{11} 7s^2$	+3
Erbium (Er)	[Xe] $4f^{12} 6s^2$	+3	Fermium (Fm)	[Rn] $5f^{12} 7s^2$	+2 / +3
Thulium (Tm)	[Xe] $4f^{13} 6s^2$	+3	Mendélévium (Md)	[Rn] $5f^{13} 7s^2$	+2 / +3
Ytterbium (Yb)	[Xe] $4f^{14} 6s^2$	+2 / +3	Nobélium (No)	[Rn] $5f^{14} 7s^2$	+2 / +3
Lutétiem (Lu)	[Xe] $4f^{14} 5d^1 6s^2$	+3	Lawrencium (Lr)	[Rn] $5f^{14} 6d^1 7s^2$	+3

Tableau I-1 : Configuration électronique des lanthanides et des actinides et leurs degrés d'oxydation possibles [38].

Rayon ionique

Ce paramètre dépend à la fois du degré d'oxydation et de la coordinence de l'élément étudié. Afin de les comparer, il convient d'analyser les données fournies par Shannon *et al.* [39], F. David [40] et Cross *et al.* [41] (Tableau I-2) sur les rayons ioniques des lanthanides et des actinides. Pour une coordination fixée, le rayon ionique des lanthanides et des actinides diminue lorsque le numéro atomique (nombre de protons) augmente. Cette remarque est valable quel que soit le degré d'oxydation et démontre à nouveau une analogie entre ces deux familles. Il apparaît de plus que le cérium (Ce) et le néodyme (Nd) affichent des rayons ioniques proches de ceux des actinides majeurs et mineurs décrits dans ce rapport (U, Pu, Np, Am et Cm). Le cérium(III) et le néodyme(III) sont donc considérés comme simulants non radioactifs des An(III) et le cérium(IV) comme analogue des An(IV).

Elément	M ³⁺ (CN = 6)	M ³⁺ (CN = 8)	M ⁴⁺ (CN = 6)	M ⁴⁺ (CN = 8)
La	1,032	1,162		
Ce	1,010	1,138	0,863	0,967
Pr	0,996	1,122	0,847	0,949
Nd	0,983	1,107	0,836	0,936
Pm	0,968	1,090	0,826	0,925
Sm	0,958	1,079	0,815	0,912
Eu	0,946	1,065	0,807	0,903
Gd	0,937	1,055	0,799	0,894
Tb	0,923	1,040	0,792	0,886
Dy	0,912	1,027	0,782	0,874
Ho	0,900	1,014	0,773	0,864
Er	0,889	1,003	0,764	0,854
Tm	0,879	0,993	0,756	0,844
Yb	0,869	0,984	0,748	0,835
Lu	0,863	0,979	0,741	0,827
Ac	1,12	1,26		
Th	1,08	1,22	0,932	1,048
Pa	1,05	1,20	0,906	1,016
U	1,028	1,160	0,889	0,997
Np	1,011	1,141	0,874	0,980
Pu	0,995	1,133	0,859	0,962
Am	0,980	1,106	0,848	0,950
Cm	0,970	1,094	0,841	0,942
Bk	0,955	1,077	0,833	0,932
Cf	0,945	1,066	0,827	0,925
Es	0,934	1,053	0,818	0,914
Fm	0,922	1,040	0,811	0,906
Md	0,912	1,028	0,803	0,897
No	0,902	1,017	0,796	0,889
Lr	0,896	1,010	0,790	0,881

Tableau I-2 : Rayons ioniques (Å) des lanthanides et des actinides fournis par F. David en fonction de la coordinence [40].

Composés formés

Les études structurales ont démontré qu'il existait dans certains cas de fortes similitudes entre les composés à base de lanthanides et d'actinides. Par exemple, dans la chimie de coordination des oxalates, les oxalates de Ln(III) (avec Ln = Ce, Nd) sont isostructuraux des oxalates d'An(III) (avec An = Am, Pu) [20], [42]-[43]. De même, les oxydes d'actinides UO₂ et PuO₂ par exemple ont une structure identique à celle de l'oxyde de cérium CeO₂ présenté ci-dessous. L'utilisation des lanthanides comme simulants non radioactifs des actinides a conduit à de nombreuses recherches dans plusieurs domaines dont la dissolution [44], la décomposition thermique d'oxalates [45], la fabrication de combustibles [46], [47] et la vitrification [48].

III.3.2.2. L'oxyde de cérium : CeO₂

Le cérium est un métal de numéro atomique $Z = 58$ qui fait partie du groupe des lanthanides aussi appelé « terres rares ». Cette catégorie englobe la ligne de la classification périodique allant du lanthane (57) au lutétium (71). La structure électronique du cérium est $[\text{Xe}] 4f^1-5d^1-6s^2$. Il possède deux degrés d'oxydation stables : +III et +IV. Etant donné que ce métal est très réactif avec l'oxygène, le cérium va former deux oxydes stœchiométriques de formules chimiques Ce₂O₃ (Ce³⁺) et CeO₂ (Ce⁴⁺). L'oxyde de cérium(IV), appelé « cérine », dispose d'une masse volumique théorique de 7,22 g.cm⁻³ et adopte une structure cristallographique cubique de type fluorine (CaF₂) [49] et de groupe d'espace Fm $\bar{3}$ m. La valeur du paramètre de maille est de 5,411 Å. Cette structure correspond à un agencement cubique à faces centrées de cations Ce⁴⁺ dans lequel tous les sites tétraédriques sont occupés par des ions O²⁻. Les ions oxygène forment alors un sous réseau anionique cubique simple. Cette structure cristalline, stable de la température ambiante jusqu'à sa température de fusion (2477°C), est schématisée sur la Figure I-14.

Les applications de céramiques à base d'oxyde de cérium sont très variées. On peut citer leur utilisation dans le domaine de la catalyse (*i.e.* systèmes d'échappement automobile) [50]–[52], du stockage de l'oxygène [53], [54], des matériaux de polissage [55], de l'optique [56], [57], du biomédical [58] ou bien encore des piles à combustible de type SOFC (*Solid Oxide Fuel Cells*) [59], [60].

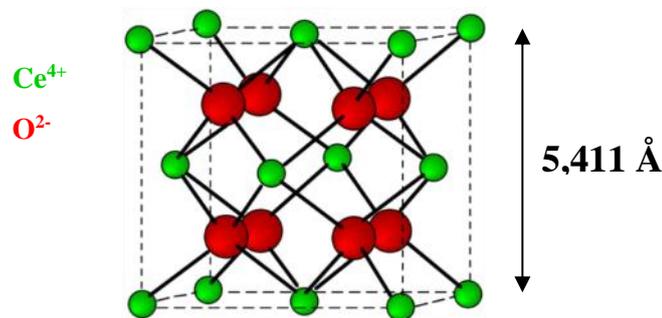


Figure I-14 : Structure de type fluorine de CeO₂ [49].

Malheureusement, du fait de son caractère réfractaire, la température de frittage de ces céramiques est généralement comprise entre 1500 et 1800°C [61]. Ces températures sont généralement trop élevées pour être mises en œuvre en industrie. Une solution pour diminuer cette température est soit d'introduire des atomes d'éléments dans le réseau cristallin de l'oxyde de cérium afin de générer des défauts supplémentaires et d'accélérer le déplacement de matière soit d'ajouter des composés permettant la formation d'une phase liquide dans la gamme de températures de frittage de CeO₂. Une autre solution est de synthétiser des poudres nanocristallines très pures de CeO₂. Dans ce cas, il est possible d'accélérer les cinétiques de densification de ce matériau et ainsi de diminuer la température de frittage.

La cérium a fait l'objet de nombreuses études du fait de son vaste potentiel d'application dans l'industrie. Plusieurs méthodes de synthèse ont été mises en œuvre dans la littérature pour produire des poudres très pures et de taille nanométrique. Des méthodes très variées en voie aqueuse ont été étudiées et reposent le plus souvent sur le principe de précipitation en milieu homogène. Une solution mère vectrice du métal étudié est tout d'abord élaborée. Dans la littérature, c'est le nitrate de cérium (hexahydraté : $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ou non hydraté : $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$) qui est généralement utilisé et dissout dans un solvant aqueux. On distingue deux techniques de précipitation : la méthode directe ou le procédé inverse. La première consiste à introduire lentement l'agent précipitant dans la solution mère afin de former un précipité précurseur de l'oxyde souhaité. La méthode inverse consiste à introduire la solution mère dans une solution contenant l'agent précipitant. Quelle que soit la méthode, le précurseur obtenu est ensuite calciné à des températures comprises entre 400°C et 800°C de manière à éliminer les résidus de synthèse et convertir le précurseur en oxyde. Les différents précipitants utilisés sont l'urée [62], [63], l'hydroxyde d'ammonium [63], l'hexaméthylentétramine (HMT) [63], [64], l'hydrazine [65], le carbonate d'ammonium [66] ou encore l'acide oxalique [67]. Pour éviter d'utiliser l'eau comme solvant qui peut induire une agglomération des particules, il a aussi été montré qu'il était possible d'utiliser un solvant organique tel qu'un alcool qui joue alors le rôle de dispersant [68]. Une autre méthode développée pour élaborer des poudres oxyde ultrafines est la synthèse hydrothermale dans laquelle le précipité précurseur de cérium est converti en oxyde en conditions hydrothermales [69], [70], [71]. Des procédés de synthèse alternatifs autres que la précipitation, ont été expérimentés en parallèle tels que la synthèse par hydrolyse forcée [72], électrochimique [73], par décomposition thermique de nitrates [74], par évaporation thermique [75], à l'état solide [76] ou par combustion d'un spray précurseur [77].

III.3.3. Les voies de synthèse appliquées aux simulants

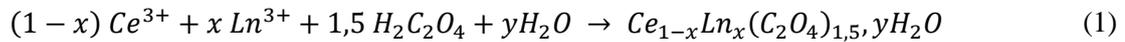
III.3.3.1. Voie oxalique

L'acide oxalique ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) est un diacide dont la forme la plus basique est bidentée, c'est-à-dire que deux atomes d'une même molécule sont susceptibles de former une liaison avec un cation. Le ligand oxalate $[\text{C}_2\text{O}_4]^{2-}$ est un complexant chimique important utilisé pour la complexation et la précipitation de nombreux cations métalliques aux degrés d'oxydation +III et +IV. La solubilité des sels d'oxalates est extrêmement faible en milieu aqueux et nitrique, surtout dans le cas des lanthanides(III) [78] et des actinides(III ou IV) [79]. C'est pourquoi cet acide a été retenu industriellement pour la conversion du nitrate de plutonium en oxyde de plutonium. Ce procédé est divisé en deux étapes principales :

- la précipitation du (ou des) cation(s) métallique(s) sous forme d'oxalate simple (ou mixte) ;
- la calcination de l'oxalate pour former l'oxyde (simple ou solution solide).

Les oxalates de formulation $\text{Ce}_{1-x}\text{Ln}_x(\text{C}_2\text{O}_4)_{1,5} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}$ ou Yb) ont été préparés par précipitation directe à partir d'un mélange de solutions contenant les cations. La

précipitation de quelques grammes de chaque oxalate est réalisée par ajout rapide du mélange de cations dans la solution d'acide oxalique (en excès) sous agitation. La précipitation de l'oxalate intervient alors très rapidement (germination). Elle est suivie d'une étape de mûrissement sous agitation pendant quelques minutes (croissance). Le précipité est alors filtré puis lavé plusieurs fois à l'eau désionisée. L'oxalate est ensuite séché quelques heures à l'étuve à 90°C. La réaction de précipitation peut s'écrire :



III.3.3.2. Voie NPG

La voie de synthèse NPG (Nitrate Polyacrylamide Gel) est une méthode de synthèse par chimie douce qui correspond à une modification du procédé sol-gel basique. Le procédé consiste à élaborer une poudre d'oxyde à partir d'une solution aqueuse contenant les cations métalliques en passant par l'élaboration d'un gel. A. Magrez *et al.* [80] ont décrit ce procédé en trois grandes étapes :

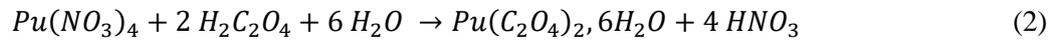
- Préparation d'une solution aqueuse en milieu acide. Cela correspond à la dissolution de précurseurs métalliques (nitrates) dans les proportions voulues dans de l'eau désionisée en présence d'acide nitrique. Un agent complexant est ajouté afin d'éviter toute précipitation (acide citrique généralement).
- Gélification. Il s'agit d'un traitement thermique de la solution entre 70°C et 200°C et ajout d'un monomère tel que l'acrylamide ou l'acide acrylique, d'un réticulant le N,N'-méthylène-bis-acrylamide et d'un initiateur de polymérisation afin de former un gel.
- Décomposition du gel et formation de l'oxyde. Cette étape correspond à l'élimination de l'eau et des espèces organiques dans un four micro-onde (xérogel). Une fois broyé, un traitement de déliantage est nécessaire pour éliminer les résidus organiques. Enfin, une calcination peut être nécessaire pour atteindre une poudre monophasée et cristallisée ou bien pour permettre une réaction solide-solide (composé polyphasé ou solution solide).

Cette méthode a été utilisée pour synthétiser des poudres d'oxydes [81] notamment des nanopoudres d'alumine [75], [76], de manganite de lanthane [84], des poudres pour les applications SOFC [78] [79] [87] [88] ou encore de YAG (*Yttrium Aluminium Garnet*) pur [89] ou dopé au cérium(III) [90]. Cette voie de synthèse peut être considérée comme une dénitrification thermique mais est tout de même bien différente des procédés employés pour le retraitement par Haas *et al.* [31] (MDD) et Koizumi *et al.* [32] (MH) où un phénomène d'auto-combustion se produit. La différence la plus notable est le passage d'une solution à un gel avant d'aboutir à une poudre. En général, ce procédé est employé afin d'obtenir une taille de particules la plus faible possible afin d'augmenter la réactivité du composé formé au cours de son frittage. Dans le milieu nucléaire, cette voie de synthèse de dénitrification thermique

avancée en présence d'additifs organiques est en cours de développement. L'objectif est de permettre une conversion directe et continue en oxydes d'uranium et de plutonium tout en respectant les spécifications industrielles. Seule la voie oxalique sera étudiée durant ce travail.

III.3.4. Transposition aux oxydes d'actinides

L'intérêt majeur de la conversion oxalique est d'utiliser un réactif qui ne produit pas d'effluents problématiques lors du retraitement (H_2O , CO , CO_2) et qui est résistant à la radiolyse. La conversion oxalique du nitrate de Pu(IV) en oxyde (Figure I-15) permet de recycler plus de 99,9% du plutonium en produisant peu de déchets secondaires (voir paragraphe III.3.3.1). L'acide oxalique est mélangé à la solution nitrique contenant le plutonium et une réaction de précipitation apparaît sous la forme :



La réaction se produit dans un réacteur à effet vortex. Après filtration, la poudre d'oxalate obtenue est calcinée sous air dans un four de calcination dans lequel l'oxalate se décompose en plusieurs étapes détaillées par Vigier *et al.* [20] pour former le dioxyde correspondant :

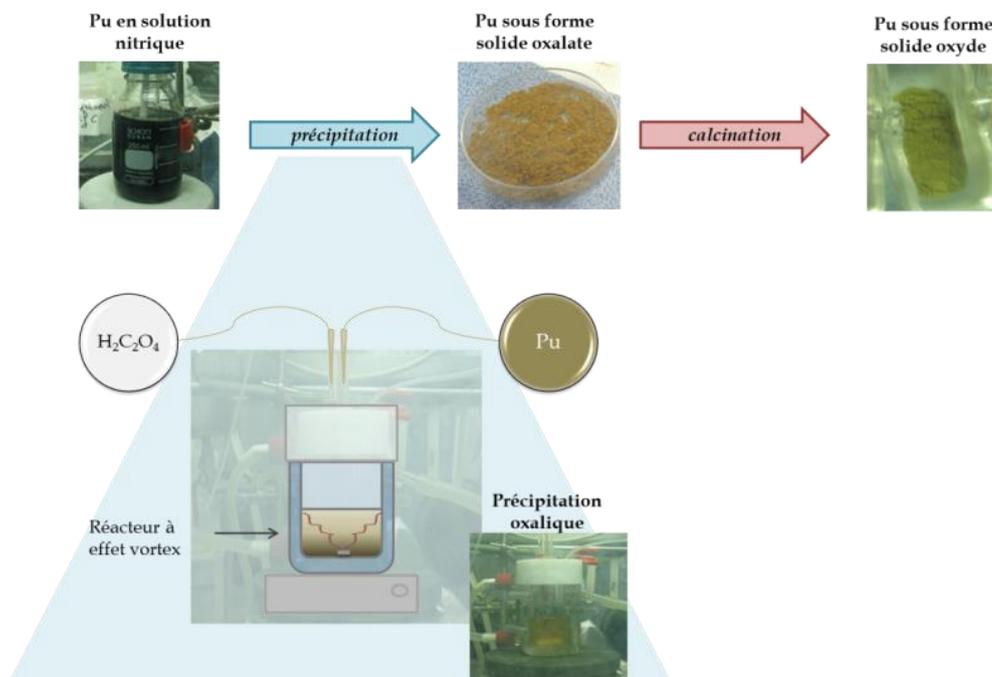
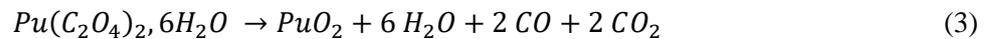


Figure I-15 : Schéma simplifié de la précipitation oxalique du plutonium.

L'oxyde de plutonium(IV) de groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ présente une structure de type fluorine comme CeO_2 . Il est enfin cobroyé avec l'oxyde d'uranium appauvri suivant le procédé MIMAS pour la fabrication du combustible MOx (Figure I-7). Des solutions sont actuellement à l'étude afin de permettre une gestion groupée des actinides à des états d'oxydation distincts [25], [26] afin de limiter les risques de prolifération du PuO_2 et de permettre la synthèse de poudres oxydes sous forme de solutions solides ou de mélanges intimes d'oxydes très réactifs.

IV. Développement d'un nouveau procédé de mise en forme des combustibles nucléaires

IV.1. Problématiques actuelles

Actuellement, de nombreuses recherches portent sur le développement de la Génération IV de réacteurs nucléaires. Concernant le traitement-recyclage des combustibles nucléaires usés, la fabrication du MOx-RNR devra se faire en considérant une évolution des procédés actuels PUREX-MIMAS. En effet, les spécifications de ce combustible, présentées dans la partie III.2.1, démontrent certaines limitations. Ainsi, le nouveau cahier des charges impose de nouvelles spécifications :

- une augmentation de la teneur en plutonium jusqu'à des taux voisins de 25% à 30% atomique (contre 5% à 10% atomique actuellement) ;
- le développement d'une nouvelle géométrie de combustible (cylindre annulaire) afin de s'adapter au comportement du combustible en réacteur RNR (III.2.3) ;
- l'augmentation de la taille des pastilles de combustible afin de limiter leur nombre dans les crayons ;
- le développement d'un procédé peu, voire non disséminant (élimination des poussières hautement volatiles et radioactives).

Les problématiques sont donc multiples et il convient d'y répondre par l'amélioration des procédés actuels de fabrication. Du fait de l'hétérogénéité en composition des combustibles MOx ayant une teneur faible en plutonium (II.2.2.2), il est nécessaire de trouver un moyen d'améliorer l'homogénéité chimique du futur combustible pour éviter la formation d'amas plutonifères. De plus, afin de répondre aux caractéristiques géométriques (*e.g.* pièces de combustible de forme annulaire), il est essentiel d'envisager un nouveau procédé de mise en forme. Ce dernier devra ainsi permettre l'élaboration de céramiques de forme complexe, la diminution des poussières et la transition progressive de la Génération III (REP) à la Génération IV (RNR). C'est pourquoi cette étude va se focaliser sur le développement d'un procédé de mise en forme innovant notamment par voie liquide compatible avec le domaine d'application nucléaire. Ce type de voie présente de nombreux avantages développés par la suite tels que la limitation de la dissémination (pas de manipulation de poudres fines) mais pose

également un problème lié au risque non négligeable de criticité. Le risque de criticité concerne les installations du cycle du combustible et repose sur une réaction en chaîne non contrôlée. A titre d'exemple, une faible quantité de matières fissiles en présence d'eau peut engendrer un risque de criticité accru, c'est-à-dire une divergence de la réaction en chaîne. C'est pourquoi des mesures devront être prises afin de prévenir cet inconvénient majeur. Le paragraphe suivant présentera donc les procédés traditionnels de mise en forme par voie liquide des céramiques de manière à préciser leurs avantages et inconvénients vis-à-vis de l'application nucléaire visée.

IV.2. Rappels sur les procédés d'élaboration usuels des céramiques

Les céramiques sont le plus souvent obtenues après une consolidation à haute température (*i.e.* frittage) d'un compact granulaire obtenu au préalable par mise en forme d'une poudre. Le procédé d'élaboration d'une céramique peut ainsi être schématisé par l'organigramme présenté à la Figure I-16. L'étape de mise en forme repose sur de nombreux procédés, possédant chacun leurs spécificités mais dont le choix est avant tout orienté suivant les caractéristiques des pièces à fabriquer et le marché visé telles que la dimension, les tolérances dimensionnelles, la compacité, la pureté, la cadence de production, le coût.

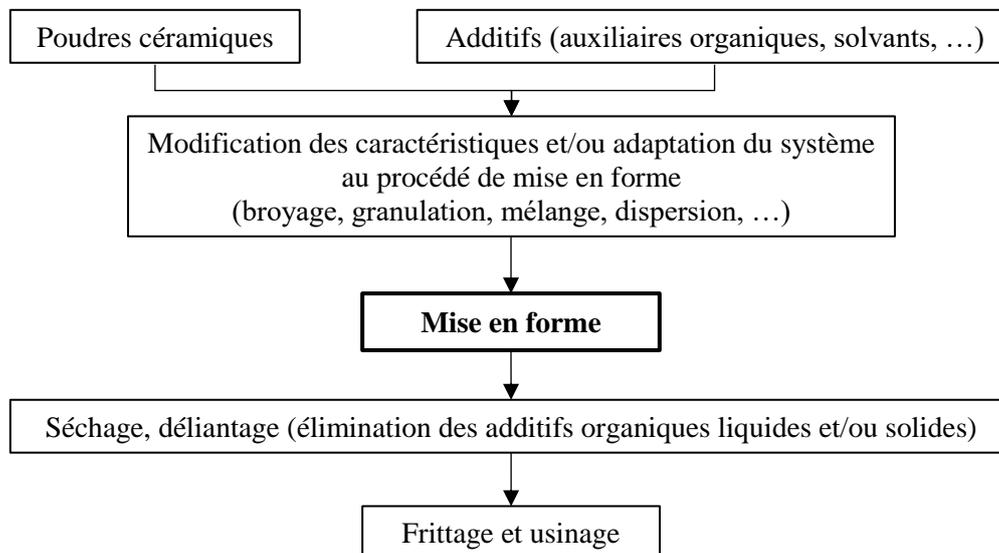


Figure I-16 : Procédé d'élaboration général d'une pièce céramique.

Ces procédés de mise en forme peuvent être répartis en trois familles comme schématisé sur la Figure I-17 : la voie solide, la voie liquide et la voie plastique. La différence entre ces procédés repose en partie sur la quantité utilisée de solvant dans le mélange de poudre, de la suspension et de la pâte. A titre indicatif, pour un solvant aqueux, les poudres (granules) utilisées pour le pressage contiennent généralement moins de 2% d'humidité, les pâtes entre 5% et 15% et les suspensions entre 20% et 50% en masse.

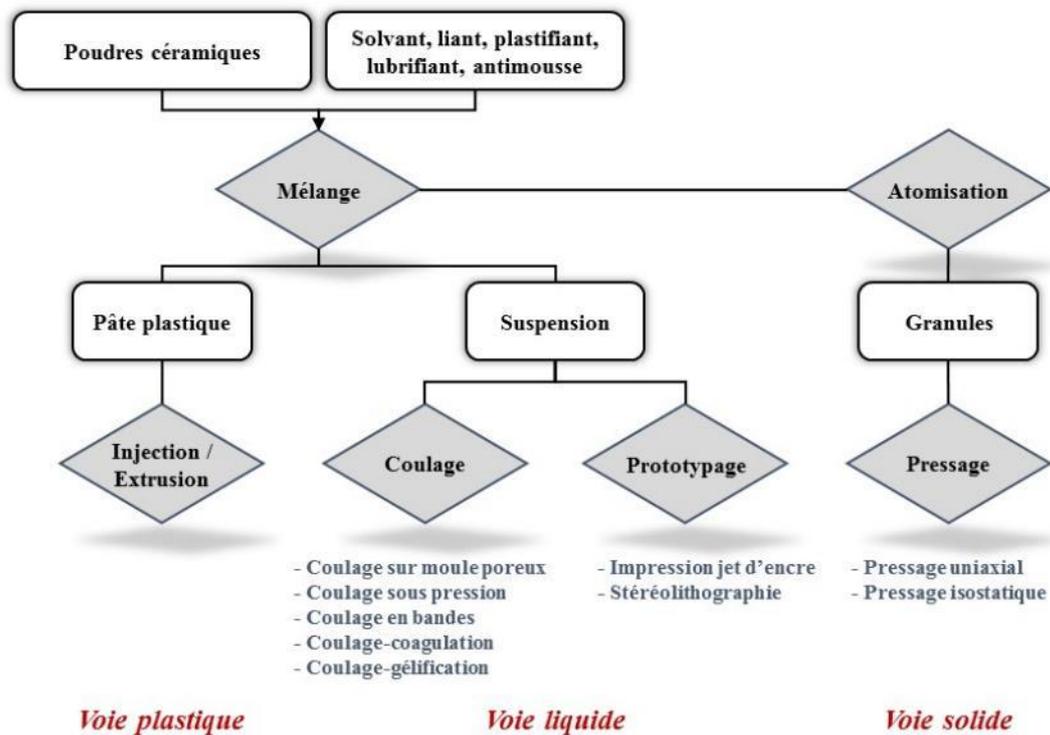


Figure I-17 : Procédés de mise en forme des céramiques.

IV.2.1. Les procédés de mise en forme des céramiques massives

IV.2.1.1. La voie solide

Le pressage est une voie de mise en forme très utilisée pour l'élaboration de pièces céramiques. Cette voie est actuellement privilégiée pour la fabrication du combustible nucléaire. Cette technologie reste relativement simple à mettre en œuvre, peu coûteuse et permet d'obtenir des pièces à des cadences élevées. Le pressage consiste à compacter une poudre (granulée ou non) dans une matrice rigide (pressage uniaxial) ou dans un moule flexible (pressage isostatique). Pour le pressage uniaxial, la matière première est introduite dans une matrice où une force sera appliquée entre deux pistons selon une seule direction (simple effet) ou bien les deux directions opposées (double effet) comme illustré sur la Figure I-18(a). Le pressage isostatique consiste à appliquer une pression sur un fluide (eau, huile, ...). Ce dernier va lui-même transmettre cette pression dans toutes les directions à la poudre disposée dans un moule flexible ayant une forme proche de la pièce finale. Cette technologie peut être déclinée en deux variantes [91] : le procédé en moule humide « wet bag » (Figure I-18(b)) ou en moule sec « dry bag » (Figure I-18(c)). Dans le premier cas, le moule contenant la poudre est immergé dans le fluide dans lequel la pression est appliquée. Dans le second cas, le moule fait partie intégrante de la matrice et la pression est fournie par le fluide autour de la pièce et par des poinçons comme en pressage uniaxial (double effet). Ce procédé est plus coûteux que le simple pressage uniaxial et ne permet pas de cadence

de production élevée. Il reste ainsi plutôt utilisé pour des pièces de forme complexe et/ou de compacité très homogène.

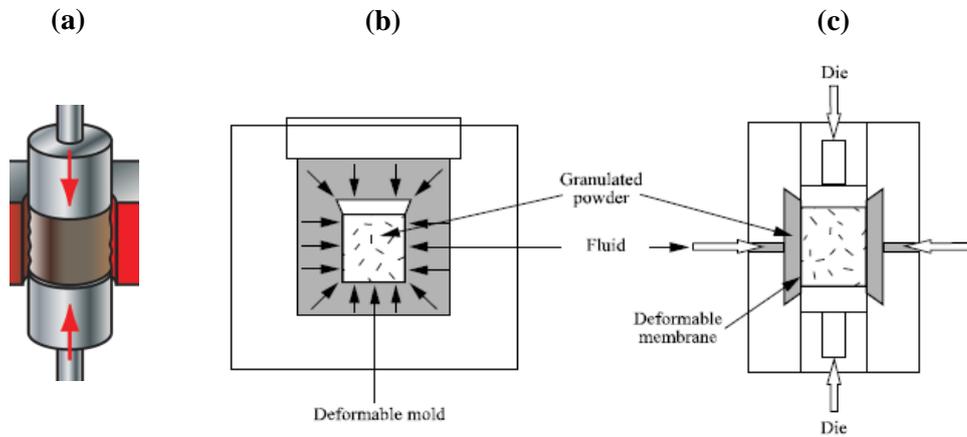


Figure I-18 : Mise en forme par pressage uniaxial à double effet (a), par pressage isostatique en moule humide (b), par pressage isostatique en moule sec (c).

IV.2.1.2. La voie plastique

Les principaux procédés de mise en forme par voie plastique sont l'extrusion et l'injection. Ils utilisent des pâtes plastiques céramiques avec un comportement rhéologique adapté au procédé (rhéofluidifiant avec seuil). Le mélange est composé de poudres céramiques ainsi que d'un composé argileux et/ou de liants-plastifiants organiques afin d'assurer la cohésion de la pièce. Le choix des composants est un paramètre important afin de rendre plus ductile le mélange (plastifiant), de minimiser les forces de frottement lors du mélange (lubrifiant) et d'améliorer la stabilité de la pâte céramique (dispersant). Le tout est disposé dans un malaxeur pour avoir un mélange homogène, sans agglomérat avec un pourcentage volumique de poudre élevé.

L'extrusion

Ce procédé consiste à forcer le passage d'une pâte à travers une filière qui peut être chauffée de géométrie donnée à l'aide d'un piston ou bien d'une vis sans fin (Figure I-19). La pâte est ensuite coupée en sortie d'extrudeuse afin de former la pièce finale. Le matériau doit posséder une résistance mécanique suffisante afin de ne pas se déformer en sortie de filière durant les manipulations ou sous l'effet de son propre poids. Ce procédé est privilégié pour la fabrication de pièces présentant un profil donné sur une grande longueur (cylindres pleins ou creux, barres, etc.).

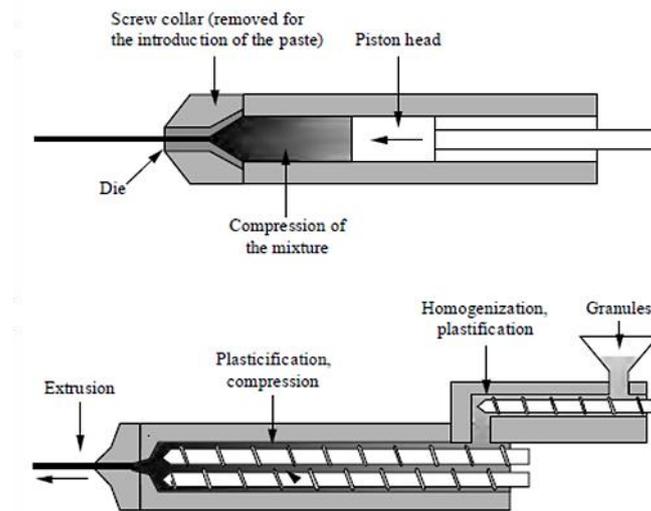


Figure I-19 : Les deux techniques d'extrusion : à piston (haut) et à vis (bas) [91].

L'injection

Ce procédé vise à forcer l'introduction de la pâte plastique dans la cavité d'un moule fermé. Ce mélange, généralement thermofusible, est chauffé dans une enceinte (diminution de la viscosité lors du remplissage) puis forcé à traverser une buse de faible diamètre dans le moule dont la température est inférieure au point de fusion du mélange [91]. Après solidification, la pièce est éjectée du moule. Il existe deux méthodes d'injection d'après la Figure I-20 : haute pression (de 50 à 300 MPa) et basse pression (de 1 à 5 MPa). Cette technique permet la fabrication de pièces céramiques de formes complexes et de dimensions bien contrôlées avec une cadence élevée (technologie issue de la plasturgie). Elle permet la fabrication de pièces céramiques utilisées dans le textile (guide-fils), l'électronique (boîtiers), l'automobile (soupapes) ou le médical (implants dentaires). L'inconvénient principal reste la taille limitée des pièces (de l'ordre de 1 cm³ maximum) et le coût élevé des moules.

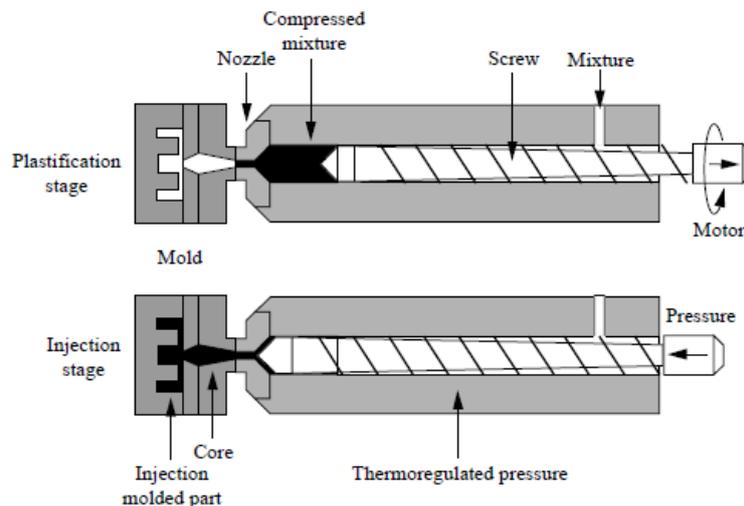


Figure I-20 : Principe de l'injection à haute pression [91].

IV.2.1.3. La voie liquide

La voie liquide repose sur la formulation et la mise en œuvre de suspensions. Celles-ci sont constituées d'une poudre céramique dispersée dans un milieu liquide. On distingue généralement les suspensions aqueuses (avec l'eau comme liquide) des suspensions non-aqueuses (avec un liquide organique : éthanol, huile, glycérol, etc.). Son intérêt réside dans la grande variété de procédés de mise en forme qui en découle et dans sa grande flexibilité qui en fait un procédé particulièrement adapté pour la fabrication de pièces de formes complexes. La suite de ce paragraphe présente brièvement les principaux procédés de mise en forme par voie liquide utilisés industriellement pour la fabrication de céramiques massives.

Le coulage sur moule poreux « slip casting »

Ce procédé consiste à couler une suspension dans un moule poreux, généralement en plâtre (Figure I-21). La migration du liquide dans la porosité du moule va permettre la formation d'une couche consolidée de particules céramiques contre les parois du moule. Le mécanisme de migration du liquide dans la porosité est lié à l'effet de succion capillaire. Les caractéristiques du réseau poreux (distribution en taille) et la nature du moule (plâtre, résine, etc.) auront ainsi une importance primordiale sur la vitesse de formation de la pièce crue. Une fois l'épaisseur désirée atteinte, l'excédent de suspension est vidé, la pièce est démoulée après consolidation, séchée puis enfin frittée.

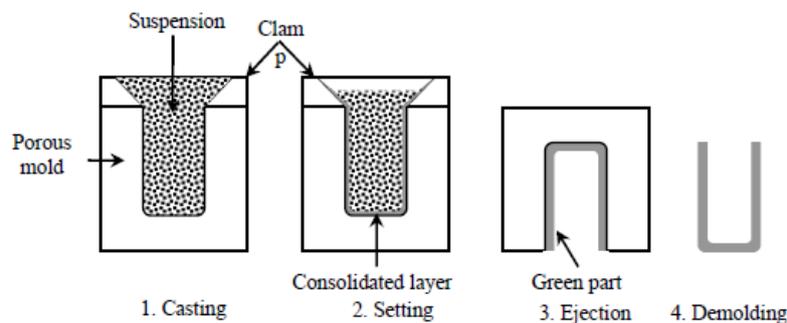


Figure I-21 : Les étapes du coulage sur moule poreux [91].

Cette méthode de mise en forme présente de nombreux avantages puisqu'elle permet la réalisation de pièces de formes complexes à faible coût avec souvent de hautes densités et des microstructures uniformes. Néanmoins, les inconvénients majeurs de ce procédé reposent sur une faible cadence de fabrication (temps de séchage élevé, notamment pour des poudres à granulométrie fine) et parfois une faible assurance d'obtention de bonnes tolérances dimensionnelles (stabilité de forme lors du frittage). Cependant, il est employé pour mettre en forme des céramiques aussi bien traditionnelles (e.g. éviers, sanitaires, tasses en porcelaine) que techniques (e.g. plaques et creusets en céramiques réfractaires, céramiques transparentes, ...).

Le coulage sous pression « pressure casting »

Il est similaire au procédé ci-dessus à la différence près qu'une pression est appliquée lors du coulage de la suspension céramique dans le moule poreux. L'apport d'une pression supplémentaire, en plus de la pression capillaire du moule ($< 0,2$ MPa pour le plâtre), diminue le temps de prise en forçant le passage du liquide à travers la porosité du moule. De plus, les pièces crues obtenues présentent généralement une compacité et une cohésion plus élevées que par simple coulage. Ce procédé permet donc de diminuer le temps de prise des pièces et donc d'accroître la cadence de fabrication mais possède également plusieurs limitations. En effet, la pression appliquée entraîne parfois l'utilisation de moules plus résistants (et donc plus onéreux), les poudres fines vont colmater la porosité des moules, il faut donc appliquer de hautes pressions pour les poudres submicrométriques et des hétérogénéités peuvent s'ajouter en début de procédé [92]. Ce procédé est particulièrement utilisé pour la fabrication de pièces de grandes dimensions à base de grès telles que des éviers ou bacs de douche, mais aussi de nombreuses céramiques techniques.

Le coulage-gélification « gel casting »

L'obtention d'une pièce crue repose ici sur un processus de gélification *in-situ* de la suspension dans un moule non poreux (Figure I-22). La gélification peut être provoquée par divers mécanismes tels que des réactions chimiques de polymérisation. Suivant les composés chimiques mis en jeu, la gélification peut être engendrée par une élévation ou une baisse de la température, par l'ajout d'un catalyseur ou encore d'un complexant. Les molécules organiques formant le gel vont constituer une matrice rigide contenant les particules de poudre céramique. Il est ainsi possible d'élaborer des pièces de forme complexe étant donné que la suspension va épouser la forme du moule non poreux dans lequel elle aura été coulée. Ce procédé est toutefois peu adapté à de fortes cadences de production actuellement. Néanmoins, il sera possible d'accélérer les cinétiques de gélification en jouant sur la nature des amorceurs et des catalyseurs pour pallier à cet inconvénient. Il implique la mise en œuvre de certains additifs (dispersants, initiateur, catalyseur, durcisseur, etc.) potentiellement nocifs et il est nécessaire d'avoir un taux de charge élevé afin de limiter la déformation des pièces lors des étapes de séchage, de déliantage puis de frittage.

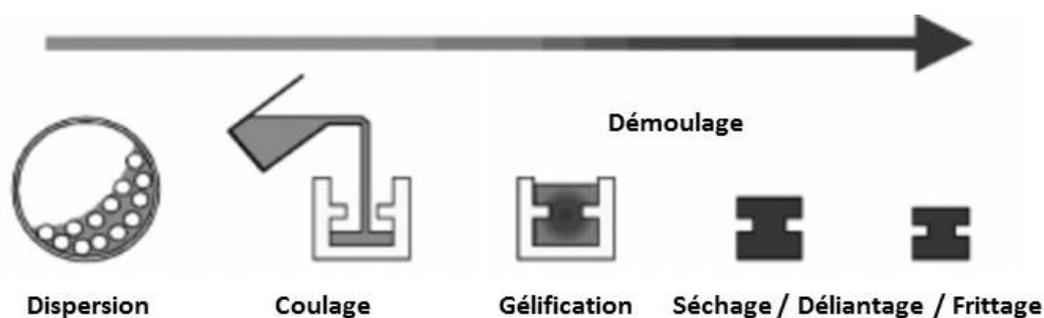


Figure I-22 : Les étapes des procédés de coulage-gélification.

Tout un panel de procédés de mise en forme de céramiques est donc à disposition et il convient de comparer les avantages et inconvénients de chacun d'entre eux (Tableau I-3).

Procédé de mise en forme	Avantages	Inconvénients
Pressage uniaxial	<ul style="list-style-type: none"> • Simplicité • Faible coût • Cadence élevée 	<ul style="list-style-type: none"> • Forme limitée des pièces • Microstructure hétérogène (gradient de densité)
Extrusion	<ul style="list-style-type: none"> • Procédé continu • Meilleur procédé pour la fabrication de pièces tubulaires 	<ul style="list-style-type: none"> • Mélange des constituants à parfaitement contrôler • Quantité d'éléments organiques
Injection	<ul style="list-style-type: none"> • Pièces de forme complexe et de dimension contrôlée • Cadence élevée 	<ul style="list-style-type: none"> • Taille limitée des pièces • Coût élevé (moules)
Coulage sur moule poreux	<ul style="list-style-type: none"> • Faible coût • Pièces de forme complexe denses à microstructure homogène 	<ul style="list-style-type: none"> • Faible cadence • Tolérance dimensionnelle
Coulage sous pression	<ul style="list-style-type: none"> • Cadence plus élevée et pièces de forme complexe plus denses et cohésives que précédemment 	<ul style="list-style-type: none"> • Coût plus onéreux que précédemment (moules) • Hétérogénéités en début de procédé
Coulage-gélification	<ul style="list-style-type: none"> • Pièces de forme complexe denses à microstructure homogène • Faible quantité d'espèces organiques 	<ul style="list-style-type: none"> • Faible cadence • Tolérance dimensionnelle • Molécules organiques utilisés

Tableau I-3 : Principaux avantages et inconvénients des procédés de mise en forme de céramiques massives.

Le procédé robuste de pressage uniaxial servira de comparaison tout au long de ce manuscrit. Les inconvénients des procédés relatifs à la voie plastique notamment dans un environnement nucléaire (étape de mélange à parfaitement contrôler, quantité d'espèces organiques, etc.) ont conduit à ne pas les étudier lors de ces travaux de recherche. Du côté de la voie liquide, le coulage sur moule poreux, actuellement étudié dans le cadre d'une thèse au CEA Marcoule, était un candidat sérieux dans cette étude. Du fait des problèmes de traitements des effluents, ce travail s'est plutôt orienté vers un procédé en voie liquide de type coulage-gélification. En effet, ce procédé a la particularité de permettre la fabrication de pièces de formes variées et avec des microstructures homogènes. Par ailleurs, la quantité

utilisée globale d'espèces organiques est faible, limitant par la suite les phénomènes de radiolyse tout en facilitant les étapes de traitement thermique. Le problème lié à la toxicité des molécules gélifiantes sera discuté tout au long de ce travail et des solutions seront proposées.

IV.2.2. Intérêts de la voie liquide de mise en forme

Les procédés céramiques de mise en forme par voie liquide ont été largement développés depuis plusieurs années afin d'améliorer l'homogénéité des matériaux et d'atteindre des formes complexes [93]–[95]. Les travaux réalisés par Krell *et al.* sur l'alumine [96] montrent clairement que dans ce cas, un compact granulaire parfaitement homogène peut être obtenu à partir d'une suspension stable de particules céramiques. En effet, en comparant notamment les propriétés microstructurales des compacts granulaires crus et frittés en fonction du procédé de mise en forme utilisé (pressage uniaxial, pressage isostatique à froid, coulage sur moule poreux et coulage-gélification), il ressort de cette étude que le procédé de mise en forme utilisé conditionne en grande partie la microstructure des pièces crues et, par voie de conséquence, leur réactivité au frittage ainsi que leurs propriétés d'usage [97].

Les procédés par voie liquide comme le coulage-gélification, lorsqu'ils sont bien maîtrisés, permettent d'éviter la présence de pores de grande dimension (supérieur à la moitié de la taille des particules) à l'intérieur des pièces crues et favorisent généralement une distribution resserrée en taille des pores. Ces procédés permettent donc de favoriser le frittage du matériau à basse température et évitent le phénomène de frittage différentiel souvent observé à l'issue des procédés voie sèche. En effet, dans ce cas le réarrangement des particules est limité à cause des forces de friction entre elles ce qui engendre généralement des distributions en taille de pores plus étendues (Figure I-23).

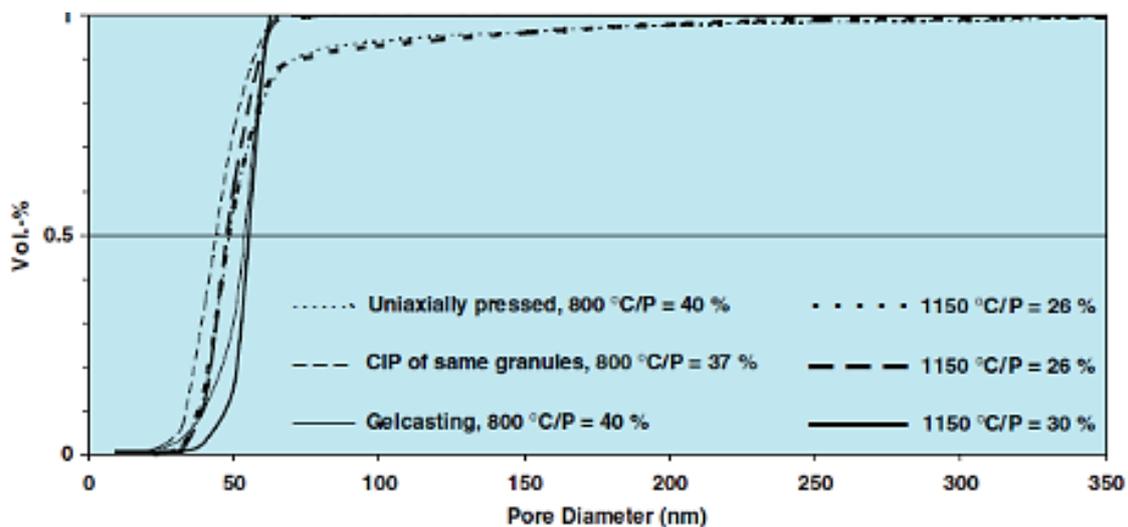


Figure I-23 : Distribution en taille de pores d'échantillons d' Al_2O_3 élaborés par pressage uniaxial, pressage isostatique à froid et coulage-gélification [96].

Sur la base de ces travaux et de leurs conclusions qui démontrent les nombreux avantages des procédés de mise en forme par voie liquide, il a été choisi de développer dans cette thèse un procédé de coulage-gélification appliqué aux combustibles nucléaires. Le paragraphe suivant s'attache donc à présenter les spécificités de ce procédé.

IV.2.3. Le procédé de coulage gélification

IV.2.3.1. Principe

Le procédé de coulage-gélification a été notamment développé au laboratoire national d'Oak Ridge (ORNL) aux Etats-Unis par Omatete et Janney durant les années 1990 [98]–[101]. Il repose sur la gélification d'une suspension de particules céramiques à l'aide d'un polymère. La cohésion de la pièce est assurée par la formation d'un réseau polymérique. Le procédé dont le principe a été décrit dans la partie IV.2.1.3, schématisé sur la Figure I-24, peut être divisé en six étapes principales :

- **Etape 1 :** Stabilisation d'une suspension aqueuse de poudres céramiques contenant les agents gélifiants ;
- **Etape 2 :** Initiation de la polymérisation par différents processus ;
- **Etape 3 :** Coulage dans un moule non poreux de forme plus ou moins complexe ;
- **Etape 4 :** Gélification de la suspension ;
- **Etape 5 :** Traitements thermiques à basse température : séchage et déliantage (élimination du solvant et des auxiliaires organiques) ;
- **Etape 6 :** Traitement thermique à haute température : frittage (densification).

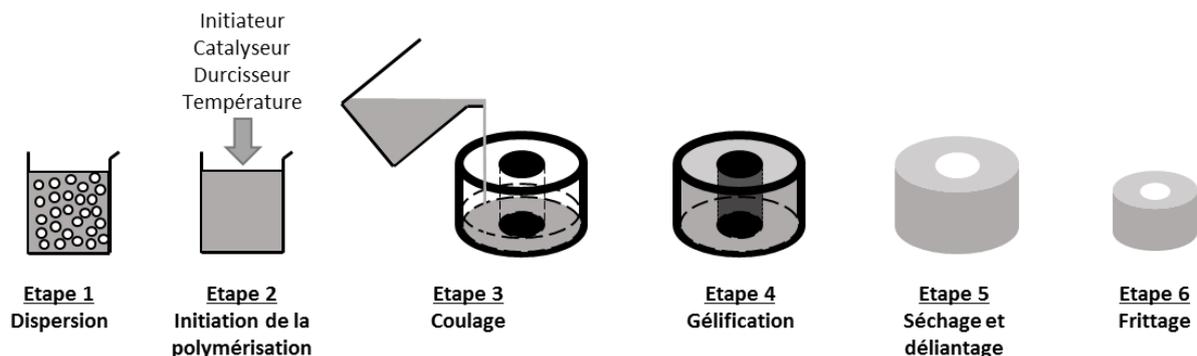


Figure I-24 : Schéma de principe du procédé de mise en forme par coulage-gélification.

La partie suivante vise à présenter les différentes formulations étudiées dans la littérature et de sélectionner celles qui seront retenues en fonction des réactions mises en jeu et de leur nature afin d'élaborer des pièces céramiques par coulage-gélification.

IV.2.3.2. Formulations et applications du coulage-gélification

Des solvants aqueux ou non aqueux ont été étudiés dans la littérature, toutefois, le système aqueux est préférable car l'eau présente plus d'avantages : une facilité de manipulation, un coût plus faible, l'absence de problèmes environnementaux. Ainsi, les formulations présentées par la suite concernent exclusivement des solvants aqueux même si des systèmes non aqueux existent [102]–[104]. Les formulations sont divisées en fonction du type de mécanisme réactionnel conduisant à la gélification (chimique, complexation ou thermique) et de la nature du gel formé :

- Gels chimiques : ajout de composés chimiques (initiateurs, catalyseurs, durcisseurs) induisant une réaction de polymérisation de monomères (radicalaire, polyaddition, ...) et réticulation de chaînes polymériques ;
- Gels physiques : réaction de complexation ou induite par la température (thermique).

Gels chimiques

Les amides

Les systèmes gélifiants utilisant des molécules à base d'amides sont relativement bien décrits dans la littérature. La fonction amide dérive de la fonction carboxylique (COOH) par un remplacement de la fonction hydroxyle –OH par –NH₂ (amide primaire), –NHR (amide secondaire) ou –NRR' (amide tertiaire) avec des groupements alkyles R et R', différents de H. Les formulations décrites sont relativement complexes et font généralement intervenir un monomère, un agent réticulant, un initiateur et un catalyseur. Dans ce cas, il se produit une polymérisation en chaîne de type radicalaire. Cette voie de polymérisation fait intervenir comme espèce active des radicaux qui possèdent un ou plusieurs électrons non appariés (célibataire) sur leurs couches externes. La présence d'un électron célibataire confère à ces molécules une grande instabilité (elles ne respectent pas la règle de l'octet), ce qui signifie qu'elles ont la possibilité de réagir avec de nombreux composés. Les radicaux sont généralement obtenus par rupture de liaisons chimiques selon des conditions multiples et variées (réaction chimique, température, rayonnement ionisant, etc.) La réaction de polymérisation est divisée en trois étapes :

- Amorçage. Elle consiste en la réaction d'un radical primaire (A°) avec la première molécule de monomère (M) sous l'effet d'un apport d'énergie d'origine thermique, photochimique ou chimique. La vitesse d'amorçage dépendra de la vitesse d'apparition des radicaux primaires.
- Propagation. Ce monomère devient un « macro-radical » (M°) en réagissant successivement avec les autres monomères pour former une chaîne macromoléculaire radicalaire (M_n).
- Terminaison. Les réactions de terminaison mettent en jeu deux macro-radicaux (M_n et M_m), ayant généralement deux degrés de polymérisation distincts (n et m), qui vont se neutraliser soit par combinaison soit par dismutation pour former une chaîne polymérique stable (M_{n+m}).

A titre d'exemple, la première formulation organique mise au point par A. C. Young *et al.* [101] était constituée :

- d'acrylamide « AM » ($C_2H_3CONH_2$) = monomère,
- de N,N'-méthylène-bis-acrylamide « MBAM » ($(C_2H_3CONH)_2CH_2$) = agent réticulant,
- de persulfate d'ammonium « APS » ($(NH_4)_2S_2O_8$) = initiateur,
- de N,N,N',N'-tétraméthyléthylènediamine « TEMED » ($((CH_3)_2NCH_2)_2$) = catalyseur.

Dans ce système, l'APS va réagir avec le TEMED et former des radicaux libres. Ceux-ci vont interagir avec l'acrylamide et constituer un polymère linéaire (1D). Ces chaînes sont ensuite interconnectées par l'intermédiaire du MBAM afin de créer une matrice polymérique emprisonnant le solvant (l'eau) et éventuellement la phase solide qui s'y trouve (la poudre céramique). Ces deux composés (%MBAM + produit de la réaction entre radicaux et acrylamide) forment donc le « gel ». Le système AM/MBAM/APS/TEMED a été employé dans de nombreuses études [105]–[109] mais il s'est avéré que l'acrylamide est un composé neurotoxique. C'est pourquoi des substitués moins toxiques ont été recherchés tel que le méthacrylamide « MAM » ($C_3H_5CONH_2$) [110]–[113]. Le système MAM/MBAM/APS/TEMED est ainsi généralement présenté comme un bon compromis entre la toxicité des composés et la robustesse du procédé de coulage-gélification et sera étudié durant plusieurs années.

Les acrylates

Dans les formulations gélifiantes, les composés acrylates apparaissent comme des substitués non toxiques de l'acrylamide. De même que précédemment, la gélification se traduit par la polymérisation radicalaire d'un monomère en présence d'un agent réticulant, d'un initiateur (APS) et d'un catalyseur (TEMED). Les monomères acrylates sont des esters ($O-C=O-R'$) qui contiennent des groupes vinyles ($C=C$), c'est-à-dire que deux atomes de carbone doublement liés sont directement attachés au carbone du groupe carbonyle ($C=O$). Quelques monomères étudiés dans la littérature sont l'acrylate d'ammonium ($C_2H_3COONH_4$) [114], l'hydroxyéthylacrylate « HEA » ($C_2H_3COO(CH_2)_2OH$) [104], [105] et l'hydroxyéthylméthacrylate « HEMA » ($C_3H_5COO(CH_2)_2OH$) [106], [107].

Les résines époxydes

Contrairement aux systèmes précédents, le processus de polymérisation n'est pas radicalaire dans le cas des résines époxydes. Il s'agit d'une réaction de polyaddition entre les fonctions oxiranes (cycle triangulaire caractéristique d'une résine époxyde $CH_2-O-CH-R$) et un durcisseur (amines, anhydrides d'acides, isocyanates, phénols). Les réactions avec des amines ($R'-NH_2$) sont les plus couramment utilisées notamment en coulage-gélification et peuvent être divisées en plusieurs étapes [119], [120]. La première réaction concernant l'amine primaire et le groupement époxy va produire un groupement alcool secondaire et une amine secondaire par l'ouverture de la fonction oxirane ($R'-NH-CH_2-CH-(OH)-R$). L'amine secondaire réagit à nouveau avec un cycle époxy pour former finalement

une amine tertiaire et deux alcools secondaires ($R'-N-[CH_2-CH(OH)-R]_2$) comme illustré sur la Figure I-25. Ces réactions entraînent une croissance linéaire et un branchement des chaînes jusqu'à la formation finale d'un réseau tridimensionnel et donc du gel. Dans la littérature, la première résine à avoir été étudiée pour l'élaboration de céramiques par coulage-gélification est le sorbitol polyglycidyl ether (SPGE) [121]–[123]. Cependant, du fait de sa viscosité élevée et de sa faible solubilité dans l'eau, de nouvelles molécules ont été examinées pour le remplacer. Il s'est avéré que l'éthylène glycol diglycidyl ether (EGDGE) était un bon substitut au SPGE [124]–[126] du fait de sa plus faible viscosité, sa meilleure solubilité et une résistance mécanique accrue du cru obtenu [127], [128]. En raison de ses propriétés, cette résine a été choisie dans le cadre de ce travail.

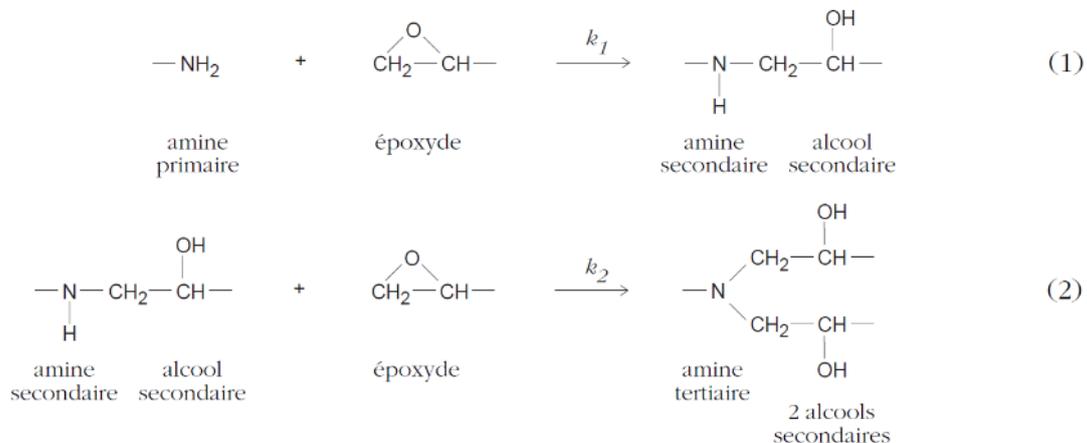


Figure I-25 : Principales réactions ayant lieu lors de la réticulation époxy-amine [120].

Gels physiques

Gélification par complexation

Les alginates

L'acide alginique ($C_6H_8O_6$)_n et ses dérivés les alginates ($C_6H_7O_6^-$)_n sont des polysaccharides. Ce sont des polymères naturels largement utilisés dans l'industrie alimentaire. Cependant, cette famille particulière se distingue des autres polysaccharides par son coût moins élevé, sa solubilité à température ambiante dans l'eau et par la réaction qui va mener à la gélification. Ainsi, l'alginate de sodium ($C_6H_7O_6Na$)_n présente la particularité de gélifier très rapidement au contact de cations polyvalents (Ca^{2+} par exemple) qui vont former des complexes bidentates (deux sites de coordination) et ainsi brancher entre elles les chaînes de polymère. De manière à mieux contrôler la cinétique de gélification, des études ont cherché à mettre en place des stratégies de relargage progressif de ces cations. Ils peuvent par exemple provenir de la solubilisation de molécules telles que le phosphate de calcium ($Ca_3(PO_4)_2$) [129], [130] ou l'iodate de calcium ($CaIO_3$), peu solubles dans l'eau [131]. Néanmoins, la gélification est encore trop rapide et hétérogène, notamment au contact des cristaux de phosphate ou d'iodate lors de leur introduction dans la suspension de départ. Pour améliorer le procédé, ces composés peuvent être dissouts en phase aqueuse en présence d'un complexant tel que l'hexametaphosphate de sodium

((NaPO₃)₆) pour former un complexe stable entre le phosphate et le calcium. Afin de réguler ce processus de gélification, de l'acide hexanedioïque (C₆H₁₀O₄) peut être ajouté. Celui-ci s'hydrolyse lentement dans l'eau et va conduire à une décomposition progressive du complexe. Ces réactions en chaîne vont permettre le relargage progressif des ions Ca²⁺ et ainsi la formation du gel final.

Gélification thermique (liaison hydrogène)

Les polysaccharides

Ce sont des polymères naturels issus de la polymérisation de monosaccharides (sucre simple ou ose) composés de carbone, d'hydrogène et d'oxygène. Ils présentent les avantages d'être non toxiques, peu chers et facilement accessibles mais sont solubles à haute température dans un milieu aqueux. La gélification intervient lors du refroidissement ou du chauffage du fait de la formation de liaisons hydrogène entre les chaînes de polymères selon une structure en double hélice [132], [133]. De nombreux polysaccharides ont été étudiés pour l'élaboration de céramiques par coulage-gélification tels que l'agar [134], l'agarose [135], la gélatine [136], le carraghénane [137], le chitosan [138].

Les gels obtenus par des processus physiques sont moins toxiques mais présentent des propriétés mécaniques bien plus faibles que les gels obtenus par voies chimiques, notamment du fait de la nature des liaisons chimiques mises en jeu dans les deux cas (liaisons ioniques pour les gels physiques contre des liaisons covalentes pour les gels chimiques). Il est aussi clair d'après les exemples traités dans ce paragraphe que les cinétiques de gélification sont plus délicates à maîtriser dans le cas des gels physiques car souvent plus rapides. Des systèmes plus atypiques ont été également développés dans la littérature mais ne feront pas l'objet de travaux de recherche durant cette thèse. Néanmoins, ces systèmes deviendront sûrement très intéressants à l'avenir. Des études se sont focalisées sur l'utilisation d'un copolymère appelé « Isobam » (mélange d'isobutylène et d'anhydride maléique) qui jouera à la fois le rôle de dispersant et d'agent gélifiant. Des céramiques transparentes d'yttrine (Y₂O₃) [139] et de YAG [140] ont notamment pu être mises en forme. Autre exemple, des céramiques d'alumine ont été élaborées par coulage-gélification en utilisant un liant inorganique : la boehmite (AlO(OH)) [141].

Le Tableau I-4 regroupe de manière non exhaustive les matériaux élaborés par ce procédé de mise en forme par coulage-gélification, leurs domaines d'application, le type de gel ainsi que la formulation utilisée. Globalement, ce sont les gels dits « chimiques » qui sont largement choisis pour élaborer des matériaux céramiques denses mais de nombreuses études se sont également intéressées aux polysaccharides (gels physiques). Le monomère acrylamide a été largement étudié mais ses inconvénients sur la santé ont obligé les chercheurs à trouver un substitut moins nocif. C'est pourquoi le méthacrylamide a lui aussi été beaucoup étudié. Ce tableau montre également que ce procédé s'est étendu à tous types de matériaux (principalement oxyde et quelques carbures ou nitrures) et à de nombreuses applications industrielles depuis les premiers travaux sur l'alumine. Néanmoins

l'industrialisation est à ce jour encore en phase de développement. De nouveaux systèmes gélifiants plus pratiques et plus respectueux de l'environnement sont découverts de jour en jour tels que l'Isobam afin de rendre ce procédé de mise en forme attractif.

Application	Matériau	Type de gel	Formulation
Aéronautique, aérospatial	Al ₂ O ₃ [101] (rotor de turbine), Si ₃ N ₄ [142]	Chimique	Acrylamide ou Méthacrylamide
Biomatériaux	Hydroxyapatite [143], [144] (substituts osseux), Phosphate tricalcique (TCP) [144]	Physique	Agar ou agarose
Céramiques poreuses, mousses (foams)	Al ₂ O ₃ [112], [144], [145], hydroxyapatite [147], mullite [148], géopolymères [149]	Chimique Physique	Méthacrylamide ou Acrylamide ou Acide acrylique Gélatine
Céramiques transparentes	Y ₂ O ₃ [139], YAG [140], [150], Al ₂ O ₃ [151]	Chimique Physique	« Isobam » ou résine époxy Agarose
Composants d'appareils micro-ondes	YIG [152]	Chimique	Méthacrylamide
Composants magnétiques	Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂ [153]	Chimique	Acrylamide
Détecteurs à scintillation	Gd ₂ O ₂ S [102]	Physique	Acétate de cellulose
Diélectriques	ZTM [154] (antenne GPS)	Chimique	Acrylamide
Membranes pour SOFC	Zircone Yttriée [155], Lanthanum strontium manganite [156], NiO-SDC [157], Ce _{0,9} Gd _{0,1} O ₂ [158], CeO ₂ [159]	Chimique	Acrylamide
Piézoélectriques	PZT (Titano-zirconate de plomb) [160]	Chimique	Acrylamide
Radômes	Spinnelle MgAl ₂ O ₄ [161]	Chimique	Méthacrylamide
Réfractaires	Si ₃ N ₄ /SiC (SNBSC) [109], SiC [129]	Chimique Physique	Acrylamide Alginate de calcium
Semi-conducteurs	Al ₂ O ₃ [162]	Chimique	Méthacrylamide

Tableau I-4 : Applications de différents matériaux céramiques élaborés par coulage-gélification.

IV.3. Conclusion et démarche scientifique

Cette étude bibliographique a montré que le procédé actuel de mise en forme des combustibles nucléaires, datant des années 1960, est le pressage uniaxial. De même, le procédé de retraitement-recyclage du combustible usé est resté sensiblement le même depuis cette période. En particulier, la précipitation oxalique est à ce jour le procédé utilisé à la Hague pour la récupération du plutonium. Cependant, la morphologie des particules de la poudre ne permet pas l'étape de pressage uniaxial directement après la précipitation. Une étape de mélange-granulation-broyage est notamment indispensable. C'est pourquoi de nombreuses recherches s'orientent vers des procédés de conversion innovants permettant la synthèse d'une poudre céramique plus homogène chimiquement mais aussi d'un point de vue morphologique afin de s'affranchir des étapes disséminantes. Le Chapitre II de ce manuscrit va ainsi démontrer les liens entre la morphologie des poudres initiales et le comportement au pressage uniaxial et au frittage de céramiques de CeO_2 (simulant non radioactif de PuO_2).

Au-delà du procédé actuel d'élaboration des combustibles, il a été proposé de développer des procédés plus innovants permettant d'améliorer les caractéristiques dimensionnelles, l'homogénéité physico-chimique des futurs combustibles tout en respectant un cahier des charges contraignant (nouvelle géométrie, teneur en Pu plus élevée). Pour répondre à l'ensemble de ces contraintes, des procédés en rupture technologique dans ce domaine tels que le coulage-gélification sont étudiés pour l'élaboration de céramiques oxyde à base d'actinides. Cette méthode de mise en forme a fait l'objet de nombreuses publications scientifiques dans le domaine des matériaux céramiques mais aucune dans un contexte d'applications nucléaires. Le Chapitre III visera donc à présenter chacune des étapes du déploiement de ce procédé pour une poudre commerciale de CeO_2 et sur la base de deux formulations organiques :

- Formulation 1 (F1) : méthacrylamide (monomère), méthylène-bis-acrylamide (agent réticulant), persulfate d'ammonium (initiateur), TEMED (catalyseur) [110]–[113] ;
- Formulation 2 (F2) : résine époxyde (monomère) et le di-aminopropyl-triamine (DPTA - durcisseur) [124]–[126].

Le Chapitre IV présentera la transposition de celui-ci à une poudre d'oxyde mixte $(\text{U,Ce})\text{O}_2$. Cette partie visera notamment à lever les verrous techniques et scientifiques qui rendent difficile cette transposition et, plus particulièrement, ceux liés à un environnement nucléaire. L'objectif final sera ici d'élaborer une pastille cylindrique annulaire cohésive de forme bien définie par ce procédé de mise en forme par coulage-gélification.



Chapitre II. Liens entre la morphologie des poudres et le comportement à la mise en forme et au frittage de céramiques de CeO_2



I. Introduction

Ce chapitre va mettre en exergue l'importance des paramètres physico-chimiques des poudres de CeO_2 sur leur aptitude à la mise en forme et au frittage. Dans un premier temps (paragraphe II), les différentes poudres étudiées seront caractérisées finement par de nombreuses méthodes d'analyses morphologiques, chimiques (GDMS-IGA, pycnométrie hélium, BET), structurales (DRX) et microstructurales (MEB-FEG, MET, granulométrie laser) dont les principes sont regroupés en Annexe 1. Sur la base des caractéristiques des poudres obtenues, leurs aptitudes à la mise en forme par pressage uniaxial (cf. § III.1) et au frittage (cf. III.3) seront évaluées. Plus particulièrement, il s'agira d'identifier des corrélations entre les caractéristiques morphologiques des poudres (surface spécifique, taille et forme de cristallite, état d'agglomération, etc.) et leurs aptitudes à la mise en forme (compressibilité, distribution en taille de pores) et au frittage (cinétiques de densification et de grossissement granulaire).

II. Caractérisations physico-chimiques des poudres de CeO_2

II.1. Présentation des lots de poudre de CeO_2

En guise de préambule, il convient de définir les termes employés dans la suite du manuscrit pour caractériser une poudre céramique, notamment d'un point de vue structural et morphologique comme schématisé sur la Figure II-1. Le plus petit domaine de matière détectable par diffraction des rayons X est appelé cristallite et s'apparente à un monocristal. Néanmoins, la matière cristalline est rarement présente à l'état de monocristaux, elle est composée de plusieurs cristallites pour former une particule (agrégat de cristallites). Ces particules forment parfois un amas appelé agglomérat qui eux-mêmes peuvent s'agglomérer pour former la poudre finale.

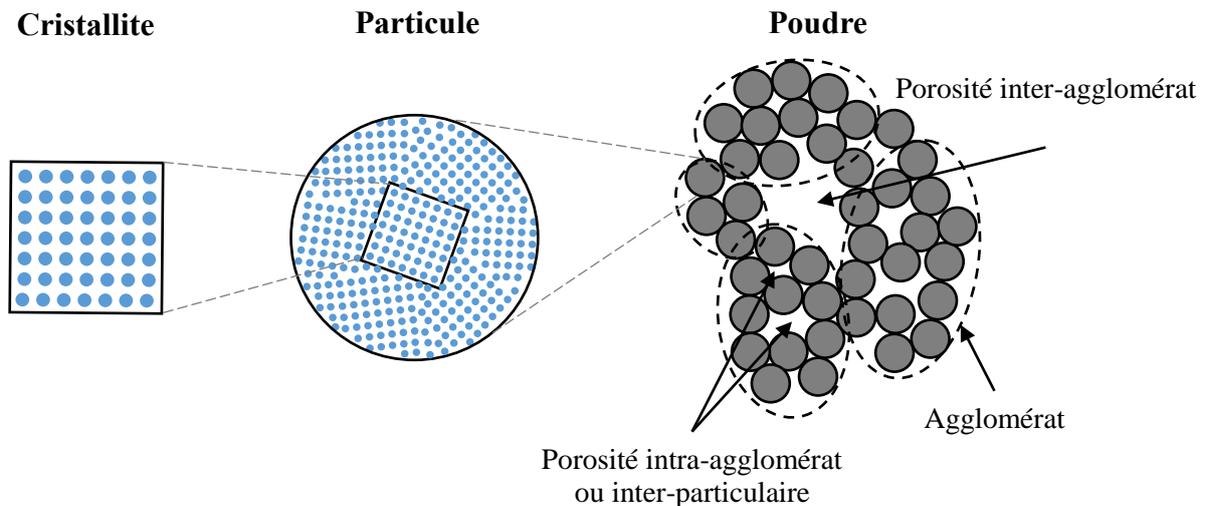


Figure II-1 : Agencement d'une poudre céramique de l'échelle atomique à l'échelle macroscopique.

Ce paragraphe a donc pour but de comparer les caractéristiques physico-chimiques, structurales et morphologiques des deux poudres étudiées durant l'ensemble de la thèse afin de dégager des critères de choix. Deux poudres ont été étudiées dans ce manuscrit :

- une poudre commerciale dite « modèle » dénommée Opaline™ SM2 (Rhodia, France) ;
- une poudre élaborée par précipitation oxalique au CEA Marcoule dénommée « ex-oxalate ».

La poudre commerciale « Opaline » servira de référence tout au long du manuscrit et permettra de développer l'ensemble du procédé de mise en forme (Chapitre III). La poudre ex-oxalate servira de poudre « réelle » et doit préparer la transposition vers les poudres d'oxydes d'actinides (Chapitre IV).

II.1.1. Poudre de CeO₂ commerciale « Opaline »

Cette poudre commerciale provient de l'entreprise Rhodia, filiale du groupe Solvay. Il est à noter qu'aucune information claire sur la synthèse de cette poudre de cérium n'est décrite dans la littérature. C'est pourquoi quelques brevets déposés par Rhône-Poulenc vont être brièvement décrits afin d'essayer d'explicitier la méthode de synthèse de cette poudre. Ces brevets [163]–[166] décrivent un procédé de synthèse de poudres d'oxydes à base de cérium et parfois d'autres lanthanides tels que le lanthane (La). Le procédé choisi consiste en la précipitation du ou des cations métalliques à partir d'un mélange de plusieurs solutions :

- Solution de sel de cérium : principalement du chlorure céreux ou du nitrate de cérium ou un mélange des deux ;
- Agent oxydant pour oxyder le Ce(III) en Ce(IV) : plusieurs solutions envisagées telles que des solutions de perchlorate, de chlorate, d'hypochlorite, de persulfate de sodium, de potassium, d'ammonium, **d'eau oxygénée** ;
- Solution basique : il peut s'agir d'une solution aqueuse **d'ammoniaque** ou d'hydroxyde de sodium ou de potasse ou de carbonate de sodium ;
- Solution de terre rare : acide et/ou un sel contenant un ou plusieurs anions susceptibles de former des composés insolubles de terres rares : chlorure ou **nitrate de lanthanide**. Parfois, les cations proviennent du minerai de terres rares (monazite).

Après précipitation, plusieurs étapes de filtration, séchage et calcination sont réalisées pour aboutir à une poudre de CeO₂ composée la plupart du temps d'autres phases telles que Ln_{2-x}Ce_xSi₂O₇, Ln₂O₃, SiO₂ (avec Ln = lanthanide). Un autre brevet [167] propose une synthèse par précipitation en mélangeant un carbonate de cérium avec de l'eau oxygénée. Ce carbonate provient d'une réaction entre une solution d'hydroxycarbonate ou de bicarbonate alcalin et une solution de nitrate céreux.

Des analyses chimiques ont été menées sur la poudre « Opaline » afin d'identifier en fonction des impuretés présentes le procédé de synthèse utilisé parmi ceux recensés précédemment.

II.1.2. Poudre de CeO₂ synthétisée par voie oxalique

Le ligand oxalate issu de l'acide oxalique, représenté sur la Figure II-2, de formule C₂O₄²⁻ est un complexant. Plus spécifiquement, il est utilisé pour la complexation et la précipitation de nombreux cations. En effet, la solubilité des sels d'oxalates est extrêmement faible en milieu aqueux, en particulier dans le cas des ions terres-rares [78] et des actinides [79]. Les sels d'oxalates simples, de formule M(C₂O₄)_{n/2}, yH₂O, sont précipités à partir d'un mélange du cation métallique Mⁿ⁺ et de l'ion C₂O₄²⁻ en milieu aqueux, voire en milieu acide pour éviter l'éventuelle hydrolyse des cations. Selon le cation Mⁿ⁺ et les conditions de synthèse retenues, la stœchiométrie, le mode de coordination du ligand oxalate, l'hydratation ainsi que la structure cristalline des oxalates formés sont variables.

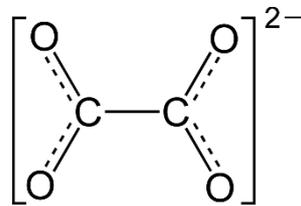
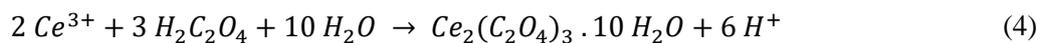


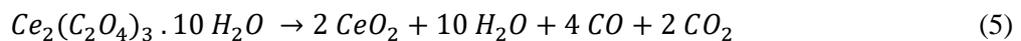
Figure II-2 : Représentation du ligand oxalate.

La précipitation oxalique est le procédé de référence utilisé à La Hague pour la récupération du plutonium sous forme d'oxyde PuO₂ après les étapes de séparation-purification du procédé PUREX. La synthèse de la poudre de CeO₂ est basée sur un procédé similaire et se déroule en deux étapes successives en milieu aqueux [168] :

- La formation de l'oxalate de cérium à partir d'un sel de cérium (généralement nitrate) :



- La conversion de l'oxalate en oxyde de cérium par un traitement de calcination sous air :



La première étape a fait l'objet de nombreuses recherches notamment pour ajuster les conditions chimiques de précipitation afin d'optimiser son rendement. Durant cette synthèse, trois solutions sont préparées séparément et identifiées de la manière suivante :

- Solution A : mélange de nitrate de cérium(III) (Ce(NO₃)₃) à 0,16 mol.L⁻¹, d'acide nitrique (HNO₃) à 1 mol.L⁻¹ et d'eau distillée pour un volume total égal à 1 L ;
- Solution B : mélange d'acide oxalique à 0,54 mol.L⁻¹, d'acide nitrique à 1 mol.L⁻¹ et d'eau distillée pour un volume total égal à 1 L ;

- Solution C : mélange d'acide oxalique à $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$, d'acide nitrique à 1 mol.L^{-1} et d'eau distillée pour un volume total égal à $0,25 \text{ L}$.

Le montage utilisé est illustré sur la Figure II-3. La précipitation a lieu en continu, à température ambiante et dans un Réacteur à Effet Vortex (REV) de 500 mL . Les solutions A et B sont disposées dans deux éprouvettes différentes et ajoutées progressivement dans le centre du vortex, par l'intermédiaire d'une pompe péristaltique avec un débit fixe de 17 mL.min^{-1} , afin de garantir un temps de séjour des particules dans le réacteur de l'ordre de 15 minutes. Ce REV est préalablement rempli à moitié par la solution C ($V = 250 \text{ mL}$) dans le but de maintenir constants l'acidité nitrique et l'excès oxalique tout au long de la précipitation. Le vortex est créé à partir d'une agitation magnétique importante (environ 450 tr.min^{-1}). Dès le début de l'introduction des solutions A et B, la solution devient trouble, témoignant du démarrage de la réaction de précipitation. Un temps de mûrissement de 10 minutes est imposé pour permettre la croissance des particules, suivi d'une étape de filtration du précipité sur un montage type filtre Büchner afin de récupérer le solide d'oxalate de cérium.

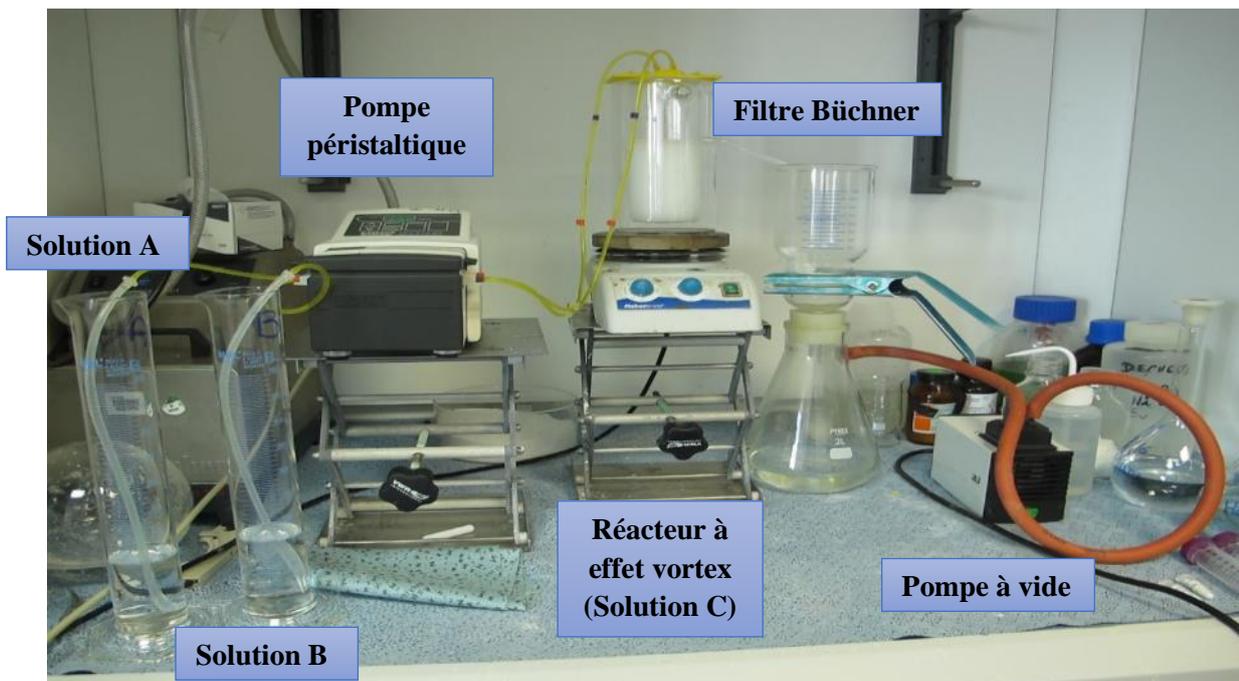


Figure II-3 : Montage expérimental du procédé de synthèse par précipitation oxalique.

Après séchage à température ambiante, la poudre (masse volumique = $2,35 \text{ g.cm}^{-3}$, surface spécifique = $0,7 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) est traitée thermiquement sous air dans un four à moufle afin de former l'oxyde correspondant. En partant d'une mole du précurseur oxalate, deux moles d'oxyde sont obtenues. La masse molaire initiale de l'oxalate de cérium décahydraté équivaut à $744,30 \text{ g.mol}^{-1}$ tandis que la masse molaire théorique de l'oxyde de cérium est de $172,12 \text{ g.mol}^{-1}$. Théoriquement, la perte de masse relative totale prévue lors de l'étape de conversion est calculée de la manière suivante :

$$\frac{m_0 - m_f}{m_0} = \frac{744,30 - 2 * 172,12}{744,30} = 52,5\% \quad (6)$$

avec m_0 la masse d'oxalate initiale (à partir d'une mole) et m_f la masse finale d'oxyde (à partir de 2 moles). L'analyse thermogravimétrique et calorimétrique différentielle à balayage (ATG-DSC) de l'oxalate sur une gamme de température de 30°C à 800°C est présentée sur la Figure II-4. Il est à noter que les principes de fonctionnement de ces deux méthodes sont décrits en Annexe 1 (cf. § 1.B.1).

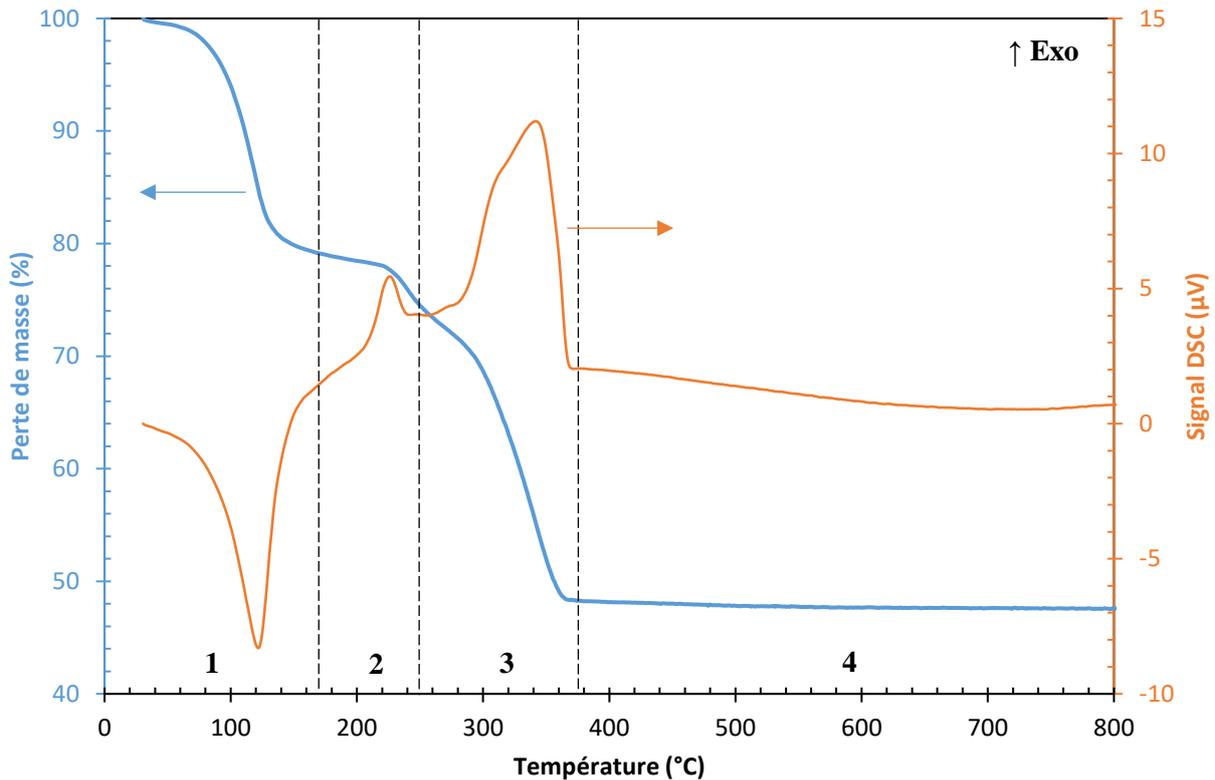
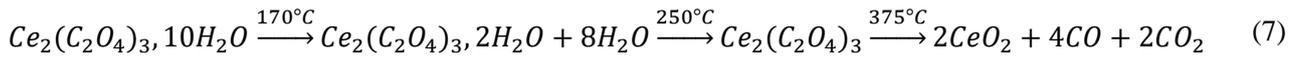


Figure II-4 : Courbes ATG/DSC obtenues lors de la décomposition d'un oxalate de cérium.

La décomposition de l'oxalate de cérium s'effectue en plusieurs étapes dont trois principales jusqu'à 380°C, en accord avec la littérature [168]–[170]. Les deux premières pertes de masse correspondent aux étapes de déshydratation. La première transformation endothermique correspondant au départ de l'eau de structure débute autour de 60°C et se poursuit jusqu'à environ 170°C et est associée à une perte de masse de 20,9%. Une seconde transformation exothermique, de faible intensité, est observée entre 200°C et 250°C. Une nouvelle perte de masse plus importante (~ 25%), associée à un pic nettement exothermique, est observée après cette seconde déshydratation. Cette perte de masse correspondrait à la décomposition des groupements oxalates et interviendrait entre 280°C et 375°C. La perte de masse mesurée à 375°C est de 51,7%. La perte de masse totale, enregistrée à 800°C et estimée à 52,5%, suggère le départ progressif des impuretés carbonées résiduelles. A partir de ces résultats, il est possible de remonter au degré d'hydratation du précurseur oxalate. Ainsi à 170°C, une perte de masse

mesurée de 20,9% entraîne le départ de 8 molécules d'eau structurale. L'oxalate initialement décahydraté devient dihydraté après la première déshydratation. Le second retrait amène une perte de masse totale mesurée de 25,6% et signifie la perte des 2 molécules d'eau restantes et l'obtention d'un oxalate déshydraté Ce₂(C₂O₄)₃. La décomposition de l'oxalate se fait ensuite en une étape avec la formation de deux moles de CeO₂ et le départ de molécules de CO et de CO₂. Un schéma réactionnel simplifié a été proposé dans l'équation suivante :



En complément, une analyse de diffraction des rayons X (DRX) en température de l'oxalate de cérium sous air a été effectuée de l'ambiante jusqu'à 800°C, selon une rampe de montée en température de 5°C.min⁻¹. Les diffractogrammes sont présentés sur la Figure II-5 et le principe de l'analyse est décrit en Annexe 1 (cf. § 1.A.3).

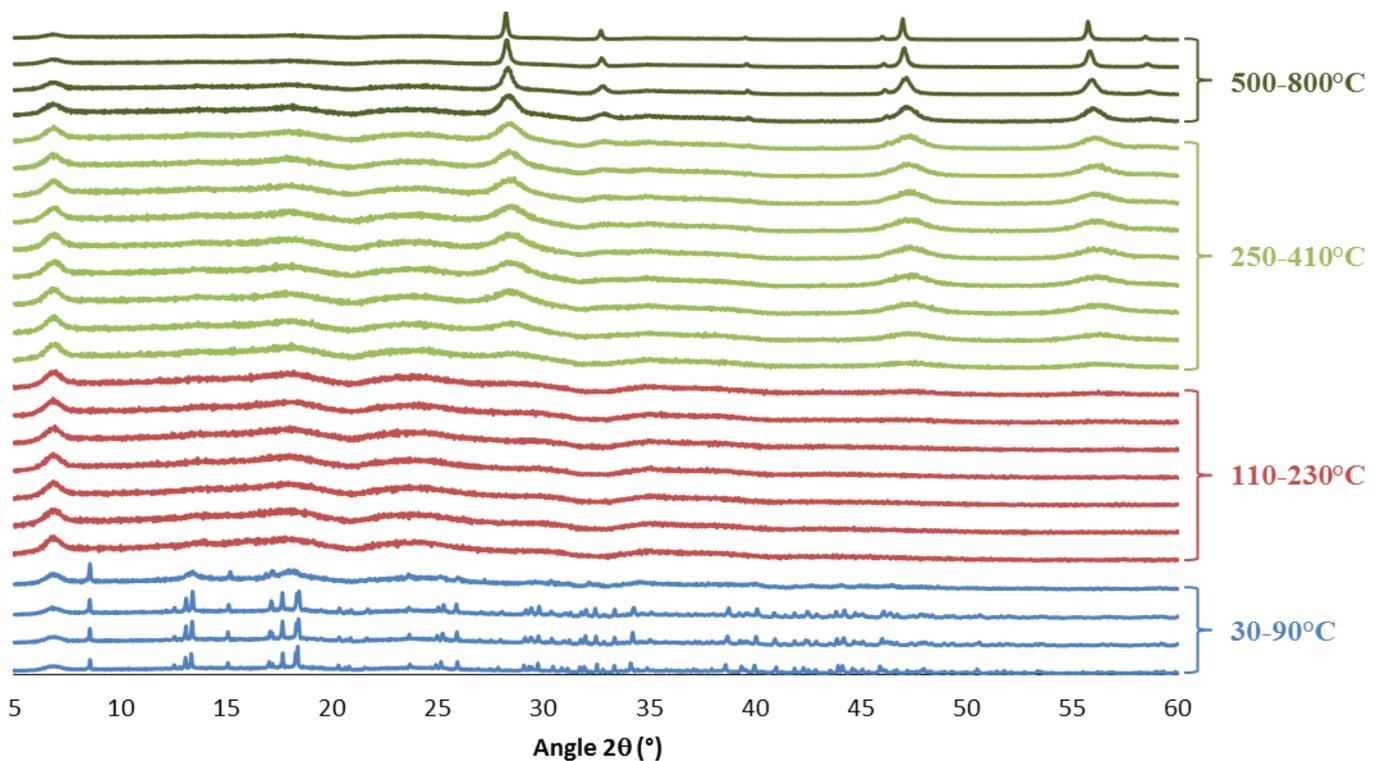


Figure II-5 : Diagrammes DRX en température – conversion de l'oxalate de cérium (III) en oxyde de cérium (IV) sous air.

Ces résultats montrent que l'oxalate de cérium initial cristallise dans la structure monoclinique P2₁/c jusqu'à 90°C [171]. Au-delà, une phase amorphe est observée à cause du phénomène de déshydratation notamment mis en évidence par ATG. La phase oxyde commence à légèrement apparaître dès 250°C et concorde à nouveau avec cette analyse qui montre le début de la décomposition

de l'oxalate anhydre à cette température. L'oxyde de cérium cristallise dans une structure cubique $Fm\bar{3}m$ comme attendu [49]. Au-delà de 410°C, l'augmentation de la température de traitement conduit à une amélioration de la cristallinité de l'oxyde, laquelle est confirmée par la diminution de la largeur à mi-hauteur des pics de DRX. Les températures observées sont en accord avec les travaux de De Almeida *et al.* [45]. La poudre d'oxalate de cérium a ainsi été convertie à une température de 400°C afin d'obtenir la phase oxyde et sera caractérisée plus finement dans la partie suivante.

II.2. Résultats des caractérisations des poudres de CeO₂

II.2.1. Analyses chimiques

La composition chimique et la pureté des échantillons de chaque poudre de CeO₂ ont été déterminées par l'entreprise EAG (*Evans Analytical Group*). Les techniques employées sont l'analyse par GDMS (*Glow Discharge Mass Spectrometry*) pour balayer la majorité du tableau périodique et l'analyse IGA (*Instrumental Gas Analysis*) pour focaliser sur l'élément carbone non pris en charge dans l'analyse GDMS (cf. § 1.A.4 de l'Annexe 1). Les mesures ont été effectuées sur la poudre Opaline et sur la poudre ex-oxalate convertie à 400°C et regroupées dans la Figure II-6. Seules les impuretés ayant une proportion massique supérieure à 5 ppm ont été représentées sur les histogrammes.

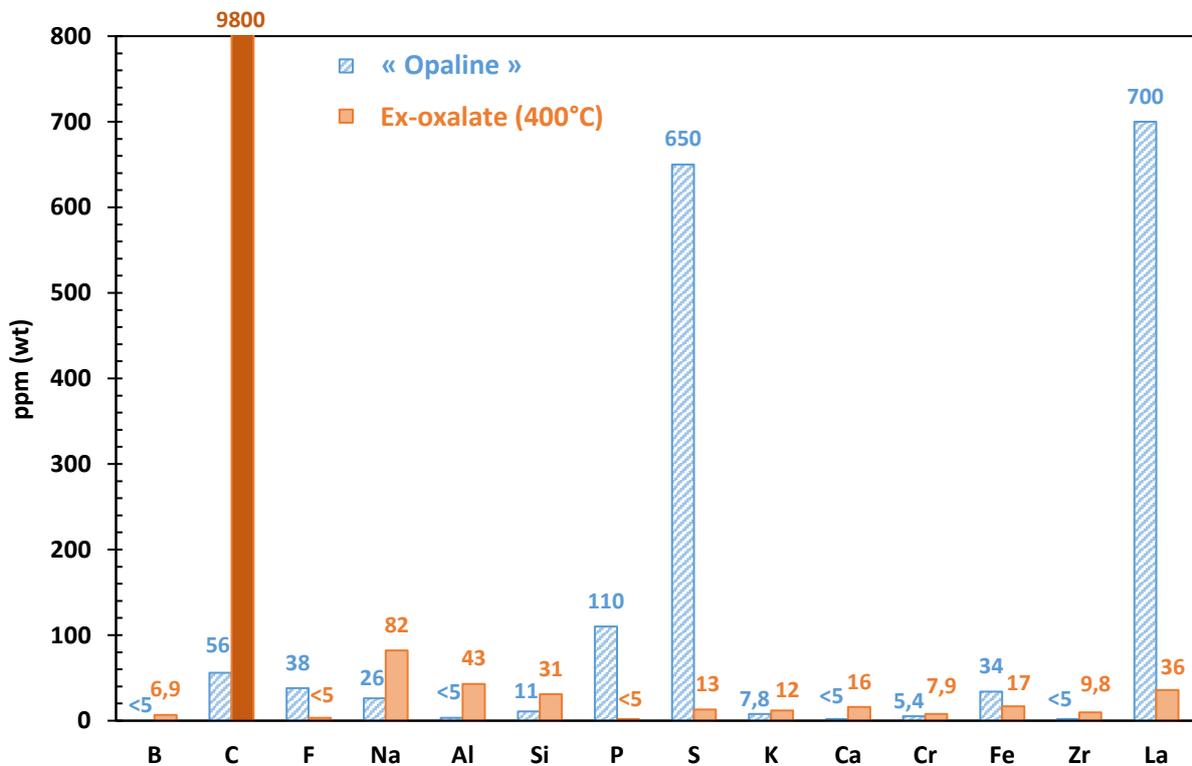


Figure II-6 : Impuretés présentes dans les poudres de CeO₂ étudiées en ppm.

Les impuretés majeures contenues dans la poudre « Opaline » sont donc le lanthane (La), le soufre (S) et le phosphore (P) qui proviennent probablement des réactifs et du procédé de synthèse. Le lanthane et le phosphore devraient principalement provenir du minerai initial (monazite de cérium et phosphate de cérium). Le soufre pourrait résulter de la voie de synthèse type alun (sel double), procédé reposant sur la décomposition d'un sulfate double de cérium. Néanmoins, il n'a pas été possible de déterminer précisément le procédé de synthèse de cette poudre commerciale « Opaline ». Ces résultats montrent toutefois que la poudre présente une pureté légèrement inférieure à 99,9%.

Concernant la poudre ex-oxalate convertie à 400°C, la quasi-totalité des impuretés est constituée par l'élément carbone (0,98% en masse) issu de la précipitation oxalique. Une grande quantité résiduelle de carbone n'a ainsi pas été évacuée lors du traitement de conversion à 400°C sous air. De ce fait, il serait nécessaire de calciner cette poudre à des températures plus élevées. En effet, des analyses IGA carbone sur des lots de poudres ex-oxalate calcinées à différentes températures ont permis de démontrer l'évacuation progressive du carbone restant (Tableau II-1).

T° de calcination	400°C	550°C	650°C	800°C	950°C
Teneur carbone (ppm massique)	9800	1700	1000	300	110

Tableau II-1 : Evolution de la teneur carbone de la poudre de CeO₂ ex-oxalate en fonction de la température de calcination.

En conclusion, la nature des impuretés résiduelles déterminées par analyses GDMS-IGA confirment que les deux poudres proviennent de voies de synthèse différentes telles que décrites précédemment. Ces impuretés et morphologies différentes pourraient avoir une influence lors de l'étape de frittage, ce point sera donc notamment abordé par la suite.

II.2.2. Analyses structurales

Les poudres ont ensuite été analysées par DRX dont le principe et le protocole de préparation des poudres sont détaillés dans l'Annexe 1 (cf. § 1.A.3). Pour rappel, la cérine cristallise dans une structure cubique de type fluorine (CaF₂) et de groupe d'espace Fm $\bar{3}$ m. Le diffractogramme de la poudre commerciale CeO₂ « Opaline » est présenté sur la Figure II-7. L'intensité des pics a été normalisée en fonction de la raie la plus intense (111). Cette analyse confirme l'obtention de la structure fluorine du dioxyde de cérium (fiche JCPDS 35-394) et permet l'indexation à partir de la maille cubique selon les équations décrites dans l'Annexe 1 (cf. § 1.A.3). Cette analyse a eu pour seul objectif de confirmer la présence d'une seule phase d'oxyde dans cette poudre.

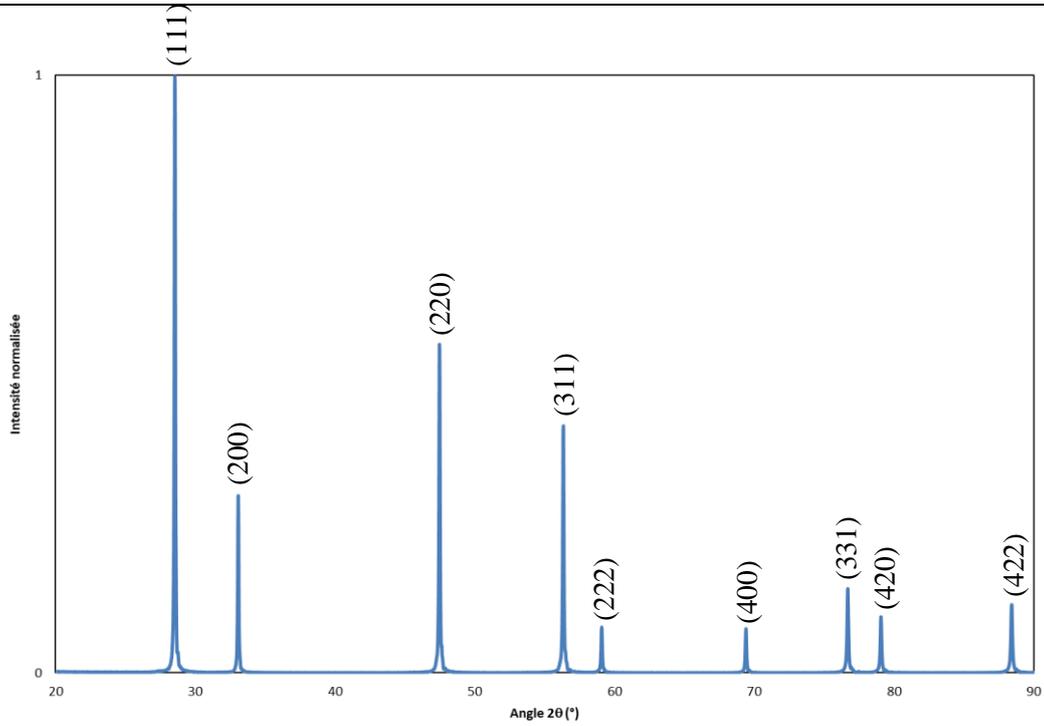


Figure II-7 : Diffractogramme indexé de la poudre de CeO_2 « Opaline ».

Plusieurs analyses ont été menées sur la poudre ex-oxalate calcinée à différentes températures allant de $550^\circ C$ à $950^\circ C$ après la conversion à $400^\circ C$. Les diffractogrammes sont représentés sur la Figure II-8. De même, l'intensité des pics a été normalisée en fonction de la raie (111) la plus intense.

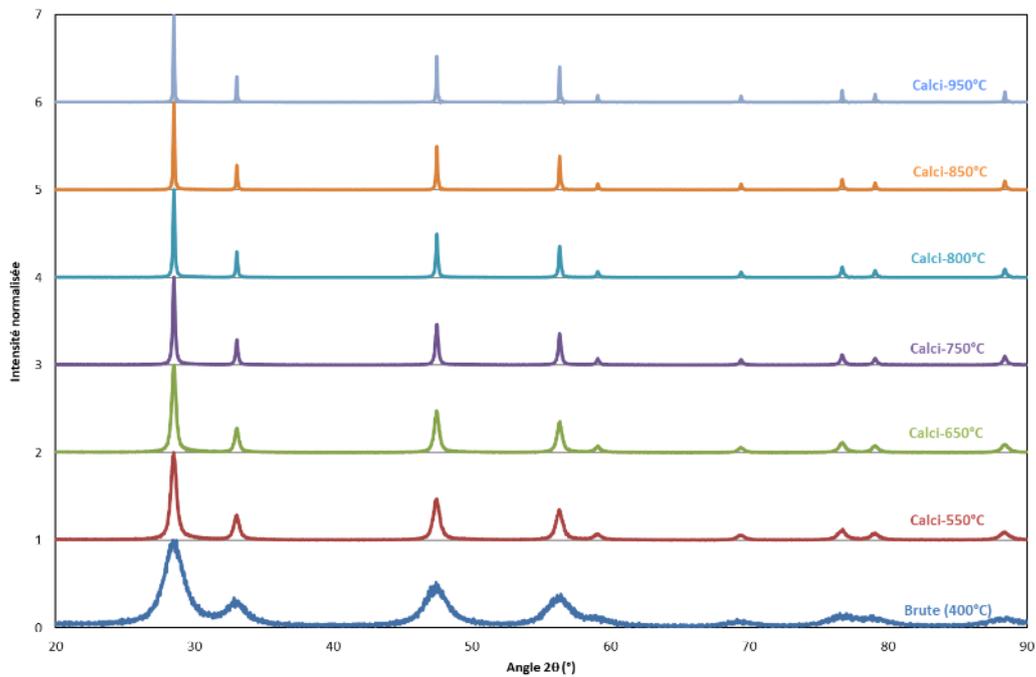


Figure II-8 : Diffractogrammes de poudres de CeO_2 ex-oxalate calcinées à différentes températures.

Les pics de diffraction observés sont caractéristiques de la structure de la cérine et la diminution notable de la largeur des raies avec l'augmentation de la température de calcination est mise en évidence. Ce phénomène témoigne d'une augmentation de la cristallinité de la poudre. En première approximation, cette taille de cristallites peut être évaluée par la formule de Scherrer ci-après :

$$L_{hkl} = \frac{K * \lambda}{\beta * \cos(\theta)} \quad (8)$$

avec L_{hkl} la taille moyenne des cristallites, K une constante (= 0,9), λ la longueur d'onde monochromatique du cuivre (0,15406 nm), β la largeur à mi-hauteur, θ l'angle de Bragg au sommet de la raie. Les valeurs, calculées à partir de la raie la plus intense (111), serviront simplement de comparaison et ne peuvent en aucun cas être considérées comme des valeurs quantitatives. Les valeurs des tailles de cristallites des deux poudres de CeO₂ sont données dans le Tableau II-2 en fonction de la température de calcination. Comme suggérée par la diminution de la largeur des raies, la taille des cristallites de la poudre ex-oxalate augmente avec la température de calcination jusqu'à être similaire à celle de la poudre « Opaline » après une calcination à 950°C (temps de palier = 1 heure).

Poudre	« Opaline »	Ex-oxalate						
		400°C	Calci-550°C	Calci-650°C	Calci-750°C	Calci-800°C	Calci-850°C	Calci-950°C
Taille des cristallites (nm)	90	5	17	22	42	55	73	87

Tableau II-2 : Taille des cristallites des deux poudres de CeO₂ en fonction de la température de calcination calculées par la loi de Scherrer d'après les analyses DRX – incertitude relative = 20%.

II.2.3. Analyses microstructurales

La morphologie des poudres a ensuite été caractérisée par granulométrie laser, microscopie électronique à balayage dotée d'un canon à émission de champ (MEB-FEG : Field Emission Gun), microscopie électronique en transmission (MET). Les principes de chaque appareil ainsi que les protocoles de préparation des poudres sont détaillés dans l'Annexe 1 (cf. § 1.A.5, 1.A.6 et 1.A.7). Les micrographies MEB de la poudre CeO₂ Opaline sont présentées sur la Figure II-9 tandis que l'analyse par granulométrie laser en milieu liquide associée est proposée sur la Figure II-10. D'après les micrographies MEB, la poudre CeO₂ « Opaline » est constituée d'agglomérats de particules facettées submicrométriques ayant des tailles variables de 50 nm et 900 nm. La morphologie des agglomérats et des particules élémentaires semble assez homogène au sein de la poudre.

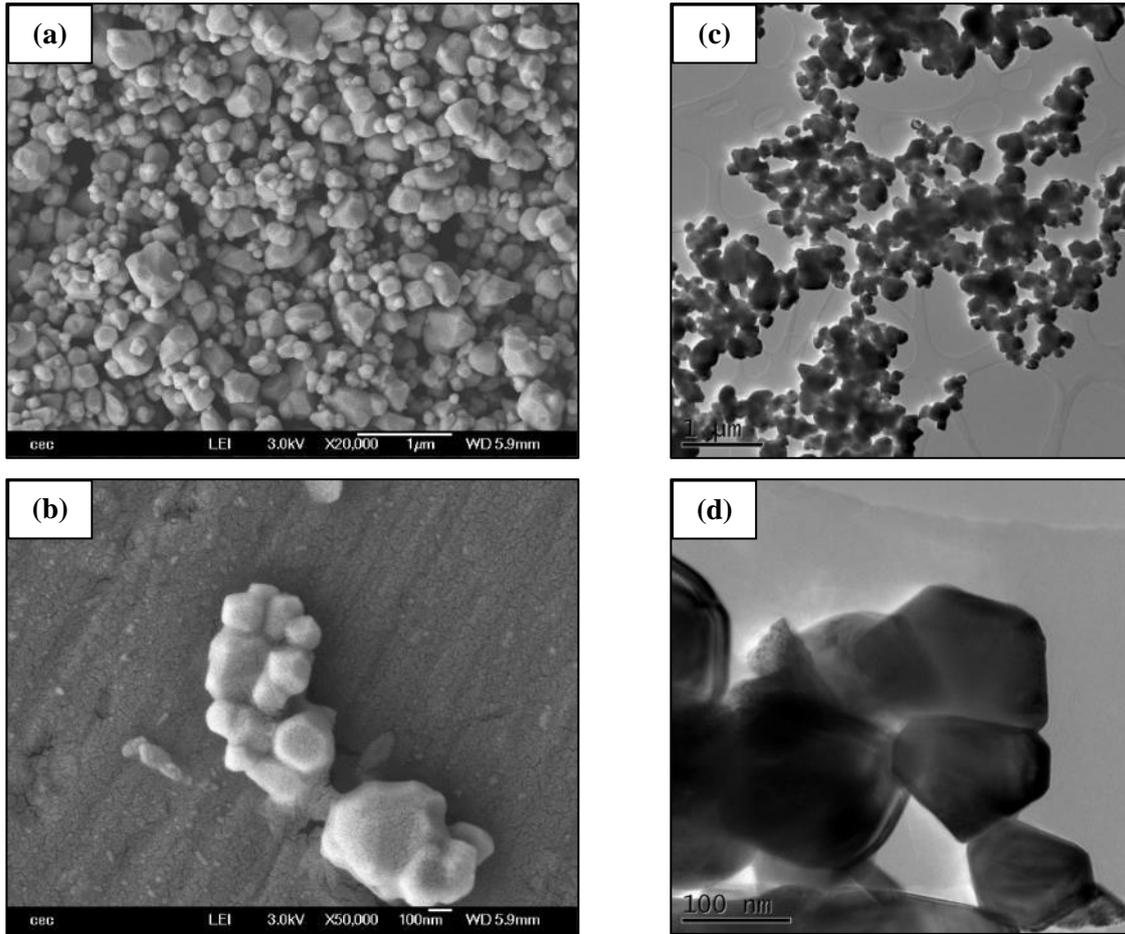


Figure II-9 : Clichés MEB-FEG (a et b) et MET (c et d) de la poudre de CeO_2 « Opaline ».

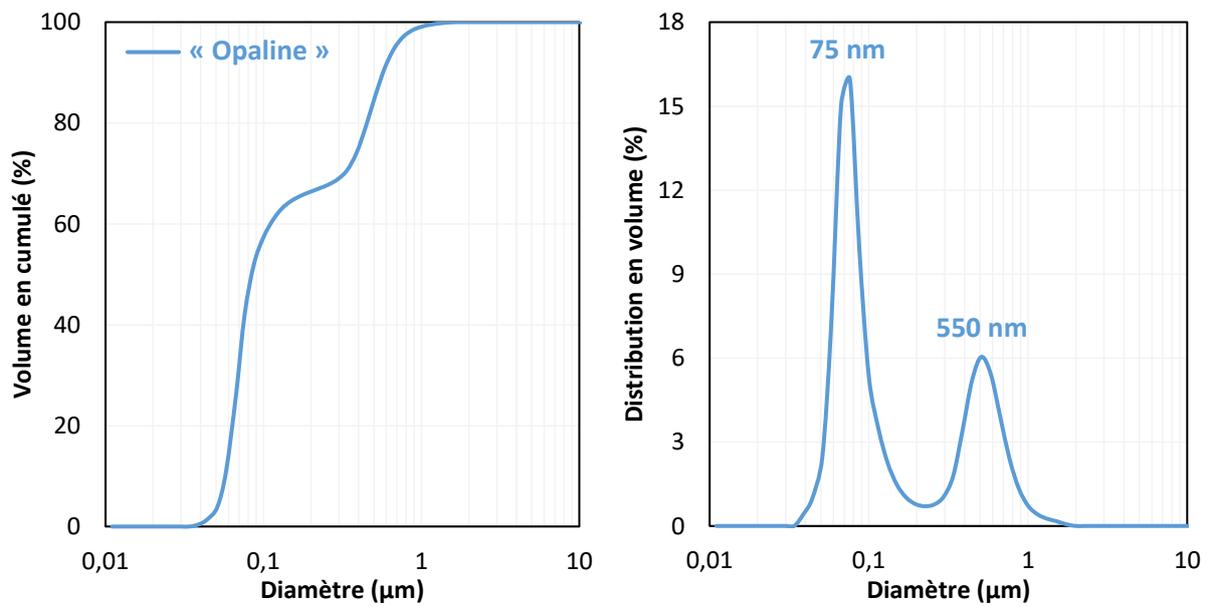


Figure II-10 : Analyse par granulométrie laser de la poudre de CeO_2 « Opaline ».

L'analyse granulométrique confirme les analyses par microscopie. La poudre « Opaline » possède une distribution bimodale en volume. Les particules ayant une taille inférieure à 200 nm peuvent être assimilées aux particules élémentaires voire aux cristallites (Figure II-1). A l'inverse, la population de particules dont la taille moyenne varie entre 200 nm et 2 μm , centrée sur 550 nm, représente les particules élémentaires les plus grosses ainsi que les particules agrégées. Néanmoins, aucun agglomérat n'est détecté au-delà de 2 μm , preuve de la bonne dispersion-désagglomération de la poudre dans un solvant aqueux. Ces analyses ont ensuite été effectuées sur la poudre CeO_2 ex-oxalate (400°C) dont les clichés de microscopies MEB et MET sont reportés sur la Figure II-11.

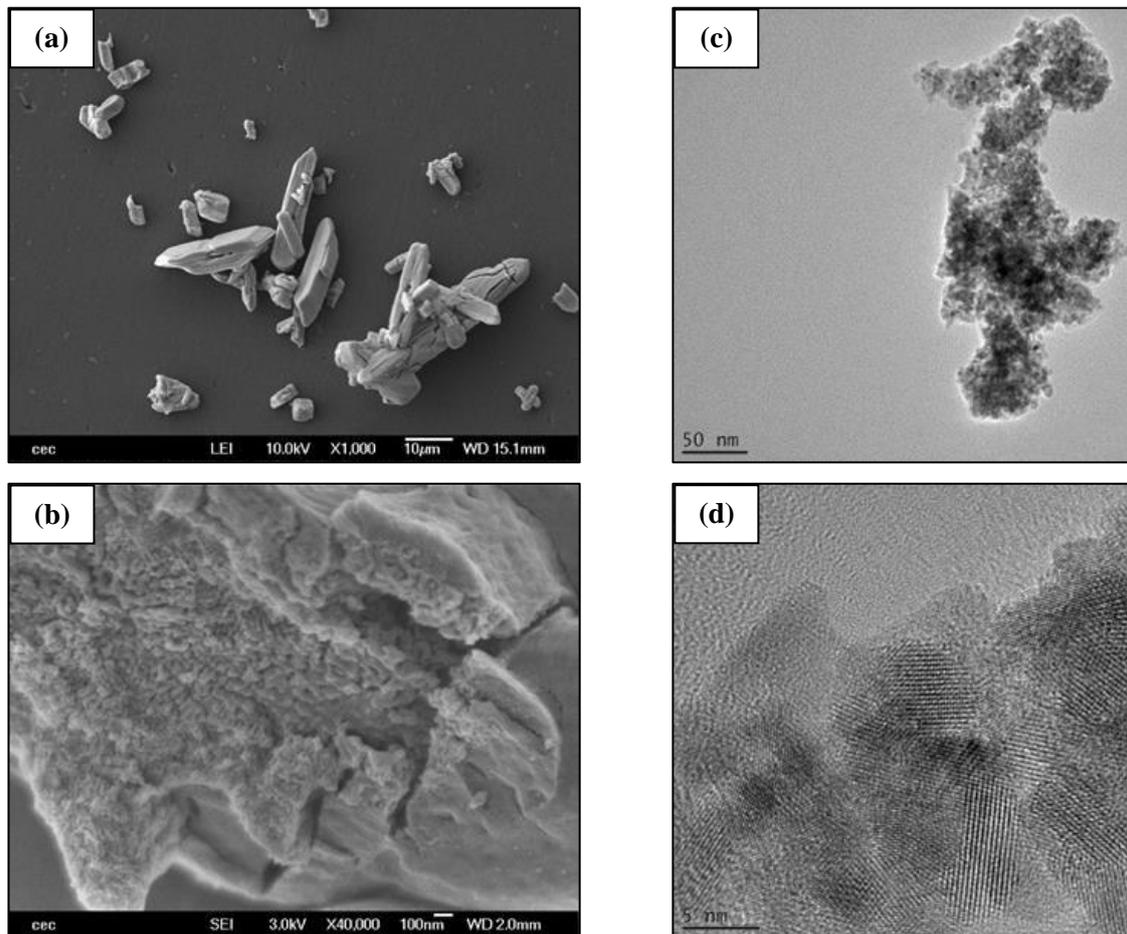


Figure II-11 : Clichés MEB-FEG (a et b) et MET (c et d) de la poudre de CeO_2 ex-oxalate (400°C).

Cette poudre possède une morphologie totalement différente de la poudre « Opaline » avec la présence d'agglomérats sous forme de baguettes de quelques micromètres à quelques dizaines de micromètres de longueur (Figure II-11(a)). Ces agglomérats sont eux même composés de particules de plusieurs dizaines de nanomètres (Figure II-11(b)) et présentent une porosité inter-particulaire (intra-agglomérat) élevée. Ces particules sont observables sur le cliché MET de la Figure II-11(c). Ces particules pourraient être associées à une agrégation de cristallites de quelques nanomètres comme

illustré sur l'image MET de la Figure II-11(d). En effet, ces clichés mettent bien en évidence les rangées atomiques et les plans inter-réticulaires au sein des cristallites. Cette poudre correspond exactement à l'agencement modélisé sur la Figure II-1, à savoir une poudre composée à la fois de cristallites (Figure II-11(d)), de particules (Figure II-11(b et c)) et d'un ensemble d'agglomérats (Figure II-11(a)).

Par ailleurs, la distribution en taille des particules (Figure II-12) a également été déterminée par granulométrie laser en milieu liquide sur une poudre calcinée à haute température (800°C) pendant 1h à titre de comparaison afin d'observer l'effet du traitement thermique sur la morphologie de la poudre.

Elle sera dénommée « 800-1 » dans la suite du manuscrit.

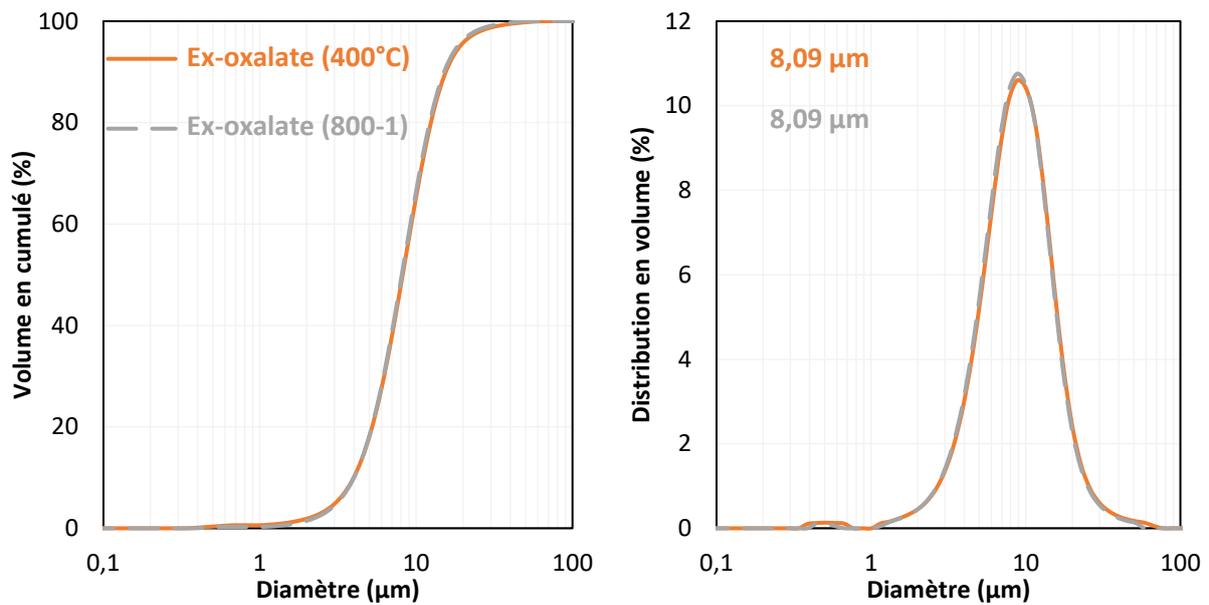


Figure II-12 : Analyses par granulométrie laser de la poudre ex-oxalate (400°C) et de la même poudre calcinée à 800°C .

La superposition des analyses granulométriques correspondantes démontrent l'influence quasi-négligeable d'un traitement de calcination à 800°C sur la distribution en volume des particules. Plus particulièrement, une distribution majoritairement monomodale entre $1\ \mu\text{m}$ et $70\ \mu\text{m}$ est observée. Toutefois, une faible proportion de particules ayant une taille entre $350\ \text{nm}$ et $800\ \text{nm}$ est à relever. Ainsi, le granulomètre laser ne détecte que les baguettes et les agglomérats de baguettes avec un diamètre médian (d_{50}) similaire de $8\ \mu\text{m}$ environ pour les deux poudres ex-oxalate. En complément, la surface spécifique et la masse volumique des poudres oxyde ont été déterminées par analyse BET (*Brunauer, Emmett et Teller*) et pycnométrie hélium respectivement. Les principes sont décrits en Annexe 1 (cf. § 1.A.1 et 1.A.2). De même, de nombreux diamètres caractéristiques ont été calculés et rapportés dans un même tableau afin de statuer sur l'agencement des particules dans chaque poudre de CeO_2 étudiée. Les résultats figurent dans le Tableau II-3. Les diamètres mesurés par granulométrie laser de la poudre ex-oxalate calcinée à différentes températures sont similaires. Ce traitement n'influence donc pas la morphologie globale mais a un impact sur la taille des cristallites (Φ_{DRX}).

Poudre de CeO ₂		« Opaline »	Ex-oxalate						
			400°C	Calci- 550°C	Calci- 650°C	Calci- 750°C	Calci- 800°C	Calci- 850°C	Calci- 950°C
Masse volumique (g.cm ⁻³) *		7,22	5,35	6,60	6,67	6,81	6,99	7,00	7,03
Surface spécifique (m ² .g ⁻¹) **		4,7	126,2	34,6	24,9	11,4	5,8	3,8	1,9
φ _{BET} (nm) ***		177	9	26	36	77	148	226	449
φ _{granulométrique} (μm)	d10	0,06	3,96	3,94	3,65	3,63	3,79	3,52	3,41
	d50	0,09	8,09	8,33	7,82	8,08	8,09	8,13	7,76
	d90	0,57	15,0	15,7	16,9	19,1	16,5	15,9	15,5
φ _{DRX} (nm) **		90	5	17	22	42	55	73	87

Tableau II-3 : Paramètres physiques et morphologiques des poudres de CeO₂ – * incertitude = 0,005 g.cm⁻³ – ** incertitude = 20% – *** Le diamètre BET est déterminé par la relation présentée en Annexe 1 (cf. § 1.A.7).

La densité de la poudre « Opaline » est identique à la masse volumique théorique cristallographique. La masse volumique de la poudre ex-oxalate (400°C) est au contraire relativement faible. D'après les autres analyses menées, ceci pourrait s'expliquer par plusieurs facteurs :

- une grande quantité d'eau adsorbée et d'impuretés telles que le carbone (~1wt.% d'après l'analyse IGA) ;
- des défauts structuraux (lacunes) ce qui se traduit par des pics relativement larges en analyse par DRX (cf. Figure II-8) ;
- une morphologie initiale de poudre avec une proportion non négligeable de porosité fermée intra-agglomérat (intérieur des baguettes, cf. Figure II-11).

Après calcination à plus haute température, la masse volumique de la poudre tend à se rapprocher de la masse volumique théorique, toutefois sans l'atteindre à 950°C. Ceci peut probablement s'expliquer par un piégeage d'une partie de la porosité intra-agglomérat lors du traitement thermique. La surface spécifique de la poudre ex-oxalate convertie à 400°C est très élevée. Plus la température de calcination est élevée, plus cette surface spécifique diminue d'après les résultats du tableau précédent.

II.2.4. Bilan

La poudre commerciale « Opaline » présente des caractéristiques physico-chimiques plutôt bien adaptées à une mise en forme par voie liquide, notamment une faible surface spécifique (Tableau II-3),

une morphologie isotrope (Figure II-9) et une granulométrie bimodale (Figure II-10). A contrario, la poudre ex-oxalate est constituée de cristallites isotropes de petite taille (< 100 nm à 900°C) mais fortement agrégées entre elles (Figure II-11). A partir de l'ensemble de ces résultats il a été choisi de traiter thermiquement la poudre ex-oxalate à 800°C pendant 1h afin de diminuer la teneur de carbone résiduel (Tableau II-1) et de réduire la surface spécifique (Tableau II-3) sans toutefois trop réduire la réactivité de la poudre.

En résumé, trois poudres seront étudiées dans le paragraphe III de ce chapitre (« Opaline », ex-oxalate (400°C) et ex-oxalate (800-1)). Le paragraphe suivant s'intéressera plus particulièrement au comportement de ces poudres au cours des étapes de mise en forme (pressage) et de frittage naturel de manière à identifier des corrélations entre les caractéristiques morphologiques des poudres (surface spécifique, taille et forme de cristallite, état d'agglomération, etc.) et leur aptitude à la mise en forme (compressibilité et distribution en taille des pores) et au frittage (cinétiques de densification et de grossissement granulaire notamment).

III. Comportement à la mise en forme et au frittage des différents lots de poudres de CeO₂

III.1. Mise en forme par pressage uniaxial et caractérisations

Cette partie vise à étudier et à comparer le comportement lors du pressage uniaxial des trois poudres choisies de CeO₂ (« Opaline », ex-oxalate (400°C) et ex-oxalate (800-1)). L'étude s'est focalisée sur le pressage uniaxial car ce procédé de mise en forme est traditionnellement retenu pour la fabrication des combustibles nucléaires. Généralement, il est rapporté dans la littérature que l'évolution de la densité de compacts granulaires en fonction de la pression appliquée pour une poudre granulée répond à trois stades (Figure II-13) [172] :

- Stade I : réarrangement des particules, des granules, des agglomérats ou des agrégats (assimilable à la densité tassée d'une poudre) par glissement sans déformation ;
- Stade II : déformation et/ou fragmentation des particules accompagnée de l'élimination progressive de la porosité intergranulaire (inter-agglomérat) avec la formation de jonctions interparticulaires ;
- Stade III : élimination de la porosité intragranulaire (intra-agglomérat) par réarrangement granulaire avec une faible augmentation de la densité qui va irrémédiablement tendre vers un maximum.

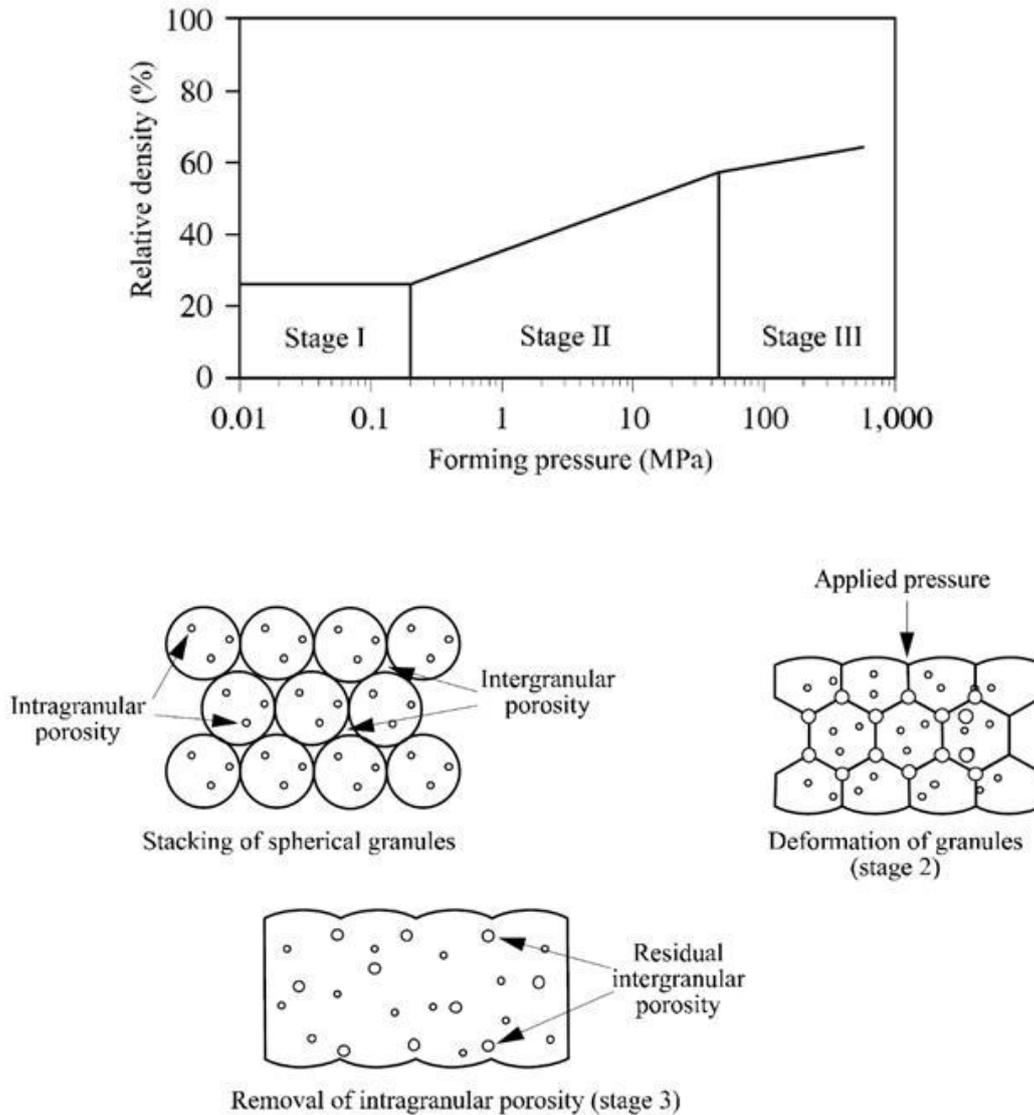


Figure II-13 : Les différents stades du pressage uniaxial d'une poudre granulée et l'évolution de la distribution de la porosité associée [172].

Une étude de la compressibilité de chacune des poudres a été effectuée. Les données collectées ont été tracées sur un même graphique en utilisant une représentation semi-logarithmique du type $\rho = f(\ln P)$ (avec ρ la masse volumique du cru et P la pression de mise en forme) [173]. Chaque poudre a été pressée dans une matrice de 10 mm de diamètre sur une gamme de pression allant de 50 à 600 MPa. Pour des pressions inférieures, le cru n'était pas assez cohésif et se délamait lors du démoulage. Les résultats sont représentés sur la Figure II-14. Les densités relatives des crus ont été déterminées par poussée d'Archimède dans l'éthanol (96%) plutôt que par des mesures géométriques afin de remonter plus finement à la nature de la porosité du cru. Le principe de cette mesure est décrit dans l'Annexe 1 (cf. § 1.A.9).

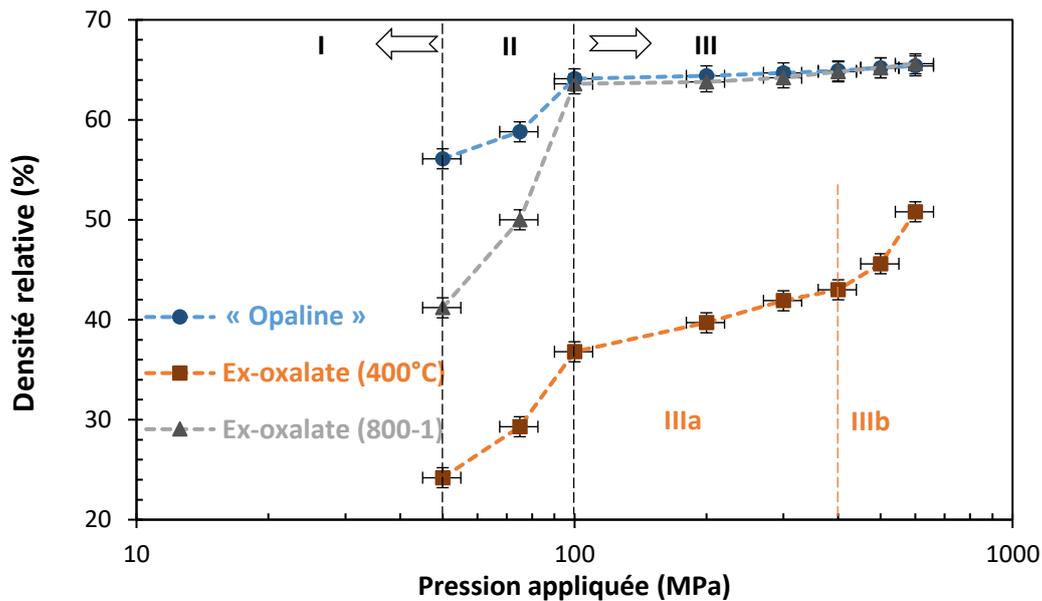


Figure II-14 : Diagramme de compaction des différentes poudres de CeO_2 – l'incertitude sur la pression est de 10% et de 0,5% pour les densités relatives mesurées par poussée d'Archimède.

Les pressions appliquées sont trop élevées pour observer le premier stade du pressage uniaxial. Seuls les stades II et III peuvent être identifiés d'après ces résultats. Pour chaque poudre, le stade II est situé entre 50 et 100 MPa où la déformation des particules de l'« Opaline » et/ou la fragmentation des agglomérats de l'ex-oxalate prédominent. Au-delà de 100 MPa, le stade III semble prédominant pour les poudres « Opaline » et ex-oxalate (800-1). Dans ce domaine la densité évolue très peu (64-66%), signe de l'élimination progressive de la porosité intragranulaire ou intra-agglomérat. Concernant la poudre ex-oxalate (400°C), il apparaît plus judicieux de subdiviser le stade III en deux étapes : i) le stade IIIa (100 MPa < P < 400MPa) ; ii) et le stade IIIb (P > 400 MPa). Contrairement aux deux premières poudres, la densité évolue sur cette gamme de pression, passant de 37% à 43% et de 43% à 51% durant les deux stades IIIa et IIIb, respectivement.

Par la suite, une analyse par porosimétrie à mercure a été effectuée sur des crus élaborés par pressage uniaxial à 200 MPa et pour chaque nature de poudre. Le principe de cette analyse est reporté dans l'Annexe 1 (cf. § 1.A.8). Les résultats obtenus pour l'échantillon CeO_2 « Opaline » sont tracés sur la Figure II-15. Une incertitude de 0,5% est appliquée sur les résultats de densité relative et de porosité ouverte et un écart-type de 5 nm est fixé pour la taille moyenne de pores.

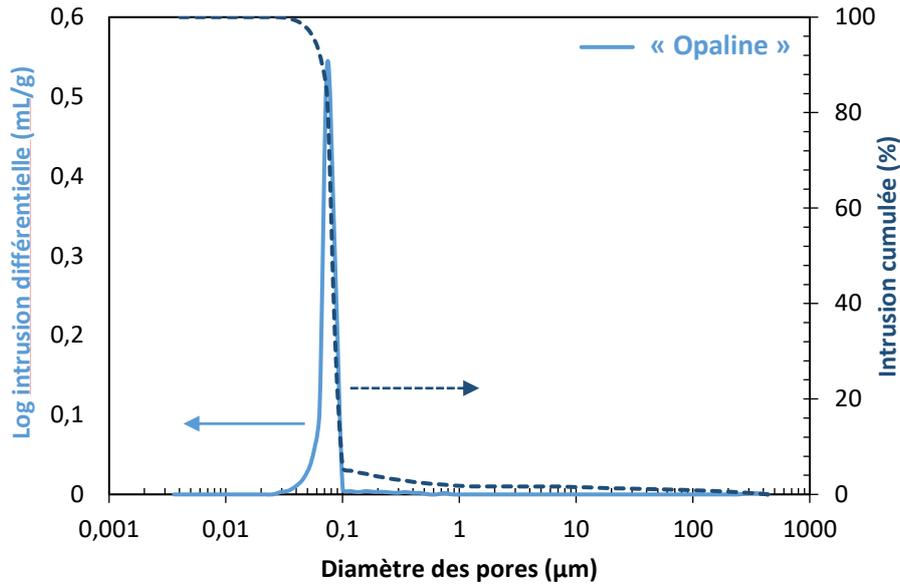


Figure II-15 : Distribution en taille de pores d'un cru à base de CeO_2 « Opaline » élaboré par pressage uniaxial (200 MPa) déterminée par porosimétrie à mercure.

La distribution en taille de pores de cet échantillon (poudre « Opaline » pressée uniaxialement à 200 MPa) est monomodale et étroite. Cette distribution s'étale plus particulièrement entre 30 nm et 100 nm. La taille moyenne de pores interconnectés estimée est de 82 ± 5 nm, avec une densité relative et une porosité ouverte mesurées de $63,8 \pm 0,5\%$ et $33,2 \pm 0,5\%$, respectivement. Ces résultats témoignent d'une distribution homogène de la porosité au sein du volume du cru avec une faible proportion de porosité fermée (3%). La surface d'une fracture d'un échantillon a été observée par MEB-FEG afin d'étayer ces données (Figure II-16). Les micrographies confirment une distribution en taille uniforme des particules dans le volume du cru pressé à 200 MPa.

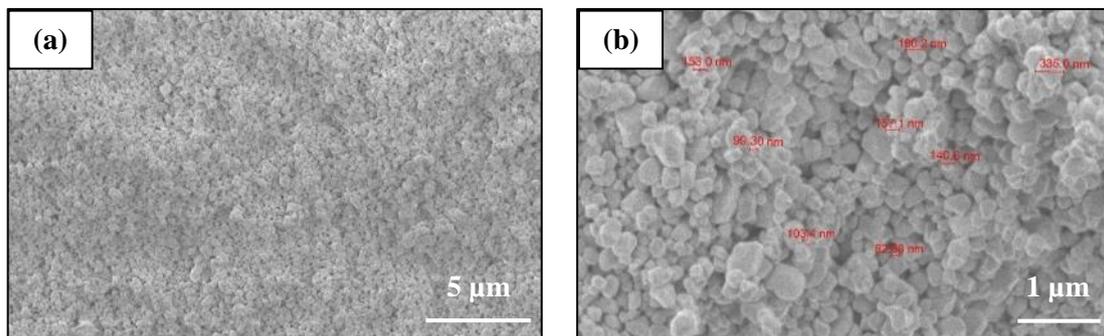


Figure II-16 : Microstructures d'un cru à base de CeO_2 « Opaline » élaboré par pressage uniaxial (200 MPa).

De même, une analyse par porosimétrie à mercure a été menée sur des crus à base de CeO₂ ex-oxalate mis en forme par pressage uniaxial sous une pression de 200 MPa. Les résultats spécifiques à la poudre convertie à 400°C sont réunis sur la Figure II-17.

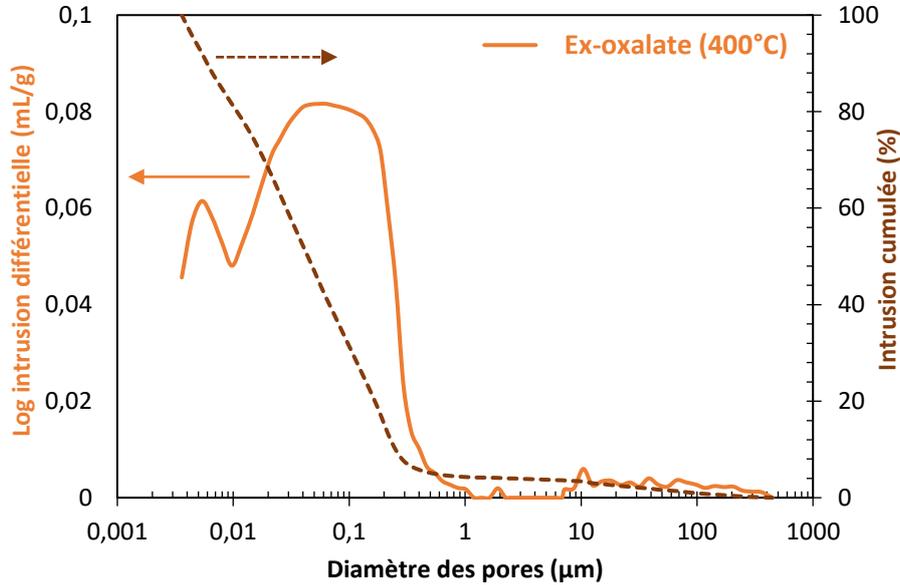


Figure II-17 : Distribution en taille de pores d'un cru à base de CeO₂ ex-oxalate (400°C) élaboré par pressage uniaxial (200 MPa) déterminée par porosimétrie à mercure.

Pour cette poudre synthétisée par précipitation oxalique, la distribution en taille de pores est bimodale et large allant de 4 nm à 600 nm. La taille moyenne de pores mesurée est de 44 ± 5 nm avec une première population étroite centrée sur 6 nm et la deuxième beaucoup plus large centrée sur 74 nm. La porosité supérieure à 10 µm est liée à l'état de surface. La densité relative et la porosité ouverte mesurées sont respectivement de $38,7 \pm 0,5\%$ et $37,1 \pm 0,5\%$. Ces données montrent la présence d'une grande proportion de porosité fermée (~24%) liée à la morphologie initiale de la poudre. La microstructure de ce cru a aussi été caractérisée par microscopie électronique à balayage (Figure II-18).

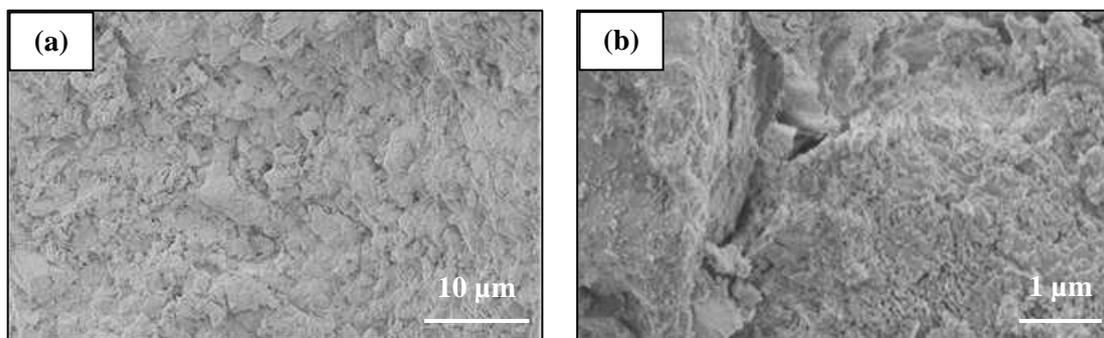


Figure II-18 : Microstructures d'un cru à base de CeO₂ ex-oxalate (400°C) élaboré par pressage uniaxial (200 MPa).

Ces micrographies MEB montrent une microstructure hétérogène à l'image de la morphologie initiale de cette poudre qui pour rappel est constituée d'agglomérats sous la forme de baguettes de plusieurs dizaines de micromètres et de particules de plusieurs dizaines de nanomètres. La microstructure globale de ce type de cru est donc composée de baguettes écrasées et/ou fragmentées visibles sur la Figure II-18(b). La même étude a été menée sur la poudre ex-oxalate calcinée à $800^\circ C$ dont les résultats de porosimétrie à mercure et de microscopie électronique à balayage pour les crus correspondants sont présentés respectivement sur les Figure II-19 et Figure II-20.

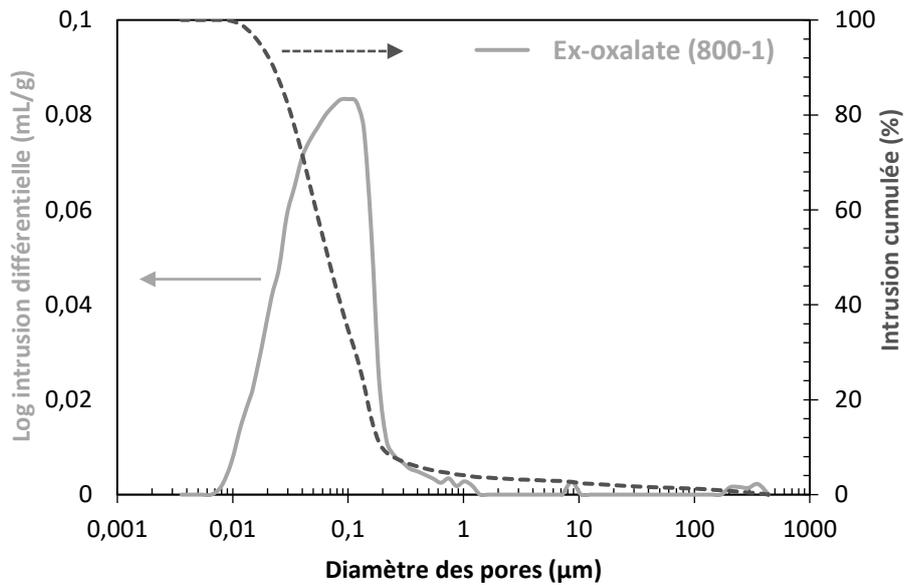


Figure II-19 : Distribution en taille de pores d'un cru à base de CeO_2 ex-oxalate (800-1) élaboré par pressage uniaxial (200 MPa) déterminée par porosimétrie à mercure.

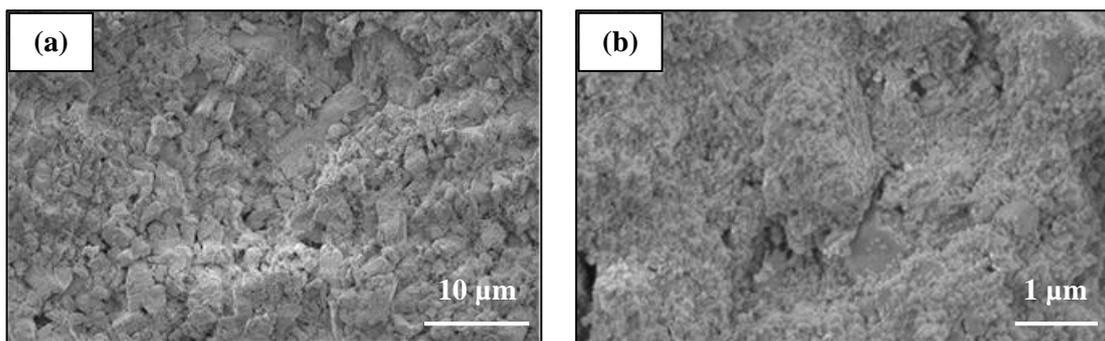


Figure II-20 : Microstructures d'un cru à base de CeO_2 ex-oxalate (800-1) élaboré par pressage uniaxial (200 MPa)

Le traitement de calcination de cette poudre ex-oxalate ($400^\circ C$) à une température de $800^\circ C$ a entraîné un nouveau changement dans la distribution en taille de pores des crus élaborés par pressage uniaxial. En effet, la proportion de pores de taille nanométrique ($< 10\text{ nm}$) visible sur la poudre non

calcinée a disparu lors du traitement thermique à 800°C, entraînant la formation d'une distribution dite monomodale large (10-400 nm). La taille moyenne des pores mesurée est de 67 ± 5 nm. La densité relative et la porosité ouverte mesurées sont respectivement de $61,9 \pm 0,5\%$ et $32,9 \pm 0,5\%$. Ces données montrent la présence d'une proportion de porosité fermée beaucoup plus faible que précédemment (~5%). Les images de la Figure II-20 mettent en évidence à nouveau une microstructure très hétérogène avec la présence plus marquée des baguettes initiales (voir Figure II-20(a)). La présence de ces dernières traduit une fragmentation plus difficile. Les nanoparticules sont également visibles sur la Figure II-20(b) mais il est difficile de conclure quant à l'élimination de la porosité entre ces particules.

III.2. Premier bilan sur le comportement à la mise en forme

Une différence notable est observée sur le comportement à la mise en forme par pressage uniaxial pour chaque poudre étudiée. La poudre de CeO₂ « Opaline » (Figure II-9), présente une distribution en taille de pores resserrée (Figure II-15) et une microstructure à cru (Figure II-16) très homogène.

Au contraire, la poudre ex-oxalate présente une morphologie très hétérogène (Figure II-11) et une mauvaise aptitude à la compaction. En effet, cette poudre, composée d'agglomérats-agrégats grossiers (10-60 µm) et de fines particules (20-80 nm), contient une grande proportion de porosité intra-agglomérat. Il en résulte une compacité à cru significativement plus faible comparée à la poudre « Opaline » ainsi qu'une moins bonne aptitude à la compaction et une distribution en taille de pores hétérogène (Figure II-14).

De manière à mettre en évidence les corrélations entre caractéristiques morphologiques des poudres et des compacts granulaires et leur comportement thermique, une étude de frittage a été menée. Celle-ci reposera essentiellement sur des analyses dilatométriques anisothermes (sans palier) et sur des traitements isothermes de frittage (avec palier) couplées à des analyses microstructurales.

III.3. Frittage naturel des céramiques de CeO₂

III.3.1. Préambule sur le frittage

Le frittage, étape incontournable d'un procédé céramique, est une phase de consolidation sous l'effet de la température (< à la T° de fusion) d'un compact granulaire (peu cohésif) à l'état solide permettant d'obtenir un matériau cohésif mécaniquement et dense [174]. Cette étape est accompagnée par un retrait volumique du matériau et la formation de liaisons entre les particules par diffusion de la matière. Il existe de nombreux modes de frittage en fonction du système étudié et de l'application (Tableau II-4). **Dans le cas des combustibles nucléaires, il s'agit d'un frittage naturel en phase solide sans réaction.** Ainsi, seul ce mode sera détaillé dans ce paragraphe. D'un point de vue

thermodynamique, la force motrice du frittage en phase solide est liée à la grande énergie interfaciale du système pulvérulent. Le milieu dispersé peut évoluer de deux manières différentes avec une modification ou non de l'interface entre particules. Lors d'un changement de nature d'interface (*i.e.* d'interfaces solide-gaz (fortement énergétiques) à des interfaces solide-solide (moins énergétiques)), le frittage peut intervenir à savoir la consolidation de l'empilement granulaire. La réduction de l'énergie interfaciale durant le frittage est liée à la croissance de « ponts » interparticulaires conduisant ainsi progressivement à l'équilibre thermodynamique. Toutefois, sous certaines conditions expérimentales, la diminution de l'étendue des interfaces solide-gaz peut s'accompagner d'une réduction du nombre de particules. Ceci correspond à un grossissement de grains appelé mûrissement d'Ostwald [174] tout en nuanciant le grossissement granulaire normal de la coalescence qui peut s'apparenter à une croissance exagérée des grains.

Frittage conventionnel	Frittage naturel (<i>pressureless sintering</i>)	Phase solide	Frittage non réactif
		Phase liquide	
	Frittage sous charge (<i>pressure assisted sintering</i>)	Charge uniaxial (<i>Hot Pressing</i>)	
		Charge isostatique (<i>Hot Isostatic Pressing</i>)	
Frittage non conventionnel	Frittage micro-onde (<i>Microwave Sintering</i>)		
	Frittage assisté par un plasma (<i>Spark Plasma Sintering</i>)		

Tableau II-4 : Les différents modes de frittage.

Dans la majorité des cas, le frittage non réactif naturel en phase solide peut être divisé en trois grandes étapes [172], [174] comme schématisé sur la Figure II-21.

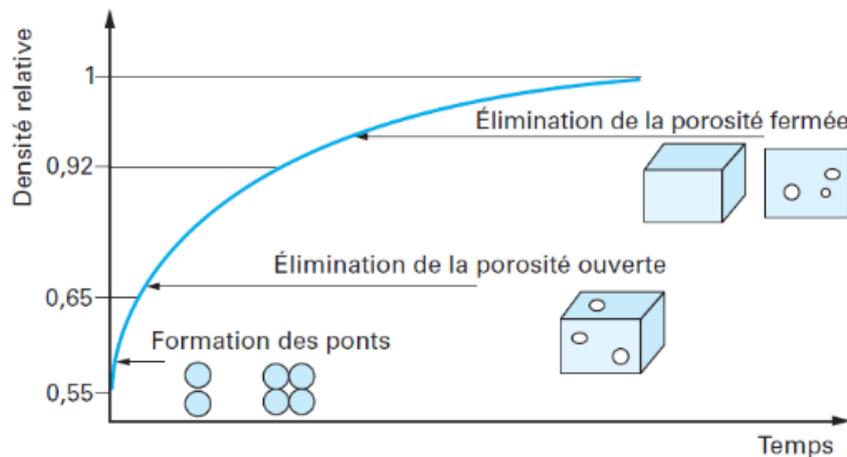


Figure II-21 : Les différents stades du frittage en phase solide [174].

La première étape, située entre 0,55 et 0,65 de densité relative, selon la nature du procédé de mise en forme et de la poudre initiale, correspond à la formation de ponts entre les grains avec l'apparition progressive de joints de grains. Pour rappel, un joint de grain est une interface entre deux cristaux de même nature dans une structure polycristalline. La diffusion de matière peut s'effectuer de la surface des particules vers le pont (consolidation) ou bien du centre de la particule vers le joint de grains (consolidation et retrait). A l'issue de cette première étape, il s'est formé un réseau de pores interconnectés dans le volume du matériau. L'élimination progressive de cette porosité ouverte constitue le deuxième stade du frittage et s'accompagne d'une augmentation de la densité relative jusqu'à 0,92 en moyenne. Le dernier stade du frittage ($d > 0,92$) est accompagné de l'élimination de la porosité fermée isolée dans le volume du matériau. Il se produit généralement une compétition entre densification et croissance granulaire. Le grossissement granulaire est lié au déplacement des joints de grains. Les plus petits grains vont donc disparaître au profit des gros au même titre que les pores. Les pores de grandes dimensions peuvent se détacher du joint de grains du fait de leur très grande différence de mobilité. La disparition de pores intragranulaires est très lente car elle fait uniquement intervenir des mécanismes de diffusion en volume souvent beaucoup plus lents [172], [175]. Cependant, il est bon de rappeler à ce stade que l'objectif de cette thèse n'est pas de densifier complètement le matériau mais d'atteindre une densité finale comprise entre 95 et 97%, valeurs recherchées pour le combustible nucléaire.

III.3.2. Etude dilatométrique anisotherme

La densification des pastilles de CeO_2 , élaborées par pressage uniaxial (200 MPa), a été suivie par dilatométrie dont le principe est décrit dans l'Annexe 1 (cf. § 1.B.2). Le cycle thermique appliqué sous air correspond à une simple montée en température de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ de la température ambiante jusqu'à 1700°C suivie d'un refroidissement selon la même rampe.

La courbe dilatométrique de l'échantillon CeO_2 « Opaline », ayant une densité relative à cru de $64\pm 1\%$, ainsi que sa dérivée sont présentées sur la Figure II-22. L'observation de cette courbe révèle une température de début de densification voisine de 900°C et un seul retrait.

La vitesse de densification augmente ensuite régulièrement jusqu'à atteindre un maximum vers 1290°C . Au-delà, la vitesse de retrait diminue jusqu'à devenir quasiment nulle à partir de 1600°C . Ces résultats montrent que la densification du compact granulaire est rapide et régulière probablement du fait d'une bonne homogénéité microstructurale du cru initial (Figure II-16). La densité finale de la pastille frittée mesurée par poussée d'Archimède est de $95,6 \pm 0,5\%$. Par ailleurs, les mesures des dimensions des pastilles cylindriques avant et après ce traitement de frittage ont permis de montrer un retrait isotrope de $13 \pm 0,5\%$.

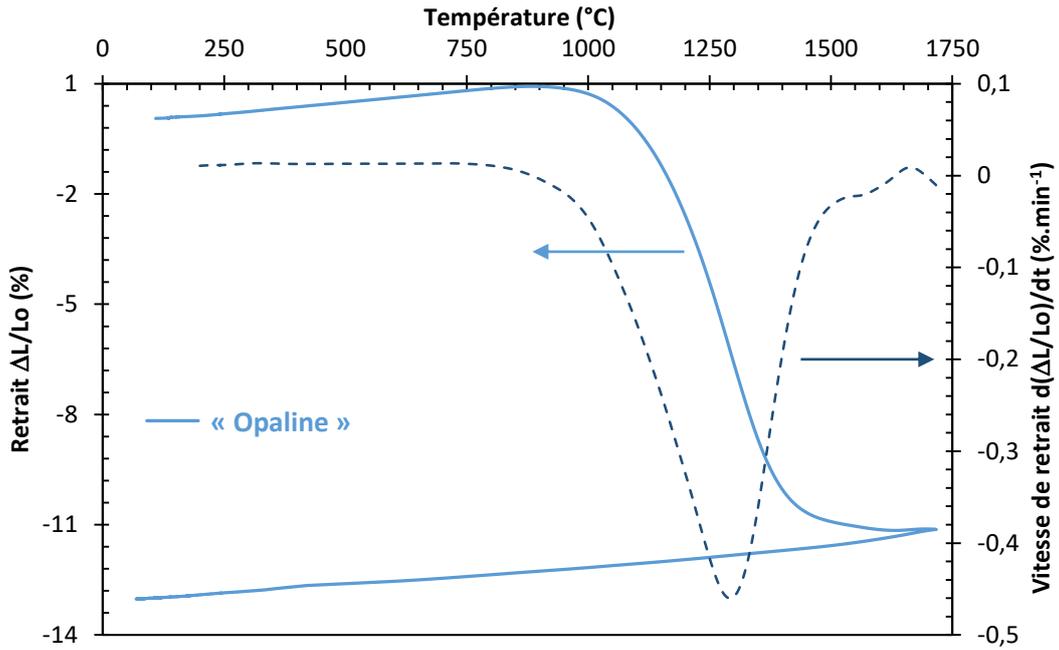


Figure II-22 : Retrait linéaire d'une pastille de CeO₂ « Opaline » préparée par pressage uniaxial (200 MPa).

Les courbes dilatométriques des échantillons de CeO₂ ex-oxalate (400°C) et (800-1), de densités à cru égales à $38,7 \pm 0,9\%$ et $63,8 \pm 0,6\%$ (écart-types), et leurs dérivées associées sont présentées sur la Figure II-23. La courbe de la poudre ex-oxalate (400°C), possède une température de début de retrait très faible autour de 200°C. Il en est de même pour la poudre ex-oxalate (800-1) qui révèle un début de retrait autour de la température de calcination, c'est-à-dire 800°C.

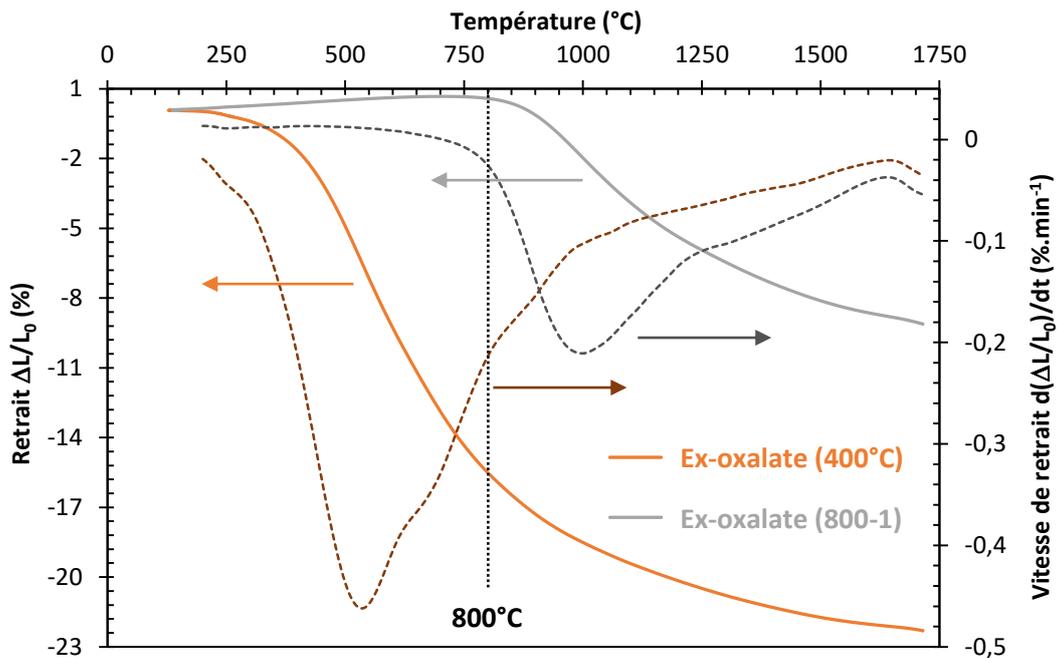


Figure II-23 : Retrait linéaire de pastilles de CeO₂ ex-oxalate préparées par pressage uniaxial (200 MPa).

Les vitesses de densification augmentent régulièrement jusqu'à atteindre des maximas autour de 540°C et de 1000°C pour les poudres (400°C) et (800-1), respectivement. Au-delà de cette température, ces vitesses diminuent fortement jusqu'à des valeurs quasi-nulles dès 1600°C. Finalement, la courbe dilatométrique de l'échantillon ex-oxalate (400°C) peut être scindée en deux zones distinctes :

- une zone de densification assez rapide entre 200°C et 800°C ;
- une zone de densification lente au-delà et jusqu'à 1700°C.

Ce premier retrait est absent sur le graphique du cru issu de la poudre ex-oxalate (800-1), seul le second retrait lent est observé. Les densités relatives des pastilles frittées à partir des poudres ex-oxalate (400°C) et (800-1) sont respectivement de $84,4 \pm 0,5\%$ et $90,6 \pm 0,5\%$ avec des retraits associés de $24,5 \pm 0,5\%$ et $11,5 \pm 0,5\%$.

Cette densification différentielle peut être interprétée à partir des analyses par porosimétrie à mercure. En effet, lors du traitement de calcination à 800°C pendant 1h, il y a résorption de la porosité intra-agglomérat qui apparaît comme la plus fine (Figure II-17 et Figure II-19). Ainsi, le premier retrait observé dans le cas de la poudre ex-oxalate (400°C) est assimilé à l'élimination de cette porosité tandis que le second retrait plus lent, observé à plus haute température, est associé à l'élimination progressive de la porosité inter-agglomérat [176]. Cette dernière ayant une distribution en taille assez large, il est plus difficile de la résorber par un simple traitement de frittage naturel. Ainsi, les densités finales des pastilles sont peu élevées. Le frittage de la poudre ex-oxalate (400°C) repose sur la densification d'une part, d'agglomérats peu denses et, d'autre part, d'agglomérats pré-frittés. A l'inverse, le frittage de la poudre calcinée à 800°C s'appuie exclusivement sur la densification de ces blocs pré-frittés.

III.3.3. Etude de la densification et du grossissement granulaire

Plusieurs analyses isothermes ont ensuite été effectuées sur les crus élaborés par pressage uniaxial (charge appliquée de 200 MPa) pour chaque poudre étudiée. Les cycles thermiques sous air appliqués correspondent à une montée en température à $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ de la température ambiante jusqu'à 1100°C, 1200°C, 1300°C, 1400°C, 1500°C ou 1600°C suivie d'un palier isotherme d'une heure et d'un refroidissement selon la même rampe. Sur la base de ces résultats, il a été possible de tracer l'évolution de la densité relative des pastilles frittées en fonction de la température appliquée. De plus, les microstructures de faces polies ont été analysées par MEB. La Figure II-24 montre l'évolution de la densité (mesurée par poussée d'Archimède) de pastilles de CeO₂ « Opaline » en fonction de la température de palier. La densité relative des pastilles augmente assez rapidement avec la température de frittage jusqu'à atteindre une valeur asymptotique d'environ 97% pour des temps de palier d'une heure. Après un traitement thermique de révélation (décrit en Annexe 1 (cf. § 1.A.5), les microstructures des différents échantillons traités en dilatométrie ont pu être observés par MEB (voir Figure II-25).

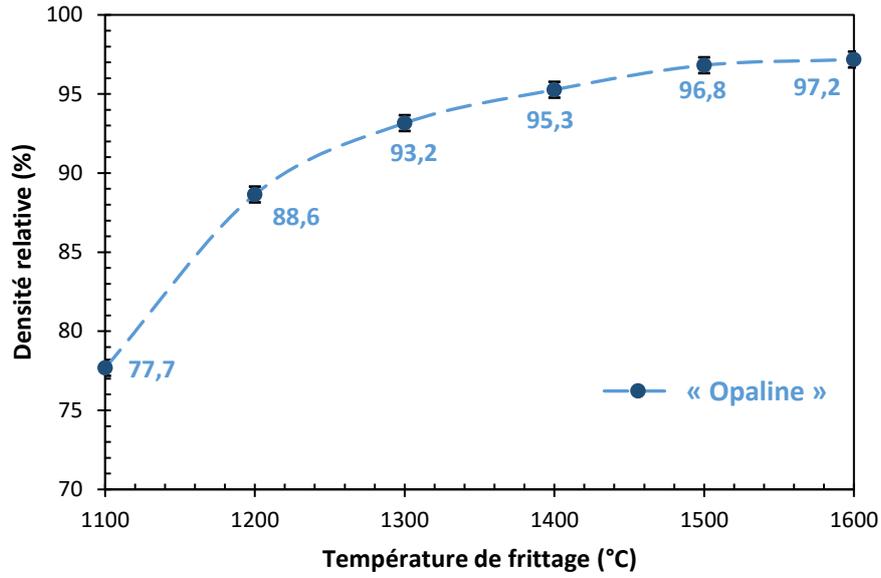


Figure II-24 : Evolution de la densité de pastilles de CeO_2 « Opaline » lors de différents traitements isothermes – un écart-type de 0,5% est appliquée sur chaque valeur de densité relative.

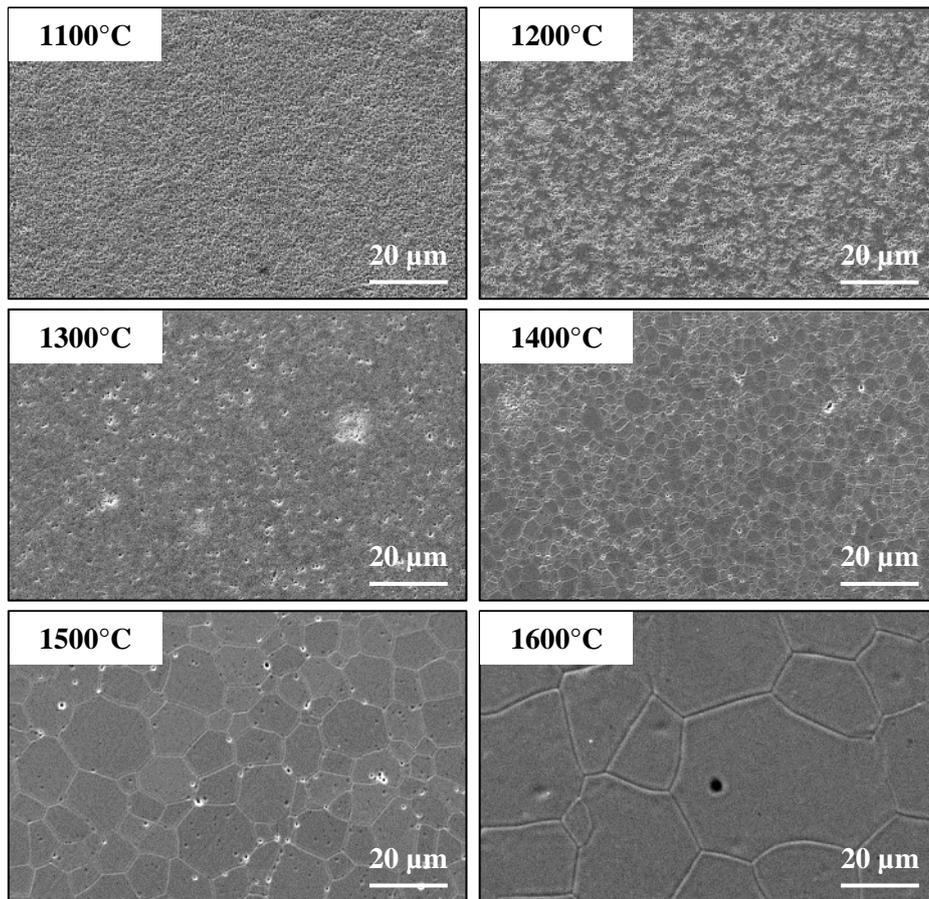


Figure II-25 : Microstructures de faces polies de pastilles de CeO_2 « Opaline » frittées à différentes températures.

La pastille frittée à 1100°C est peu dense ($\rho = 78\%$) et possède une microstructure relativement homogène composée de particules submicrométriques similaires à celles d'un cru de CeO_2 « Opaline » (Figure II-16). Les premiers joints de grains apparaissent dès 1200°C , toutefois ce phénomène reste localisé. Ce n'est qu'à partir de 1300°C que la microstructure est composée de grains bien définis séparés de joints de grains et de pores intergranulaires. Cependant, la microstructure n'est pas parfaitement homogène avec la présence de zones poreuses, liées probablement à la morphologie des poudres de départ et/ou au procédé de mise en forme. En effet, lors du pressage uniaxial, une partie de la pression appliquée est transmise aux parois de la matrice. Les forces de friction entre la poudre et la matrice conduisent à des gradients de pression et donc à des gradients de densité dans le compact granulaire. Au final, cela peut entraîner un frittage différentiel [172]. Les premiers pores intragranulaires apparaissent dès 1400°C accompagnés d'un début de croissance granulaire. Cette croissance granulaire devient rapide pour des températures supérieures à 1500°C .

Des essais identiques ont été menés pour les poudres ex-oxalate (400°C) et (800-1) afin de comparer les évolutions de densité (Figure II-26) et de microstructure (Figure II-27 et Figure II-28) en fonction de la température de frittage. Pour les deux poudres, la densité évolue lentement et de manière quasi-linéaire sur la gamme de température 1100°C - 1600°C .

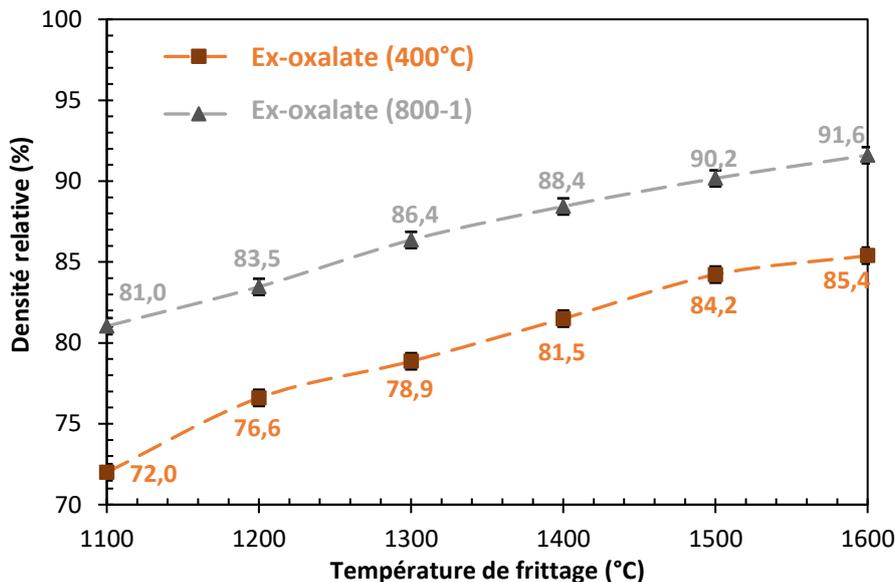


Figure II-26 : Evolution de la densité de pastilles de CeO_2 ex-oxalate lors de différents traitements isothermes – un écart-type de $0,5\%$ est appliqué sur chaque valeur de densité relative.

Les densités finales obtenues par poussée d'Archimède à 1600°C sont relativement faibles : $85,4 \pm 0,5\%$ et $91,6 \pm 0,5\%$ respectivement pour les poudres ex-oxalate (400°C) et (800-1). Cette densification lente est liée à l'hétérogénéité initiale des crus et au phénomène de frittage différentiel. Il est à noter que l'écart de densité entre les deux poudres est relativement constant. Un traitement de

calcination à 800°C sur la poudre ex-oxalate a permis d'augmenter significativement la densité à cru, passant de 40% à 64% pour les poudres ex-oxalate (400°C) et (800-1) respectivement, mais cet effet n'a pas d'influence significative sur les densités finales des pastilles frittées.

Les microstructures de ces échantillons frittés ont aussi été observées par microscopie électronique à balayage après des traitements de polissage et de révélation thermique identiques aux frittés de CeO_2 « Opaline ». Les clichés MEB des microstructures d'échantillons frittés de CeO_2 ex-oxalate (400°C) sont représentés sur la Figure II-27. Contrairement aux échantillons de CeO_2 « Opaline », la microstructure des crus est très hétérogène pour la poudre ex-oxalate. Cette inhomogénéité est observée sur chaque cliché quelle que soit la température de frittage.

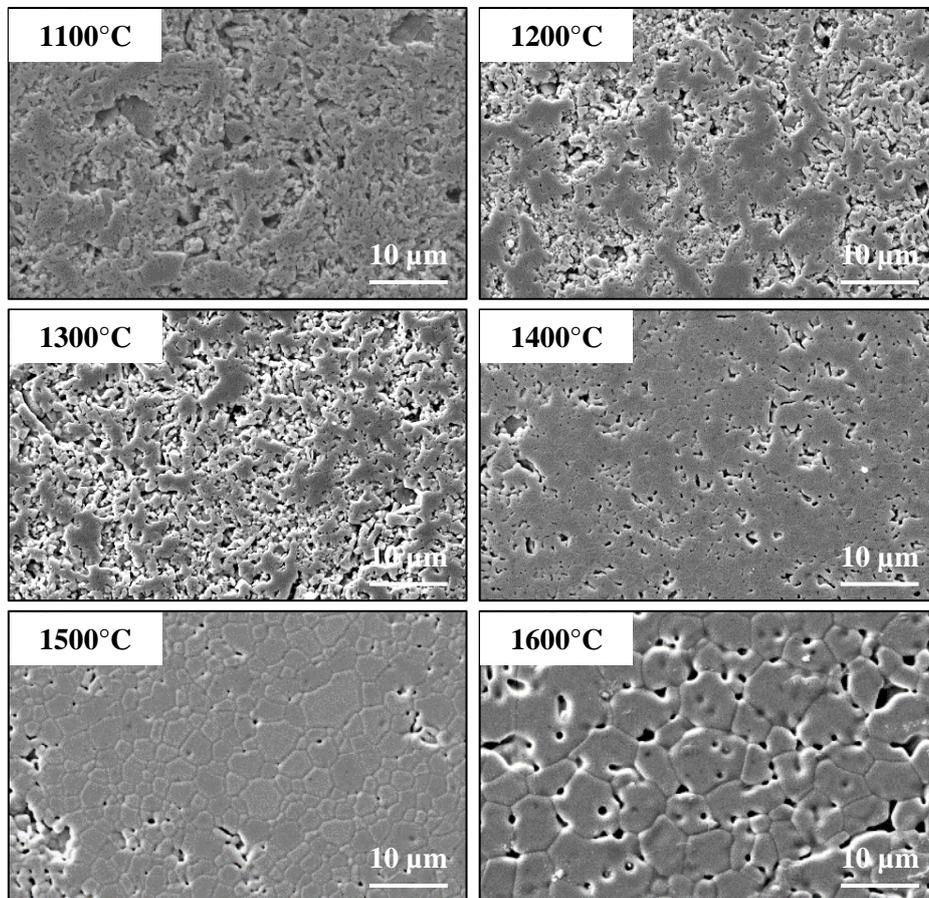


Figure II-27 : Microstructures de faces polies de pastilles de CeO_2 ex-oxalate (400°C) frittées à différentes températures.

Entre 1100°C (72%) et 1300°C ($\rho = 79\%$), les microstructures demeurent très poreuses avec une majorité de porosité ouverte. A partir de 1400°C ($\rho = 82\%$) la porosité commence à se réorganiser pour former des pores intergranulaires et isolés. Des zones très denses sont observées ainsi que quelques pores intragranulaires à partir de 1500°C. Il se produit une légère « homogénéisation » de la microstructure vers 1600°C en même temps qu'un grossissement granulaire marqué. Ce grossissement

granulaire conduit *in fine* à la formation de nombreux pores intragranulaires de grandes dimensions. Les porosités intergranulaire de grande dimension et intragranulaire ainsi formées limitent la densité finale qui reste assez faible ($84,6 \pm 0,5\%$).

Les clichés MEB des microstructures d'échantillons frittés de CeO_2 ex-oxalate (800-1) sont portés à la Figure II-28.

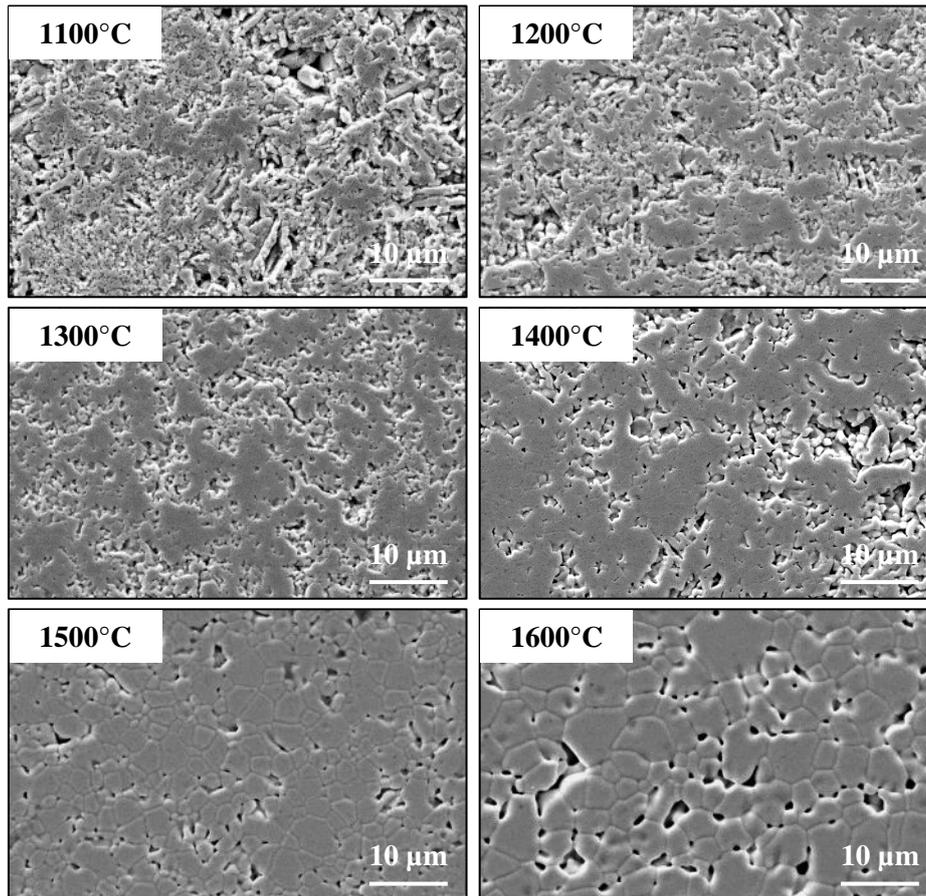


Figure II-28 : Microstructures de faces polies de pastilles de CeO_2 ex-oxalate (800-1) frittées à différentes températures.

De même que pour les échantillons de CeO_2 ex-oxalate (400°C), les microstructures de CeO_2 ex-oxalate (800-1) sont très hétérogènes et poreuses malgré une densité relative plus élevée de 6% à 8%. Les premiers joints de grains apparaissent sur quelques zones « denses » dès 1300°C. Ils deviennent clairement visibles à partir de 1400°C. Au-delà de 1500°C, les grains subissent une croissance granulaire entraînant la formation de pores intragranulaires. La croissance granulaire reste exacerbée à 1600°C mais semble significativement moins importante que pour les échantillons de la Figure II-27.

Il apparaît de ces résultats que le traitement de calcination à 800°C n'a pas amélioré l'homogénéité microstructurale mais a permis d'augmenter les densités finales et semble retarder le phénomène de coalescence des grains. De manière à mieux appréhender les différences d'évolutions

microstructurales entre ces deux lots d'échantillons, les trajectoires de frittage ($G=f(\rho)$) ont été tracées pour chaque poudre étudiée.

III.3.4. Trajectoires de frittage et comparaison de l'aptitude au frittage

Les trajectoires de frittage qui donnent l'évolution de la taille de grains en fonction de la densité relative permettent de dissocier les phénomènes de densification et de croissance granulaire en fonction du traitement thermique appliqué. La taille des grains a été déterminée par la méthode des intercepts présentée en Annexe 2 à l'aide du logiciel ImageJ (« *Image Processing and Analysis in Java* », National Institutes of Health, Etats-Unis). Cette méthode n'est néanmoins applicable qu'en présence de joints de grains bien visibles. C'est pourquoi il a été très difficile de l'appliquer sur les échantillons ex-oxalate et sur les échantillons frittés à 1100°C et 1200°C de la poudre « Opaline ». Une taille moyenne et un écart type ont pu cependant être mesurés manuellement à l'aide du logiciel en prenant en compte plusieurs centaines de grains. La carte de frittage de l'échantillon CeO_2 « Opaline » est représentée sur la Figure II-29. Cette courbe permet de distinguer deux zones :

- une première zone à basse température ($T < 1300^\circ C$) qui correspond à une densification du matériau avec une croissance granulaire limitée ;
- une seconde qui témoigne d'une croissance granulaire ($T > 1300^\circ C$) qui devient de plus en plus exacerbée avec une faible densification associée.

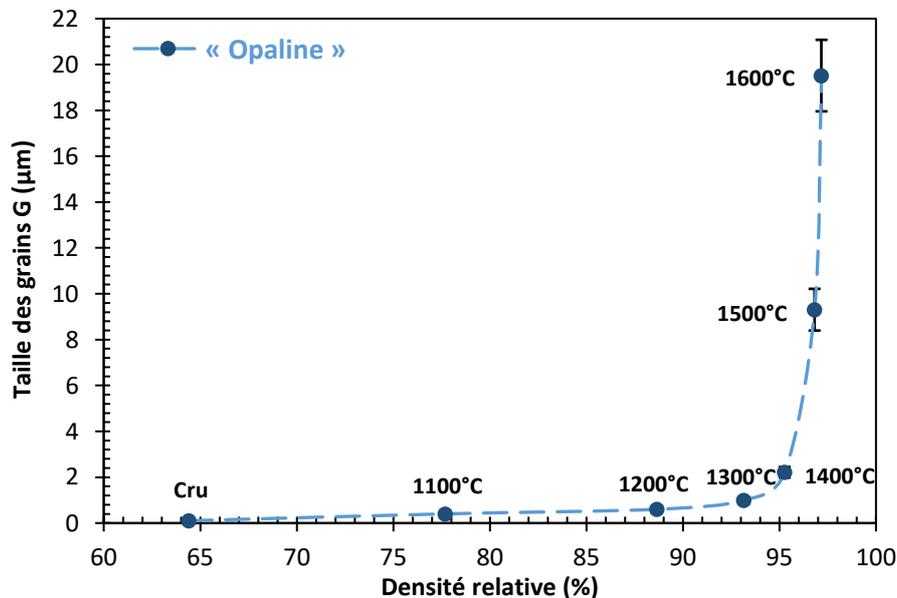


Figure II-29 : Trajectoire de frittage de frittés de CeO_2 « Opaline » élaborés par pressage uniaxial – les barres d'erreur correspondent à l'écart-type de la distribution en taille des grains déterminée par ImageJ.

Les trajectoires de frittage des poudres ex-oxalate sont tracées sur la Figure II-30. La taille de grains déterminée à 1100°C correspond aux zones denses. Deux zones peuvent être distinguées sur cette courbe. Dans ce cas, une compétition entre densification et croissance granulaire semble s'opérer dès les basses températures. Pour une même température supérieure à 1400°C , la croissance granulaire reste toutefois moins prononcée pour les poudres ex-oxalate que pour la poudre « Opaline ». L'évolution de la taille moyenne de grains pour les deux poudres est sensiblement similaire jusqu'à 1500°C . La croissance granulaire à 1600°C est significativement plus marquée pour la poudre calcinée à 400°C que pour la poudre calcinée à 800°C .

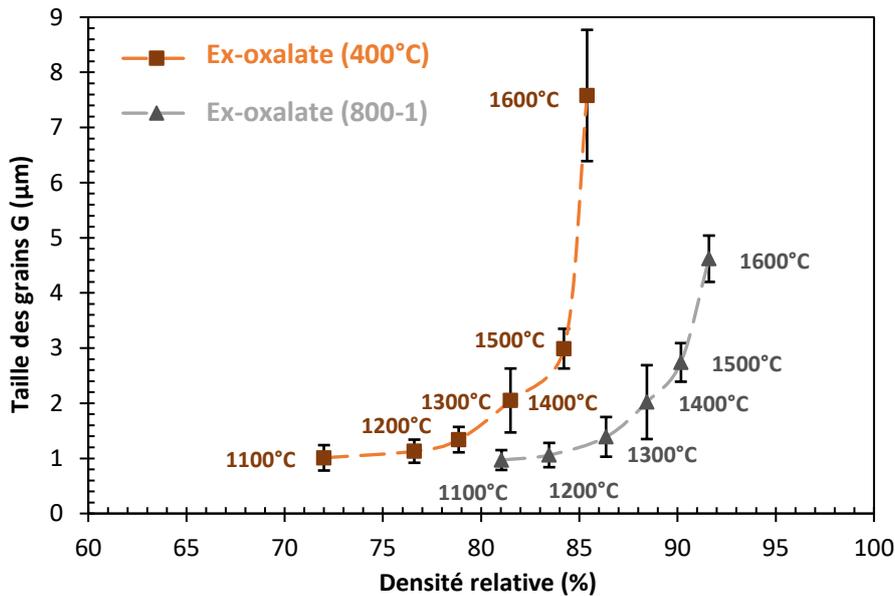


Figure II-30 : Trajectoires de frittage des frittés de CeO_2 ex-oxalate élaborés par pressage uniaxial – les barres d'erreur correspondent à l'écart-type de la distribution en taille de grains déterminée par ImageJ.

Pour établir un bilan, les trois trajectoires de frittage sont tracées sur un seul et même graphique (Figure II-31). L'activité au frittage (S) peut être définie comme la capacité qu'a un matériau à se densifier rapidement à basse température avec un faible grossissement granulaire [97].

Dans les trois cas, il y a bien une première zone de densification pour les températures de frittage intermédiaires où un faible grossissement des grains est observé. Au-delà, le phénomène de croissance granulaire devient prédominant, en particulier pour la poudre « Opaline » ce qui s'accompagne de la formation de pores intragranulaires. Pour les deux poudres ex-oxalate, le phénomène de grossissement granulaire semble limité du fait de la microstructure initiale hétérogène et de la formation retardée de ponts entre les grains.

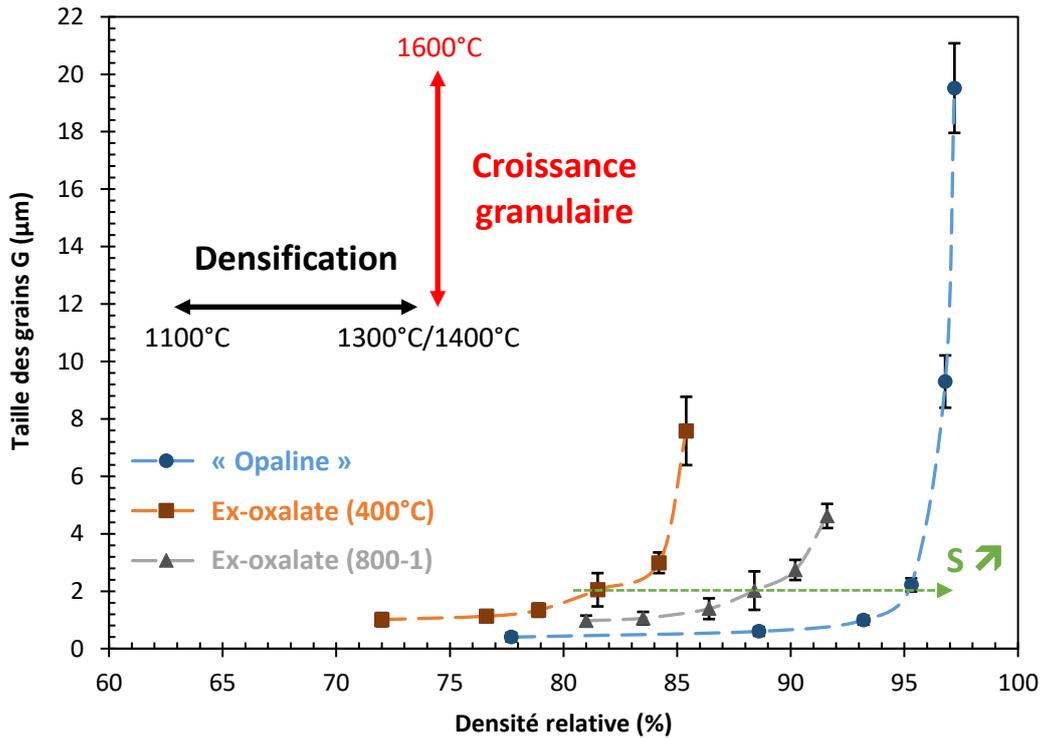


Figure II-31 : Comparaison des trajectoires de frittage des trois poudres étudiées – S : activité au frittage – les barres d'erreur correspondent à l'écart-type de la distribution en taille de grains déterminée par ImageJ.

Il est possible de corréler ce phénomène grâce aux travaux de recherches menés par Krell *et al.* [97] (Figure II-32).

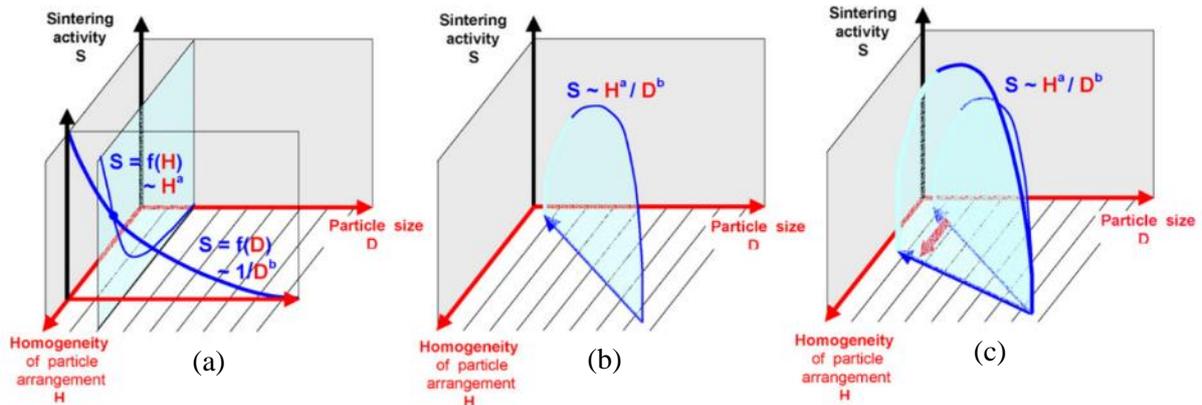


Figure II-32 : Influence de la taille des particules (D) et de l'homogénéité de l'arrangement des particules (H) sur l'activité au frittage (S).

Ces auteurs ont proposé une relation entre les paramètres morphologiques des poudres (D : taille des particules et H : l'homogénéité de l'arrangement particulaire) et l'activité au frittage (S). D'un point de vue théorique, comme schématisé sur la Figure II-32(a), l'activité au frittage augmente avec des

particules de taille fine du fait de la diminution des rayons de courbure au niveau des cous entre particules. De même, cette activité s'accroît avec l'amélioration de l'homogénéité de l'arrangement des particules. Cependant, les deux paramètres D et H sont dépendants l'un de l'autre. En effet, plus la taille des particules est faible, plus l'homogénéité de l'arrangement de ces dernières tend généralement à se détériorer. C'est pourquoi l'activité au frittage suit la trajectoire de la courbe de la Figure II-32(b). L'activité $S = f(D,H)$ présente ainsi un maximum inhérent au système, compromis entre finesse de taille de particules et homogénéité de l'arrangement particulaire. A partir de ce constat, il est possible d'interpréter le comportement au frittage des poudres étudiées. En effet, la poudre de type « Opaline » possède des tailles de particules submicrométriques et une morphologie très homogène (Figure II-9). L'aptitude au frittage de ces échantillons doit donc se situer proche du maximum de la fonction $S = f(D,H)$. Concernant les poudres ex-oxalate, la taille des particules élémentaires (cristallites) est nanométrique (diminution de D) mais elles sont fortement agrégées entre elles. Il en résulte une distribution en taille de pores très hétérogène conduisant à une dégradation du paramètre H. Au final l'aptitude au frittage (S) des poudres oxalate s'en trouve dégradée par rapport à la poudre commerciale.

IV. Conclusion

Le comportement à la mise en forme et au frittage de deux poudres de CeO₂ ont été étudiées dans ce chapitre. La poudre de CeO₂ « Opaline » (commerciale) est composée de particules submicrométriques de morphologie isotrope. Ces caractéristiques ont permis d'élaborer des compacts granulaires denses et homogènes (distribution de la porosité étroite) par pressage uniaxial. Au final, des matériaux frittés denses ont été obtenus à basse température (< 1500°C) grâce à une bonne aptitude à la densification. La poudre de CeO₂ synthétisée par précipitation oxalique est composée d'agglomérats de particules nanométriques (< 50 nm) sous forme de baguettes peu denses. Ces caractéristiques conduisent à une microstructure hétérogène des pièces crues accompagnée d'une distribution en taille de pores large et d'une densité à cru faible. De ce fait, la densification des pièces reste limitée.

Un moyen d'améliorer ce point serait de procéder à un broyage des poudres oxalate afin de favoriser leur désagglomération/désagrégation. Le Chapitre IV visera ainsi d'une part, à étudier l'influence d'un traitement de désagglomération en milieu liquide de cette poudre sur son aptitude au frittage. D'autre part, le travail mené s'attachera à étudier la faisabilité d'un procédé de coulage-gélification adapté à l'élaboration de pièces en CeO₂ denses et de géométrie contrôlée (pastille creuse).





Chapitre III. Elaboration de céramiques de CeO_2 par coulage-gélification



I. Introduction

L'étude bibliographique a permis de faire la synthèse des principaux procédés de mise en forme de céramiques massives et de mettre en évidence l'importance de cette étape dans la réalisation de pièces crues à microstructure homogène. L'objectif de ce chapitre est de démontrer la faisabilité d'un procédé de coulage-gélification pour obtenir des pièces de forme complexe dans lesquelles les particules de poudre et la porosité sont distribuées de façon la plus homogène possible. Au cours de ce chapitre, le procédé de coulage-gélification sera plus particulièrement développé pour la poudre commerciale de CeO₂ « Opaline ». Plus particulièrement, une première partie sera consacrée à la formulation de suspensions concentrées de cette poudre d'oxyde. L'état de dispersion en milieu aqueux, régie par le potentiel de surface de la particule, y sera étudié. Dans une deuxième partie, les compacts granulaires de CeO₂ seront ensuite mis en forme par gélification des suspensions concentrées et par un traitement thermique de calcination nécessaire à l'élimination des espèces organiques introduites. La troisième partie se focalisera sur l'étude du comportement à haute température des crus lors de l'étape de frittage.

II. Formulation des suspensions

II.1. Charge de surface des oxydes dans l'eau

II.1.1. Origine

La dispersion de particules céramiques dans un solvant (l'eau dans ce cas) est une étape fondamentale des procédés de mise en forme par voie liquide. Cette étape de dispersion fait généralement intervenir la chimie des interfaces *solide-liquide* et, ici, plus particulièrement celle des interfaces *oxydes métalliques-eau*. Au contact d'une solution aqueuse, la plupart des particules acquièrent une charge électrique superficielle sous l'effet de l'hydratation de leur surface. Dans le cas des oxydes, composés relativement stables dans l'eau, la charge de surface est créée par l'adsorption des ions présents dans la solution tels que H⁺ ou OH⁻. La surface des particules d'oxyde est alors constituée de groupements hydroxyles (M-OH) dont le caractère amphotère leur permet de capter ou de libérer des protons selon le pH du milieu. Les réactions d'échange à la surface des particules hydratées sont définies selon les équilibres suivants (avec M le cation métallique) en fonction du point isoélectrique (PIE) :



Ces réactions indiquent que le potentiel de surface des particules peut être positif ou négatif suivant le pH du milieu. On définit ainsi le point isoélectrique ou le point de charge nulle (PCN) comme la valeur de pH pour laquelle la charge s'annule. Sa valeur dépend des propriétés de la liaison M-O : ainsi, plus le cation Mⁿ⁺ de l'oxyde est petit et chargé (*i.e.* électronégatif), plus le transfert électronique

de l'oxygène vers Mⁿ⁺ est important et donc plus le PIE sera faible [177]–[179]. Le Tableau III-1 regroupe plusieurs valeurs de PIE pour des céramiques de la famille des oxydes.

Matériau	α -Al ₂ O ₃	Mullite	BaTiO ₃	CeO ₂	Cr ₂ O ₃	CuO	Fe ₃ O ₄	La ₂ O ₃	MgO
PIE	8-9	6-8	5-6	6-8	7	9,5	6,5	10,4	12,4
Matériau	MnO ₂	NiO	SiO ₂	TiO ₂	Y ₂ O ₃	ZnO	ZrO ₂	UO ₂	PuO ₂
PIE	4-4,5	10-11	2-3	4-6	9	9	4-6	5-5,5	9

Tableau III-1 : Exemples de points isoélectriques de céramiques oxydes [95], [177]–[182].

II.1.2. La théorie DLVO

D'après la théorie de la double couche (ou DLVO : *Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek*), les charges présentes à la surface des particules en suspension peuvent se répartir en deux couches distinctes dont une représentation schématique est faite sur la Figure III-1. La première couche (dite de Stern) correspond à une zone impénétrable et structurée de faible épaisseur (de l'ordre de l'Ångström), constituée d'ions fortement adsorbés et liés chimiquement à la surface de la particule. La neutralité électrique est assurée par une deuxième couche mobile d'ions de charge opposée appelée *couche diffuse* (ou couche de Gouy-Chapman). L'épaisseur de cette couche diminue d'autant plus que la concentration en ions dans la suspension (*i.e.* force ionique) est élevée, conduisant à une diminution des forces de répulsion électrostatiques entre les particules. Au niveau de la couche diffuse s'effectue le glissement du solvant, sur un plan appelé plan externe de Helmholtz (OHP) qui se situe au niveau de la transition entre la couche de solvant dite structurée (couche de Stern) et l'eau dite libre (couche diffuse). Ce plan possède un potentiel électrique noté ψ_d , qui peut être assimilé au potentiel électrocinétique, appelé « potentiel zêta », de la particule en mouvement dans la solution sous l'action d'un champ électrique.

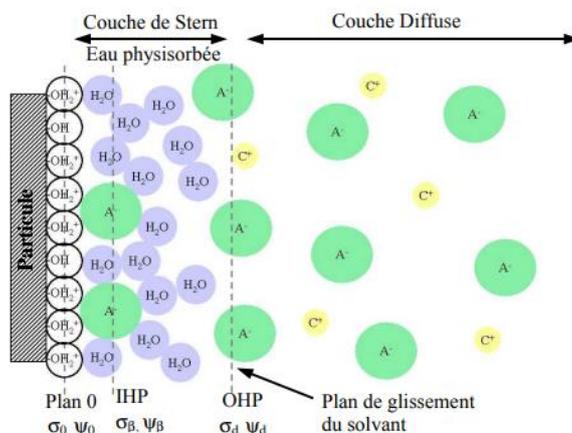


Figure III-1 : Représentation schématique de l'interface solide-liquide d'après le modèle de la double couche [183].

Pour déterminer la densité de charge de surface des particules, l'acoustophorométrie (ou ESA pour *Electrokinetic Sonic Amplitude*) dont le principe est détaillé dans la partie suivante (II.2.2) est fréquemment utilisée. Cette technique permet de mesurer le potentiel zêta ($\zeta = \psi_d$) dont la valeur absolue devrait être supérieure à 35-40 mV (fonction de la taille des particules initiales). En effet, cette valeur seuil correspond à une suspension stable, c'est-à-dire dont les particules ne sédimentent pas (ou lentement) et sont convenablement dispersées. La stabilité des suspensions peut être favorisée par l'ajout d'un dispersant qui tend le plus souvent à augmenter le potentiel de surface des particules. En règle générale, les principaux paramètres qui peuvent influencer la dispersion des particules en suspension et le potentiel zêta, notamment en modifiant le potentiel de surface des particules sont :

- La **nature des oxydes métalliques**, dont l'électronégativité du cation métallique conditionne la valeur du PIE en déplaçant plus ou moins les équilibres des réactions acido-basiques précédentes ;
- Le **pH**, dont la valeur joue sur l'ionisation des sites présents à la surface des poudres ;
- La **teneur en dispersant**, qui tend à augmenter l'intensité des forces de répulsion ;
- La **force ionique du milieu** (*i.e.* la concentration d'ions présents dans la suspension), qui conditionne **l'épaisseur de la double couche κ^{-1}** et réduit l'intensité des forces de répulsion électrostatiques si elle augmente. En effet, plus la concentration en ions augmente, plus la force ionique augmente également et plus l'épaisseur de la couche diminue (elle se contracte).

Il ressort de ces propos que l'état de dispersion des particules en milieu aqueux conditionne la stabilité des suspensions. Ainsi, nous avons cherché à déterminer dans un premier temps l'optimum de dispersant par des mesures rhéologiques. Cet optimum de dispersant est associé à l'apparition d'un minimum de viscosité qui signifie le maximum de répulsion entre les particules. Puis, dans un second temps, le potentiel de surface des particules de CeO₂ a été analysé par acoustophorométrie en fonction du pH et de la teneur en dispersant. Malgré des PIE différents entre les oxydes de cérium, d'uranium et de plutonium, cette démarche pourra être transposée aux oxydes d'actinides sous réserve d'éventuels réajustements (modification du taux de dispersant, ajustement du pH, ...). Par ailleurs, l'introduction d'agents gélifiants peut perturber le mode d'action des dispersants, c'est pourquoi leur influence va être étudiée par la suite. Les deux formulations choisies dans ce travail, à partir de la synthèse bibliographique, sont représentées sur la Figure III-2. Cette étude va permettre de préconiser une formulation optimale pour l'élaboration de suspensions chargées adaptées à une étape de mise en forme par coulage-gélification.

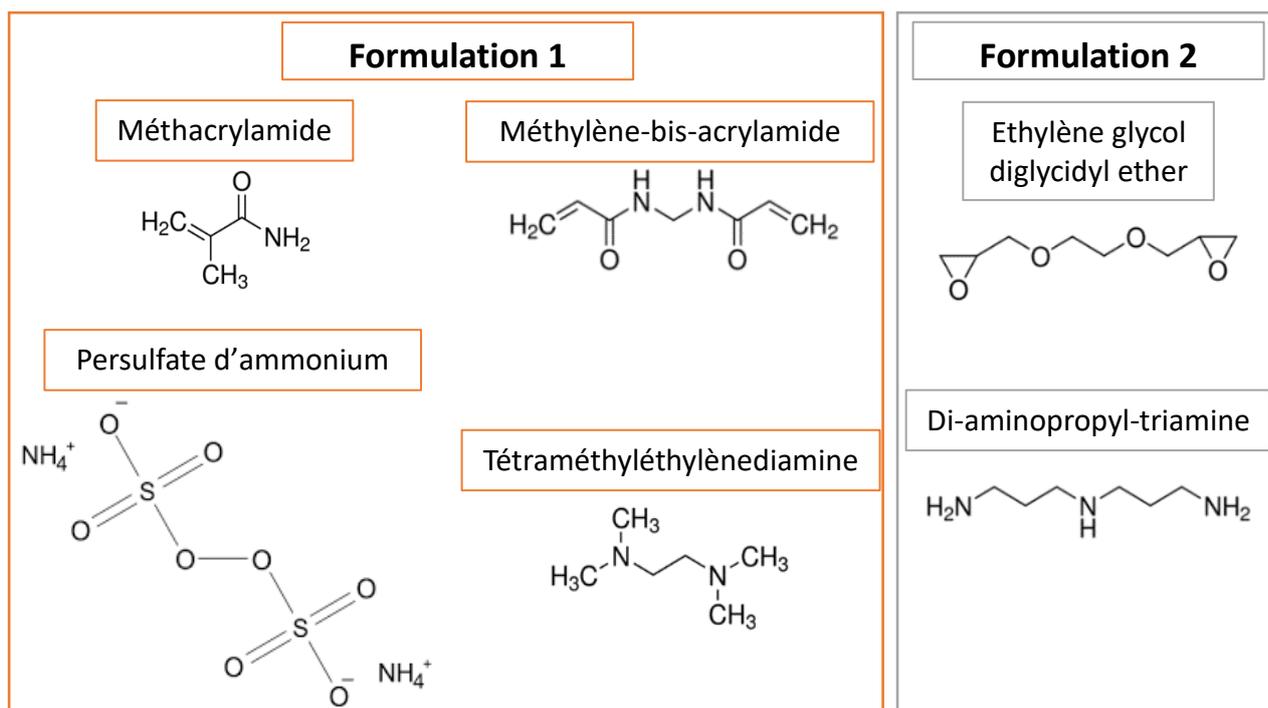


Figure III-2 : Agents gélifiants étudiés dans le cadre de cette étude.

II.2. Méthodes de caractérisation des suspensions

II.2.1. Mesures de viscosité

La viscosité dynamique des suspensions a été calculée à partir des courbes déterminées selon la relation *contrainte* = *f*(*gradient de vitesse*) et enregistrée grâce à un rhéomètre de géométrie plan-plan de 35 mm de diamètre (Haake Mars III, ThermoFisher Scientific, Etats-Unis).

Le fluide est confiné entre deux disques circulaires de même rayon et séparés d'un entrefer d'épaisseur *h*. La géométrie inférieure est fixe tandis que la géométrie supérieure est en rotation afin de générer l'écoulement. Les valeurs de contrainte τ , de viscosité dynamique η et de gradient de vitesse $\dot{\gamma}$ sont données par les relations suivantes :

$$\tau = \frac{3\Gamma}{2\pi R^3} \quad \dot{\gamma} = \frac{R\Omega}{h} \quad \eta = \frac{3h\Gamma}{2\pi R^4\Omega} \quad (11)$$

avec τ la valeur de contrainte de cisaillement (en pascal : Pa), Γ le couple sur l'axe de rotation, R le rayon des géométries (17,5 mm), $\dot{\gamma}$ le gradient de vitesse (s⁻¹), Ω la vitesse de rotation par seconde, h la hauteur entre les deux géométries (entrefer = 1 mm) et η la viscosité effective (Pa.s). Le gradient de vitesse imposé par le rhéomètre varie et va augmenter de 0,1 à 1000 s⁻¹. Les suspensions de particules céramiques sont réalisées à partir d'un mélange de poudre de CeO₂ (30% en volume) dispersée dans une solution organique contenant 20% en masse d'agents gélifiants (F1 ou F2) et de dispersant dont la

proportion optimale sera déterminée par la suite. Le suivi de la gélification de solutions et de suspensions sera aussi effectué par des mesures rhéologiques grâce à des mesures de la viscosité, du module d'élasticité G' (rapport contrainte sur déformation) et du module visqueux G'' au cours du temps. Il est considéré que la gélification intervient dès lors que G' est supérieur à G'' [126]. La mesure est démarrée juste après l'ajout du couple initiateur/catalyseur (F1) ou du durcisseur (F2).

II.2.2. Mesures du potentiel zêta par acoustophorométrie

Cette technique consiste à appliquer à la suspension de particules céramiques un champ électrique alternatif haute fréquence dont la valeur est comprise entre 0,2 et 20 MHz. Dans le cas de particules chargées, celles-ci vibrent sous l'effet du champ en émettant des ondes ultrasonores (acoustiques) recueillies par un détecteur piézoélectrique (Figure III-3). Cette mesure donne accès au signal électro-acoustique ESA (mPa.m.V^{-1}) dont l'amplitude est fonction de nombreux paramètres et représente la somme de toutes les contributions des ondes individuelles de chaque particule.

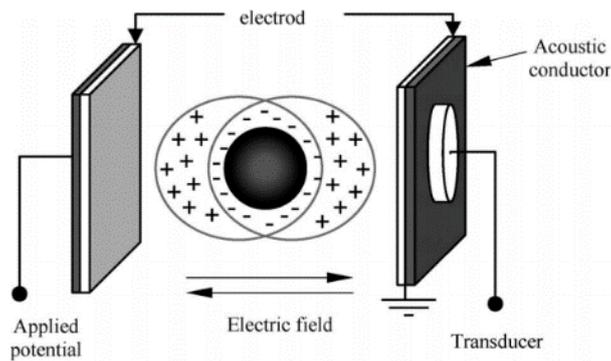


Figure III-3 : Représentation schématique de la mesure du signal ESA – Exemple d'une polarisation d'une double couche d'une particule chargée négativement dans un milieu polaire sous un champ électrique alternatif [184].

Ces ondes acoustiques dépendent à la fois de la charge électrostatique des particules, de leur dimension et de la viscosité de la suspension. Ces grandeurs définissent la mobilité électrophorétique (μ_a) des particules qui représente la vitesse de déplacement par unité de champ électrique et est proportionnelle au potentiel zêta (ζ) des particules en suspension en négligeant l'épaisseur de la double couche électronique par rapport au rayon de la particule (relation de Smoluchowski) [183], [184] :

$$\zeta = \frac{\mu_a \eta}{\varepsilon} \quad (12)$$

avec η la viscosité de la suspension et ε la constante diélectrique du milieu. Par ailleurs, le signal électro-acoustique ESA est relié à la mobilité dynamique des particules par l'expression suivante :

$$\mu_d = \frac{ESA}{\phi \cdot \Delta\rho \cdot c} \quad (13)$$

avec ϕ la fraction volumique de poudre, $\Delta\rho$ la différence de densité entre le solide (particule CeO₂) et le liquide (solvant), et c la vitesse du son dans la suspension. En combinant cette expression avec la relation de Smoluchowski, on obtient :

$$\zeta = ESA \cdot \frac{\eta}{\varepsilon \cdot \phi \cdot \Delta\rho \cdot c} \quad (14)$$

L'appareillage utilisé est un modèle Acoustosizer IIs (Colloidal Dynamics, Etats-Unis). Les mesures ont été réalisées en mode titration, c'est-à-dire en fonction du pH de la suspension qui évolue entre 2 et 12 avec un incrément de 0,5. La valeur du pH a été ajustée à l'aide de solutions (0,1 mol.L⁻¹) de soude (NaOH) et d'acide chlorhydrique (HCl).

III. Coulage-gélification de suspensions de poudre de CeO₂ commerciale « Opaline »

III.1. Elaboration de suspensions stables concentrées de CeO₂

III.1.1. Analyses rhéologiques

La première étape du procédé de coulage-gélification est l'élaboration de suspensions stables et concentrées (taux de charge solide > 30% en volume) de poudre de CeO₂. La suspension est ainsi constituée de matière initialement sèche (poudre céramique), de solvant (solution organique F1 ou F2) et d'un dispersant pour assurer la stabilité. Les trois dispersants retenus pour cette étude sont tous définis par les fournisseurs comme étant des polyacrylates d'ammonium (PAA) [185] :

- Darvan® 821A (Vanderbilt Minerals, LLC – Etat-Unis) ;
- Dolapix CE64 (Zschimmer & Schwarz, Allemagne) ;
- Synthron Prox® B03 (Synthron, France).

En effet, ce polyélectrolyte est généralement efficace pour disperser les oxydes métalliques [101], [112] et notamment les oxydes de terres rares à base de CeO₂ [186], [187]. Le polyacrylate d'ammonium correspond à la forme basique d'un acide polyacrylique avec un poids moléculaire variable de l'ordre de plusieurs milliers de g.mol⁻¹. En solution aqueuse, le PAA est constitué d'une chaîne de groupements carboxylates ionisés [R-COO⁻] où les contre-ions sont ici les cations ammonium (NH₄⁺) et dont une représentation est schématisée sur la Figure III-4. Après adsorption à la surface des

particules, ce polyélectrolyte entrainerait une répulsion électrosterique qui serait liée aux charges de surface négatives (COO⁻) et à l'encombrement stérique de la chaîne de monomères (longue distance).

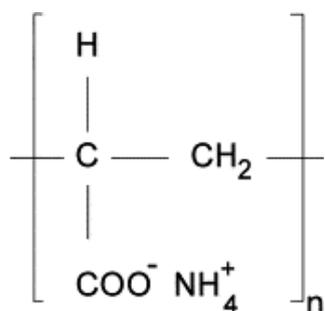


Figure III-4 : Représentation schématique de la macromolécule de PAA ($50 < n < 100$) [185].

Les structures des dispersants Darvan 821A et Synthron B03 ont été caractérisées et correspondent en effet à une structure de type polyacrylate d'ammonium. Cependant, le Dolapix CE64 serait en réalité un sel ethanolaminique d'acide citrique. Sa structure probable est schématisée sur la Figure III-5. Il s'agirait donc d'un électrolyte faible qui, après adsorption, conduirait à une répulsion électrostatique. La répulsion serait donc essentiellement assurée par l'ionisation de cette molécule (courte distance).

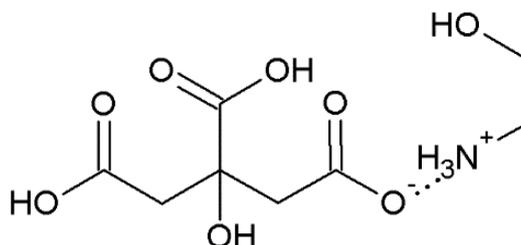


Figure III-5 : Représentation schématique de la molécule du dispersant Dolapix CE64.

En premier lieu, l'objectif est d'évaluer la quantité optimale de dispersant permettant d'avoir la viscosité la plus faible (cf. § II.1.2). Pour cela, des mesures rhéologiques ont été effectuées sur des suspensions chargées à 30% en volume de matière sèche avec différentes proportions de dispersant. Le diagramme de la Figure III-6 représente la constitution d'une suspension à base de 30% en volume de poudre de CeO₂ (75,5% en masse) et de 0,50% en masse de dispersant (par rapport à la poudre sèche). Cette proportion de dispersant sera la donnée variable lors des premières mesures rhéologiques. Pour rappel, le solvant est une solution organique dans le procédé de coulage-gélification mais une première étude d'optimisation sera faite sur un solvant essentiellement aqueux. L'influence des agents organiques sur la dispersion des particules de CeO₂ sera ainsi évaluée après détermination de l'optimum de dispersant pour une suspension sans agents gélifiants.

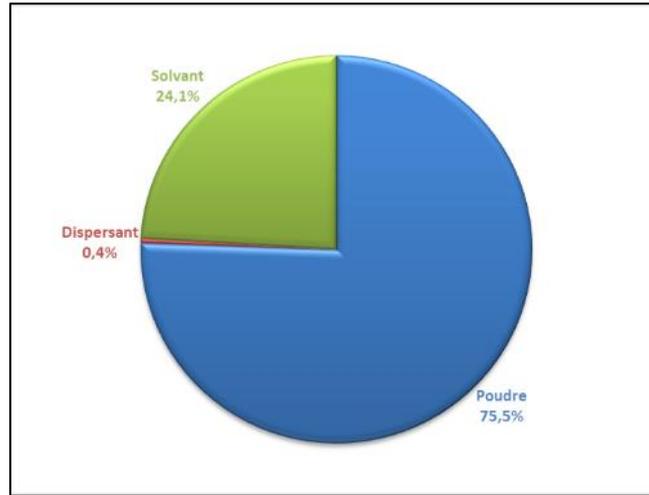


Figure III-6 : Constituants des suspensions de CeO_2 « Opaline » (30% en volume), exprimés en pourcentage massique.

III.1.1.1. Etude du Darvan 821A

Le premier dispersant étudié est le Darvan 821A. Plusieurs suspensions céramiques chargées à 30% en volume sont élaborées avec une proportion de dispersant variant de 0,25% à 3% en masse (par rapport à la poudre). Un volume de 1 mL de suspension est placé entre les géométries plan-plan (35 mm) du rhéomètre afin de mesurer la viscosité initiale puis en fonction du taux de cisaillement. Les courbes obtenues pour des suspensions contenant différents taux de Darvan 821A sont tracées sur le graphique de la Figure III-7.

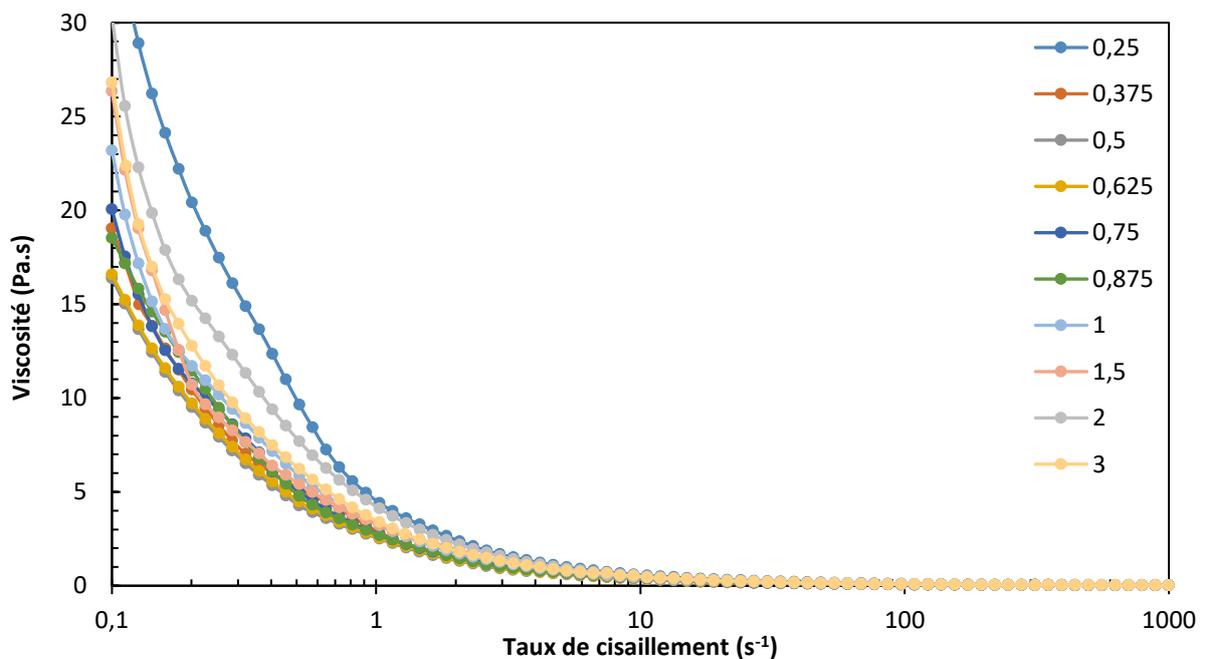


Figure III-7 : Evolution de la viscosité de suspensions céramiques aqueuses de CeO_2 « Opaline » (30% en volume) en fonction du taux de cisaillement ($\dot{\gamma}$) et de la proportion de Darvan 821A en pourcentage massique par rapport à la poudre.

La viscosité de chaque suspension décroît au fur et à mesure de l'augmentation du taux de cisaillement. Ceci démontre un comportement rhéofluidifiant, c'est-à-dire que la suspension devient de plus en plus fluide et que sa viscosité diminue sous agitation. Pour déterminer l'optimum de dispersant, il faut tracer l'évolution de la viscosité à taux de cisaillement constant (97 s^{-1}) en fonction de la quantité de dispersant en pourcentage massique (**référéncé %mass dans la suite du manuscrit**). Le minimum de viscosité constituera cette valeur optimale. Les résultats pour des suspensions aqueuses de CeO₂ en présence de Darvan 821A sont représentés sur la Figure III-8.

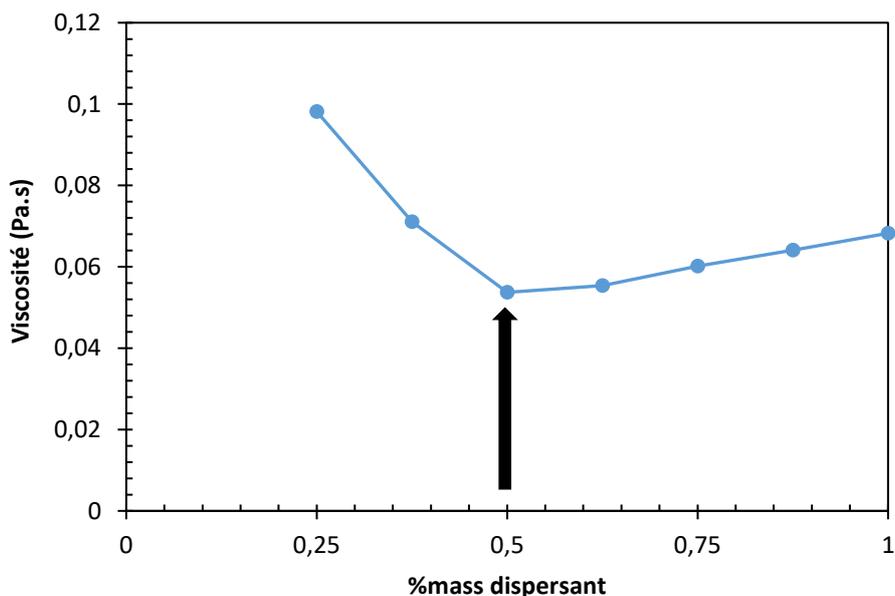


Figure III-8 : Evolution de la viscosité ($\dot{\gamma} = 97 \text{ s}^{-1}$) en fonction de la proportion de dispersant Darvan 821A de suspensions céramiques aqueuses de CeO₂ « Opaline » (30% en volume).

Ainsi, le minimum de viscosité est obtenu pour une proportion de Darvan 821A de 0,50% mass par rapport à la poudre. Des essais identiques ont été effectués sur des suspensions céramiques à base de CeO₂ « Opaline » en présence des monomères gélifiants : MAM/MBAM (amides) pour la formulation 1 et EGDGE (résine époxyde) pour la formulation 2. Dans les deux cas, les suspensions présentent également des comportements rhéofluidifiants d'après les Figure 4-1 et Figure 4-2 de l'Annexe 4 (cf. § 4.A) et l'optimum de dispersant a pu être déterminé. Les résultats sont tracés sur la Figure III-9. Le minimum de viscosité reste inchangé malgré l'ajout d'agents gélifiants dans la suspension qui tendent à augmenter significativement sa viscosité (excepté au niveau de l'optimum). L'optimum du dispersant Darvan 821A pour cette suspension est toujours de 0,50% mass par rapport à la poudre pour les deux formulations.

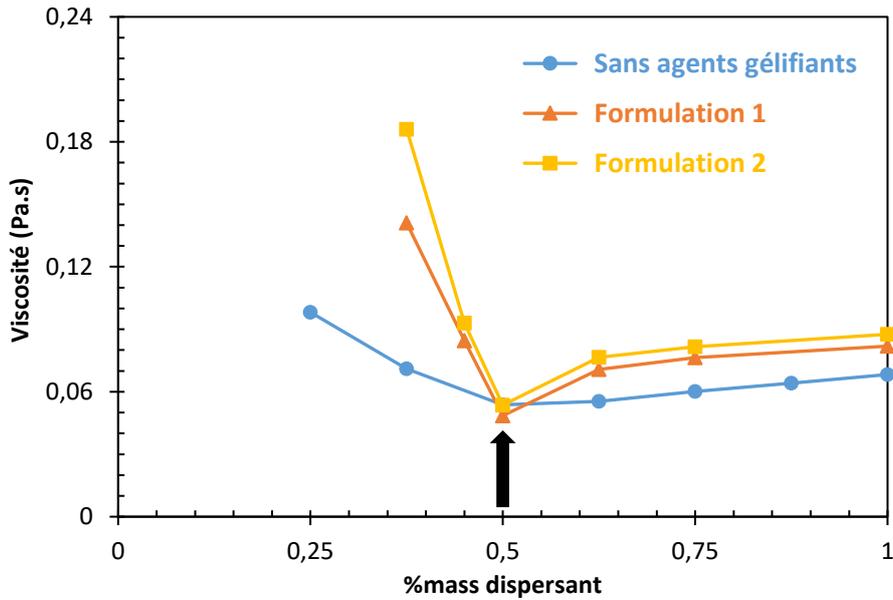


Figure III-9 : Evolution de la viscosité ($\dot{\gamma} = 97 \text{ s}^{-1}$) en fonction de la proportion de dispersant Darvan 821A de suspensions de CeO₂ « Opaline » (30% en volume) en présence ou non d'agents gélifiants.

III.1.1.2. Etude du Dolapix CE64

Des essais ont également été menés avec le dispersant Dolapix CE64. De même, les suspensions élaborées à partir de cette espèce organique présentent un comportement rhéofluidifiant avec et sans agents gélifiants d'après les Figure 4-3, Figure 4-4 et Figure 4-5 de l'Annexe 4 (cf. § 4.B). Les résultats obtenus sont tracés sur la Figure III-10.

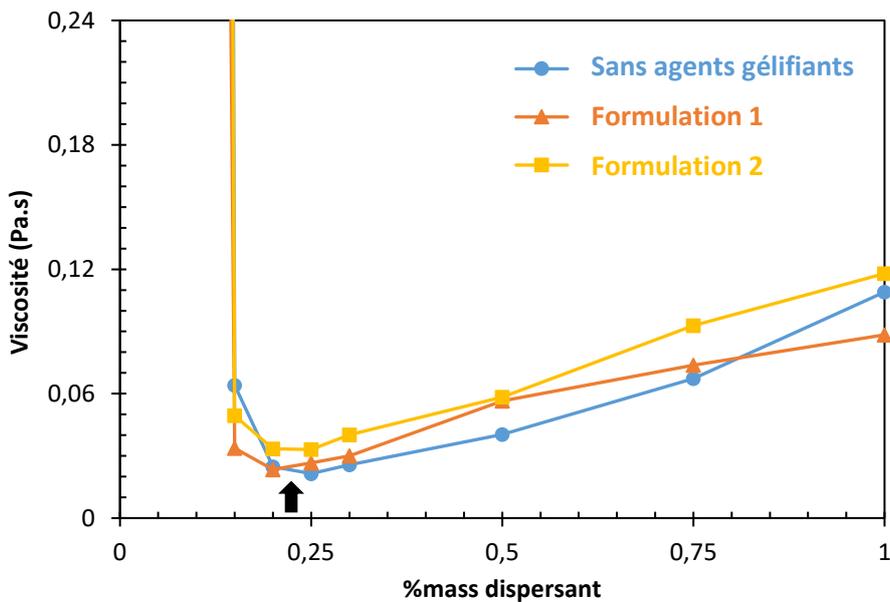


Figure III-10 : Evolution de la viscosité ($\dot{\gamma} = 97 \text{ s}^{-1}$) en fonction de la proportion de dispersant Dolapix CE64 de suspensions de CeO₂ « Opaline » (30% en volume) en présence ou non d'agents gélifiants.

Le minimum de viscosité dans les trois cas varie entre 0,20 et 0,25% mass par rapport à la poudre avec une viscosité deux fois plus faible que dans le cas du Darvan 821A. Ce dispersant aurait ainsi un pouvoir de dispersion plus important que le précédent pour cette poudre de CeO₂ « Opaline » grâce à des structures chimiques et à des modes de répulsion différents. Ce constat sera validé par la suite par des mesures de potentiel zêta.

III.1.1.3. Etude du Synthron B03

Ce troisième dispersant utilisé au CEA, a également l'objet d'une étude d'optimum de dispersant. Comme observé précédemment, les suspensions de CeO₂ « Opaline » à base de Synthron ont un comportement rhéofluidifiant avec et sans agents gélifiants d'après les Figure 4-6, Figure 4-7 et Figure 4-8 de l'Annexe 4 (cf. § 4.C). L'optimum a été déterminé grâce à la courbe de la Figure III-11 suivante.

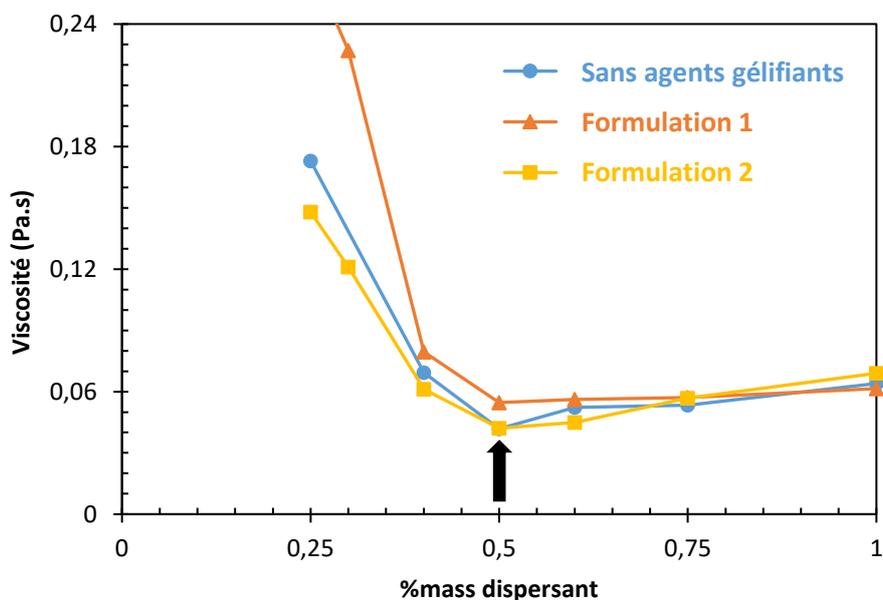


Figure III-11 : Evolution de la viscosité ($\dot{\gamma} = 97 \text{ s}^{-1}$) en fonction de la proportion de dispersant Synthron B03 de suspensions de CeO₂ « Opaline » (30% en volume) en présence ou non d'agents gélifiants.

Le minimum de viscosité dans les trois cas est de 0,50% mass de Synthron B03 par rapport à la poudre avec une viscosité similaire à celle de l'étude du Darvan 821A. Ces deux polyacrylates d'ammonium seront ainsi considérés comme quasi-identiques dans la suite de cette étude.

Des mesures du potentiel zêta par acoustophorométrie autour de cet optimum de dispersant ont ensuite été menées afin de compléter l'analyse de la dispersion de cette poudre sans et avec agents gélifiants et d'étudier les possibles interactions entre les dispersants et les monomères. Pour rappel, le pH variera sous l'effet d'ajouts d'acide chlorhydrique (HCl) côté acide ou d'hydroxyde de sodium (NaOH) côté basique.

III.1.2. Analyses du potentiel zêta

III.1.2.1. Influence du dispersant

Des mesures du potentiel zêta en fonction de la nature du dispersant, du pH et du solvant (présence ou non d'agents gélifiants) ont été effectuées. Les premières analyses par acoustophorométrie se sont focalisées sur les suspensions aqueuses sans agents gélifiants. L'influence du Darvan 821A sur la stabilité des suspensions aqueuses de CeO₂ « Opaline » est observée sur la Figure III-12.

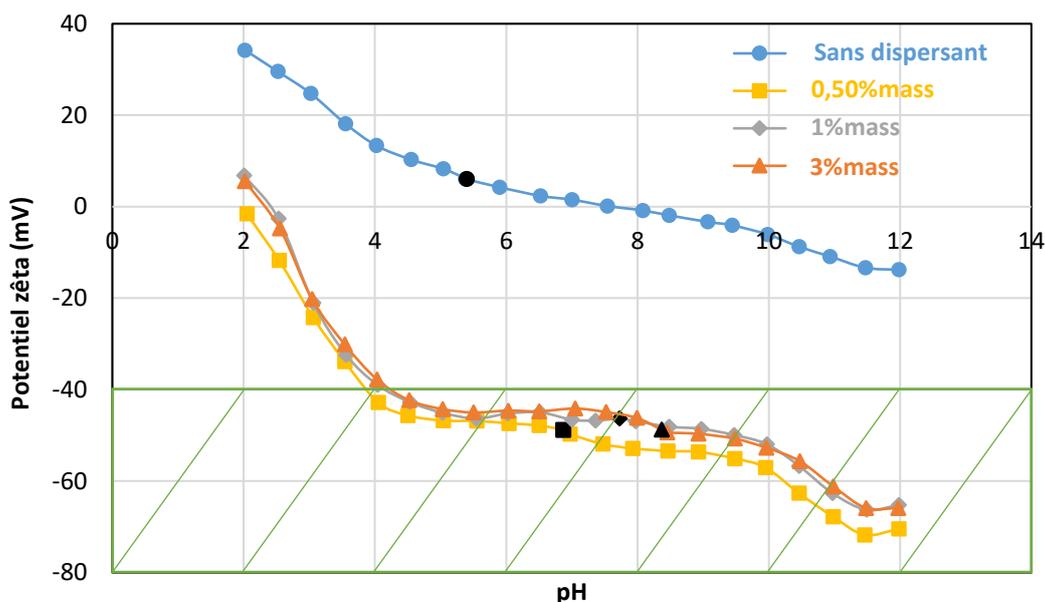


Figure III-12 : Potentiel zêta de suspensions de CeO₂ « Opaline » avec et sans dispersant Darvan 821A – pH naturel représenté par les marqueurs noirs et zone de stabilité comprise dans la partie hachurée verte.

La Figure III-12 montre qu'une suspension aqueuse de CeO₂ sans dispersant n'est absolument pas stable sur une très large gamme de pH (2-12), et notamment au pH naturel (5,4). Ce premier résultat montre que le point isoélectrique de la poudre de CeO₂ « Opaline » dans un solvant aqueux est égal à 7,6. Au-dessus de cette valeur de pH, le potentiel devient négatif, témoignant de la perte d'un proton H⁺ en solution (groupement de surface Ce-O⁻). Au-dessous de cette valeur, le potentiel devient positif, traduisant la formation de groupements de surface Ce-OH₂⁺ par protonation de la surface de l'oxyde. L'évolution du potentiel zêta en présence du dispersant est totalement modifiée. La suspension possède un pH naturel variant de 6,9 à 8,4 en fonction de la proportion de dispersant (0,50 à 3% mass). La suspension possède une large gamme de stabilité comprise entre des valeurs de pH de 4 à 12. En solution, les cations NH₄⁺ du dispersant adsorbés à la surface des particules vont être libérés. Par conséquent, il va se former des groupements O⁻ le long de la chaîne polymérique qui vont entraîner l'apparition d'un potentiel négatif (< -40 mV). Les suspensions sont stables au pH naturel pour les trois proportions en dispersant testées. Une augmentation du taux de dispersant au-delà de l'optimum ne conduit pas à une augmentation supplémentaire de la charge de surface mais à une augmentation de la force ionique et de

la conductivité (Figure 5-1 de l'Annexe 5). Pour l'ensemble de ces raisons, une teneur de 0,50% en masse de Darvan 821A sera conservée lors des essais d'élaboration de suspensions aqueuses concentrées de CeO₂ « Opaline ».

Des essais similaires ont été menés sur les deux autres dispersants. Les résultats de l'analyse acoustophométrique de suspensions aqueuses de CeO₂ « Opaline » en présence de Dolapix CE64 et de Synthron B03 sont représentés sur la Figure III-13 et sur la Figure III-14 respectivement.

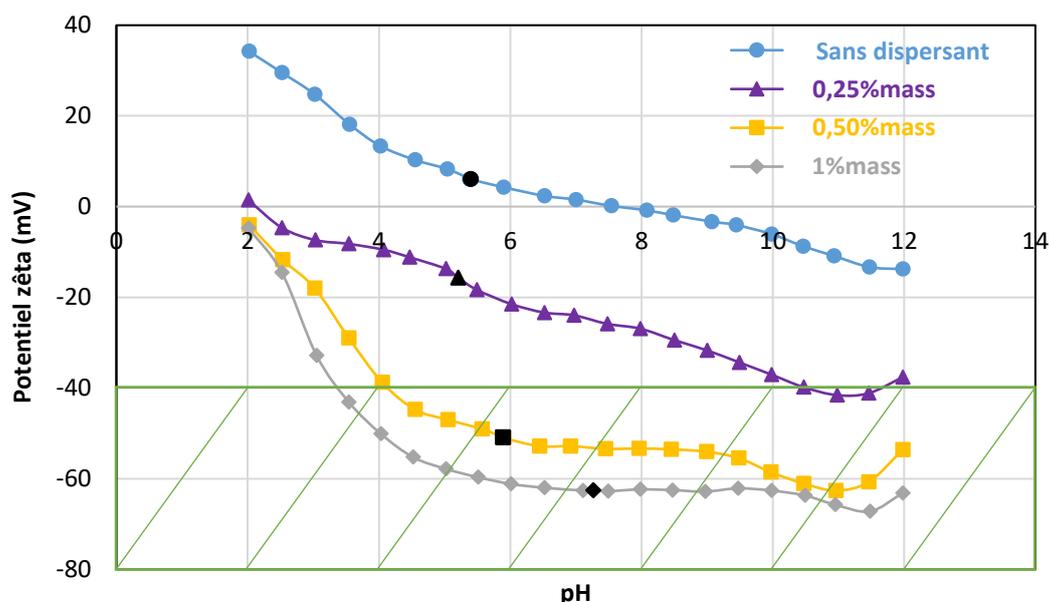


Figure III-13 : Potentiel zêta de suspensions de CeO₂ « Opaline » avec et sans dispersant Dolapix CE64 – pH naturel représenté par les marqueurs noirs et zone de stabilité comprise dans la partie hachurée verte.

La Figure III-13 montre que les suspensions de CeO₂ « Opaline » devraient être stables sur une large gamme de pH (4-12) pour des teneurs en Dolapix CE64 supérieures ou égales à 0,50%mass. D'après ces analyses, l'ajout de 0,25%mass de ce dispersant permet de créer un potentiel de surface négatif mais a priori insuffisant (seulement -16 mV au pH naturel de 5,2) pour assurer la stabilité de la suspension. Ainsi, ces analyses montrent qu'il serait préférable de travailler avec un ajout de 0,50%mass de Dolapix qui conduit cette fois-ci à un potentiel zêta fortement négatif de l'ordre de -50 mV, malgré la légère augmentation de viscosité observée à la Figure III-10. La Figure 5-2 de l'Annexe 5 montre aussi que la conductivité augmente également avec le taux de dispersant.

Concernant le dispersant Synthron B03, deux essais ont été effectués avec des taux de 0,50 et 1%mass. Dans les deux cas, le potentiel zêta est fortement négatif (< -40 mV) sur une large gamme de pH (4 – 12). Malgré une légère amélioration de la stabilité de suspensions de CeO₂ « Opaline » à 1%mass en Synthron B03, la teneur choisie sera de 0,50%mass en raison de la viscosité plus faible (Figure III-11) ainsi que d'une conductivité deux fois plus faible d'après la Figure 5-3 de l'Annexe 5.

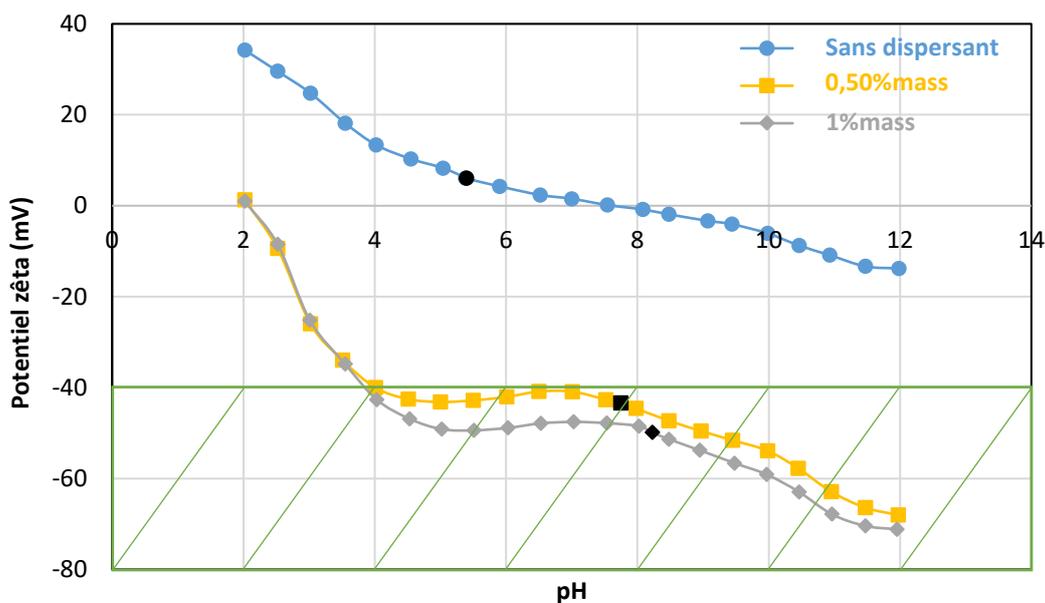


Figure III-14 : Potentiel zêta de suspensions de CeO_2 « Opaline » avec et sans dispersant Synthron B03 – pH naturel représenté par les marqueurs noirs et zone de stabilité comprise dans la partie hachurée verte.

L'influence de chaque dispersant sur le domaine de stabilité des suspensions aqueuses de CeO_2 « Opaline » a ainsi pu être étudiée. Les études rhéologiques et de potentiel zêta concordent globalement mais des différences significatives d'optimum ont été observées, en particulier pour le dispersant Dolapix CE64, probablement lié à sa structure moléculaire différente (Figure III-5). Au final, une teneur « optimale » en dispersant identique pour chacun des dispersants étudiés (0,50%mass) a pu être identifiée. La question qui se pose maintenant est de savoir si l'incorporation de monomères dans la suspension va perturber le pouvoir répulsif de ces dispersants.

III.1.2.2. Influence des agents gélifiants

La suite de l'étude a porté sur l'influence de la nature des agents organiques sur la stabilité des suspensions en fonction du pH. Les essais ont été menés avec la quantité précédemment déterminée d'optimum de chaque dispersant. Les résultats sont regroupés en fonction de la nature de la formulation d'agents gélifiants et par dispersant. Les mesures de potentiel zêta de suspensions de CeO_2 « Opaline » en présence de la formulation 1 (MAM-MBAM) et de la formulation 2 (EGDGE) sont représentées sur la Figure III-15 dans le cas du Darvan 821A, sur la Figure III-16 dans le cas du Dolapix CE64 et sur la Figure III-17 dans le cas du Synthron B03. Les données de conductivité sont également regroupées dans l'Annexe 5 (Figure 5-4, Figure 5-5 et Figure 5-6). Les agents organiques n'ont quasiment aucune influence sur la conductivité des suspensions. Les monomères ne vont ainsi pas produire d'ions capables d'augmenter la force ionique.

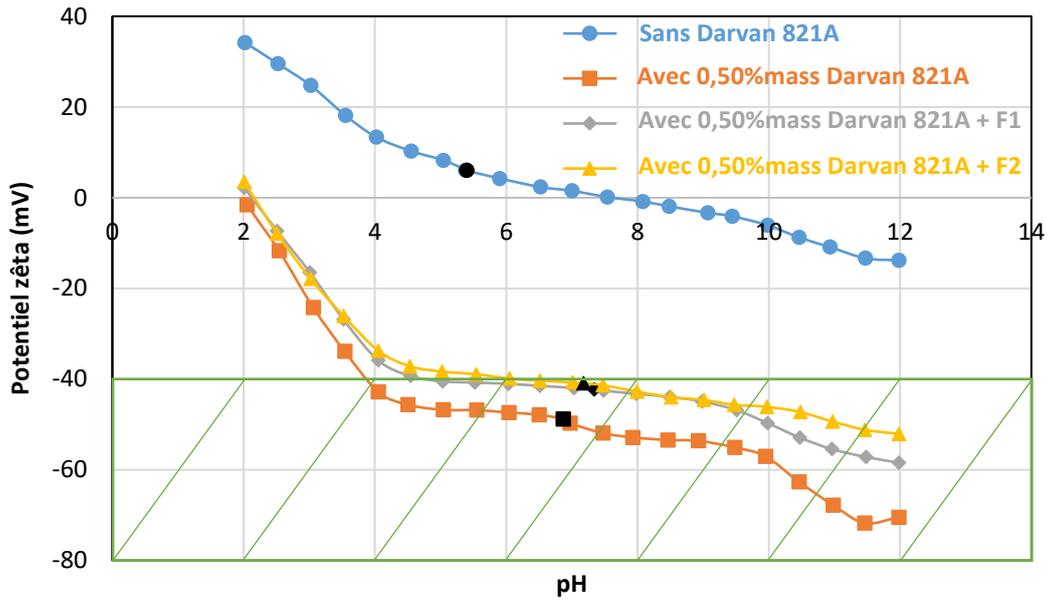


Figure III-15 : Potentiel zêta de suspensions de CeO₂ « Opaline » avec et sans dispersant Darvan 821A et agents organiques – pH naturel représenté par les marqueurs noirs et zone de stabilité comprise dans la partie hachurée verte.

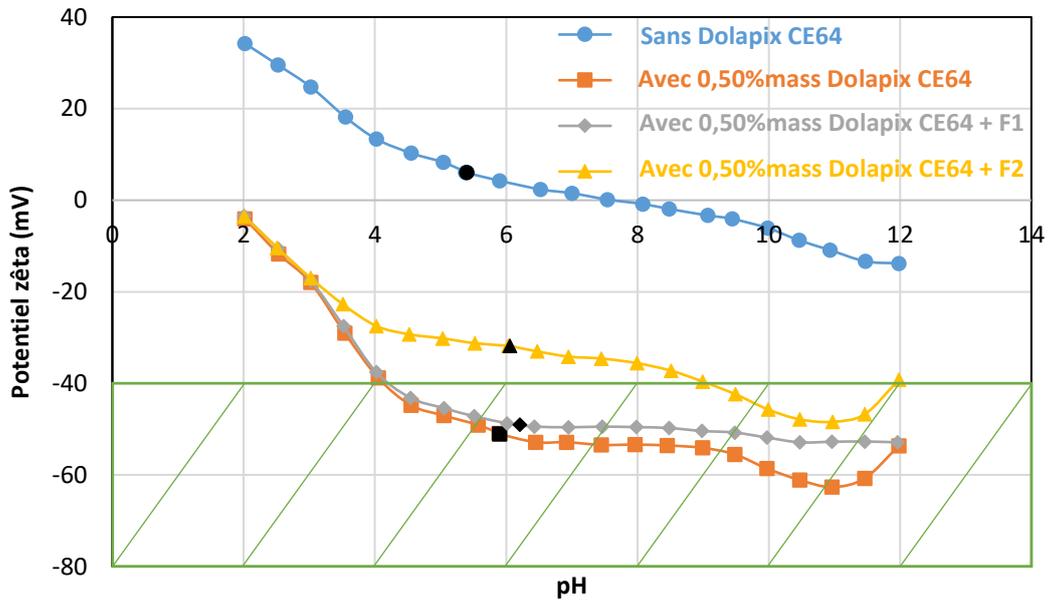


Figure III-16 : Potentiel zêta de suspensions de CeO₂ « Opaline » avec et sans dispersant Dolapix CE64 et agents organiques – pH naturel représenté par les marqueurs noirs et zone de stabilité comprise dans la partie hachurée verte.

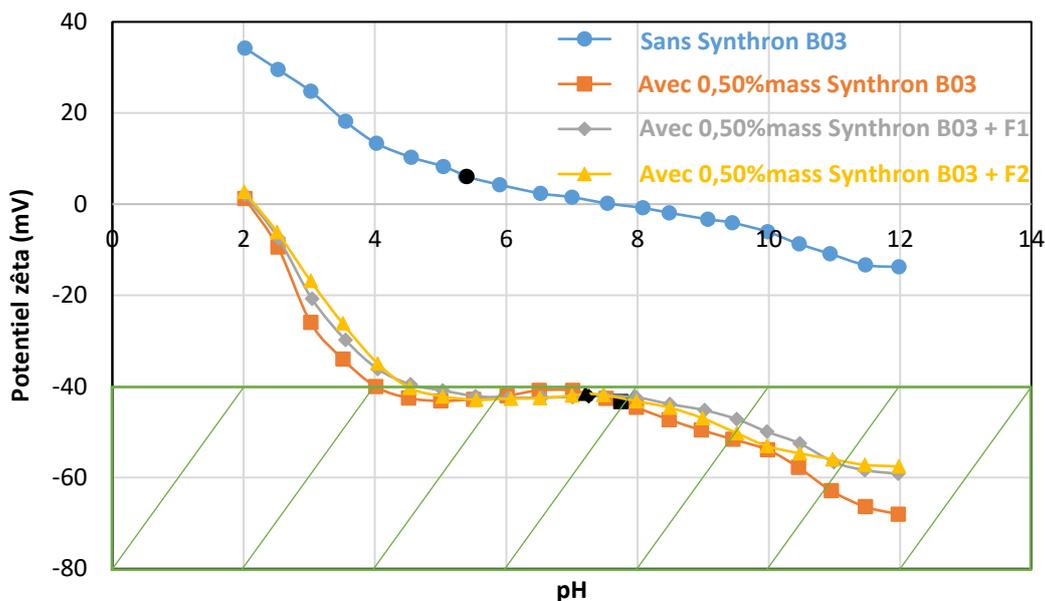


Figure III-17 : Potentiel zêta de suspensions de CeO_2 « Opaline » avec et sans dispersant Synthron B03 et agents organiques – pH naturel représenté par les marqueurs noirs et zone de stabilité comprise dans la partie hachurée verte.

Une suspension de CeO_2 « Opaline » sans dispersant et sans agents gélifiants possède un PIE égal à 7,6 et un pH naturel égal 5,4. La partie III.1.2.1 précédente a permis de montrer que l'ajout de 0,50% en masse par rapport à la poudre de chaque dispersant permettait d'élaborer des suspensions aqueuses dites stables. Dans le cas du Darvan 821A (PAA), l'incorporation des agents organiques (F1 ou F2) a légèrement diminué les charges de surface. Ce dispersant permet néanmoins d'obtenir des suspensions comprises dans le domaine de stabilité ($\zeta < -40$ mV). Concernant le Synthron B03 (PAA), l'ajout de molécules gélifiantes dans le solvant n'a quasiment aucun effet sur la charge de surface globale ($\zeta < -40$ mV au pH naturel). Les analyses sur le Dolapix CE64 montrent que la formulation à base de méthacrylamide (F1) a un très faible effet sur les charges de surface. Cependant, la formulation à base de résine époxyde (F2) a un effet néfaste sur la dispersion des particules de CeO_2 « Opaline ». Dans ce dernier cas, il pourrait se produire une interaction entre la fonction amine du Dolapix et la résine avec pour incidence l'ouverture du cycle pour cette dernière. Globalement, les valeurs de pH naturel sont équivalentes pour les dispersants Darvan 821A et Synthron B03 (comprises entre 7 et 8) et sont légèrement plus acides dans le cas du Dolapix CE64 (~6). Le potentiel de surface est néanmoins légèrement plus faible (en valeur absolue) en présence de ces agents gélifiants dans la solution en diminuant les interactions électrostatiques et/ou électrostatiques. Cependant, cette teneur en dispersant de 0,50% mass par rapport à la poudre reste adéquate pour l'élaboration de suspensions stables et chargées de CeO_2 « Opaline » contenant les agents organiques gélifiants.

Grâce à cette étude, il a été possible de mieux comprendre le rôle, l'efficacité et les interactions entre les différents types d'additifs organiques (agents dispersants et gélifiants) nécessaires au procédé

de coulage gélification. Au regard des résultats obtenus, les dispersants de type polyacrylate comme le Darvan 821A et le Synthron B03 ont un impact très similaire sur la viscosité et le potentiel zêta des suspensions de CeO₂ « Opaline », en présence ou non d'agents gélifiants. Par ailleurs, d'après les résultats de conductivité ionique présentés en Annexe 5, les espèces organiques n'ont pas introduit d'ions qui auraient augmenté la conductivité au pH naturel. Ce type de dispersant conduit à l'apparition d'une charge fortement négative à la surface des particules de CeO₂ (potentiel zêta proche de -45 mV pour un pH naturel de l'ordre de 7-8).

III.2. Elaboration de compacts granulaires de CeO₂ par gélification des suspensions

III.2.1. Etude du phénomène de gélification

Cette partie va se focaliser sur l'étape de gélification des suspensions, suivie par des mesures rhéologiques. Le premier paragraphe de cette étude va s'intéresser aux cinétiques de gélification de solutions organiques sans poudre de CeO₂ tandis que le deuxième paragraphe sera axé sur l'influence de l'incorporation de la poudre sur les cinétiques de gélification. Le temps de début de gélification est nommé temps d'inactivité t_{idle} (de l'anglais *idle time*). Il représente le temps disponible pour couler la suspension dans le moule non poreux avant sa consolidation. Cette donnée est évaluée pour chaque système et sera fonction de nombreux paramètres grâce à la méthode décrite en Annexe 3 (module élastique $G' >$ module visqueux G'').

III.2.1.1. Suivi de la gélification de solutions organiques

Un premier suivi de la gélification de chaque solution organique nommée F1 et F2 a été effectué. L'influence de nombreux paramètres sur les cinétiques tels que la température, la proportion en monomère, et la quantité d'initiateur/catalyseur/durcisseur a ainsi pu être évaluée d'après les analyses rhéologiques dont le principe est présenté dans le paragraphe II.2.1 de ce chapitre.

Cas de la formulation 1 (fonction acrylamide)

La formulation de référence choisie sur la base de l'étude bibliographique (cf. § IV.2.3.2 du Chapitre I) est composée de 20%mass de MAM/MBAM dissout dans un solvant aqueux avec un ratio fixe de 6/1. La quantité d'initiateur (solution d'APS à 10%mass) a été fixée à 100 μ L par gramme de MAM-MBAM. Le volume de TEMED introduit est la moitié du volume de la solution de persulfate. Toutes ces proportions seront prises par la suite comme des données de référence. Les premiers essais se sont concentrés sur l'influence de la température sur les cinétiques de gélification de solutions F1. Les résultats sont tracés sur la Figure III-18.

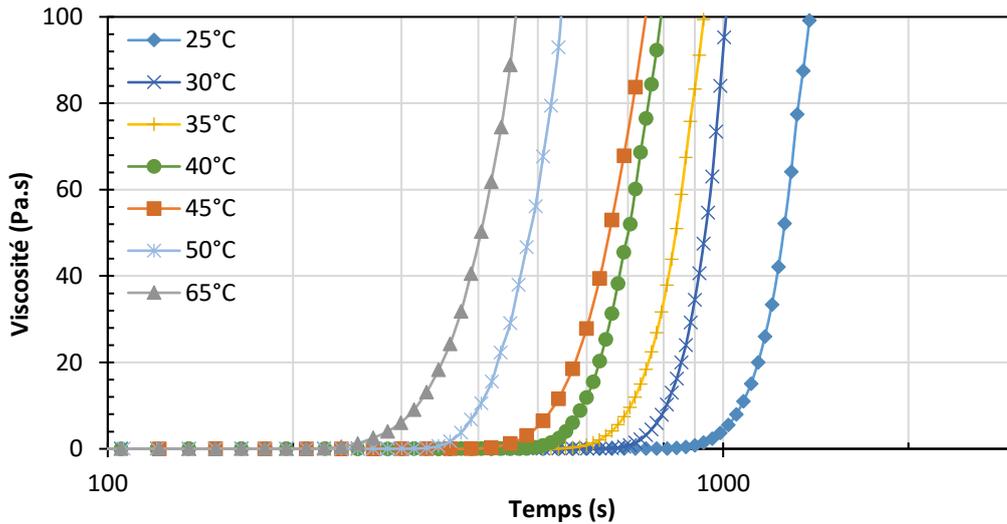


Figure III-18 : Influence de la température sur les cinétiques de gélification de solutions F1 (Référence APS-TEMED).

Ces courbes montrent que plus la température augmente, plus le temps de gélification diminue passant de 840 secondes à 240 secondes entre 25°C et 65°C respectivement. Ces données ont permis de remonter à l'énergie d'activation apparente (E_a) de la gélification en supposant que le paramètre t_{idle} (proportionnel au taux d'avancement de la réaction (r)) suit une loi de type Arrhenius en fonction de la température [101] :

$$t_{idle} \propto \frac{1}{r} = Ae^{E_a/RT} \quad (15)$$

avec A une constante, R la constante des gaz parfaits ($= 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) et T la température en kelvin. Plus précisément, selon Young *et al.* [101], cette énergie d'activation serait liée au mécanisme de génération des radicaux libres. Cependant, il n'a pas été possible de valider cette hypothèse. Le tracé du logarithme népérien de t_{idle} en fonction de l'inverse de la température a été reporté sur la Figure III-19. L'énergie d'activation ainsi calculée est de $26 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (incertitude = 10%).

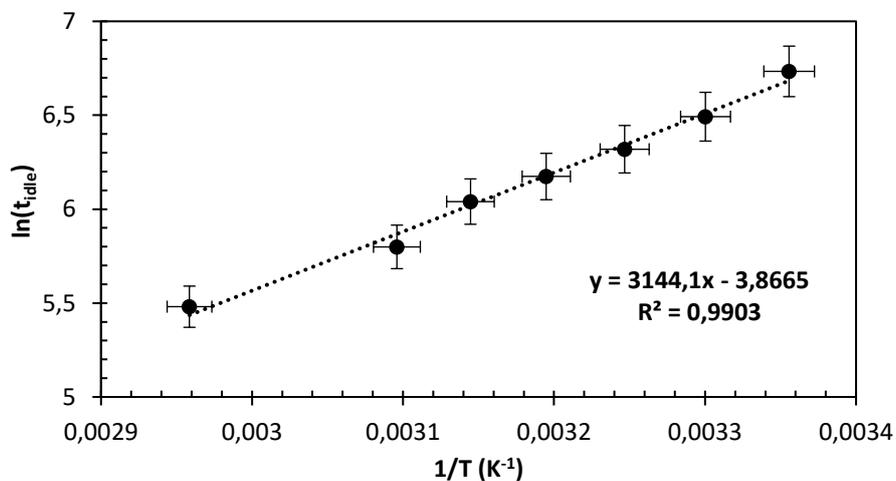


Figure III-19 : Diagramme d'Arrhenius semi-log de t_{idle} (solution F1) en fonction de l'inverse de la température.

Un suivi de la gélification de solutions F1 de proportion en monomère variable (15-25% mass de MAM-MBAM) a aussi été effectué tout en gardant le même ratio initiateur/catalyseur à 25°C (Figure 6-1 de l'Annexe 6). Ce ratio a aussi été modifié en incorporant deux fois plus ou deux fois moins d'APS-TEMED aux solutions de F1 à 20% mass à 25°C (Figure 6-2 de l'Annexe 6). Enfin, une dernière étude a été menée sur l'influence de l'ajout de l'espèce TEMED à haute température sur la gélification de solution à 20%mass avec la quantité d'APS de référence (Figure 6-3 de l'Annexe 6). L'objectif de ces analyses complémentaires est d'observer s'il est possible de moduler les cinétiques de gélification en modifiant la quantité de ces espèces organiques dans le procédé. Les valeurs de t_{idle} pour chaque système sont résumées dans le Tableau III-2.

Proportion en monomère		Quantité APS-TEMED		Sans TEMED	
% mass	t_{idle} (secondes)	Composition	t_{idle} (secondes)	Température	t_{idle} (secondes)
15	1320	0,5*Référence	1140	50°C	1365
20	840	Référence	840	65°C	570
25	570	2*Référence	690	80°C	345

Tableau III-2 : Influence de différents paramètres sur le temps de gélification de solution F1.

Ces résultats montrent que plus les quantités en monomère et en APS-TEMED augmentent, plus le t_{idle} diminue. Par ailleurs, il serait possible de s'affranchir du catalyseur lorsque le système est porté à une température supérieure à 50°C car il se produit une gélification de solution F1 sans TEMED d'autant plus rapide que la température est élevée. Cette information démontre qu'il se produit la création de radicaux SO_4^{2-} sous l'effet de la température. Malheureusement, cette température posera problème lors du séchage des crus. En effet, de nombreuses fissures apparaîtront durant cette étape à cause d'un retrait différentiel dans les moules de coulage. C'est notamment pour cette raison qu'un ajout de TEMED sera conservé par la suite. En conséquence, la solution F1 retenue pour l'étude contiendra 20%mass de MAM/MBAM avec un ratio de 6/1 avec l'introduction des quantités de « référence » d'APS-TEMED (100 μ L et 50 μ L par gramme de MAM-MBAM) pour la gélification. Ce choix s'appuie sur l'obtention de crus cohésifs et de cinétiques de gélification relativement rapides après coulage.

Cas de la formulation 2 (fonction époxyde)

Un travail similaire a été effectué sur la formulation 2 à base d'EGDGE et de DPTA. D'après l'étude bibliographique (cf. § IV.2.3.2 du Chapitre I), la quantité de DPTA par gramme de résine époxy EGDGE a été fixée à 0,25 mL [127]. Cette donnée restera identique pour l'ensemble de l'étude et la solution de référence contiendra également 20%mass de résine dissoute dans l'eau. Les premiers essais se sont concentrés sur l'influence de la température sur les cinétiques de gélification de solutions F2 (Figure III-20).

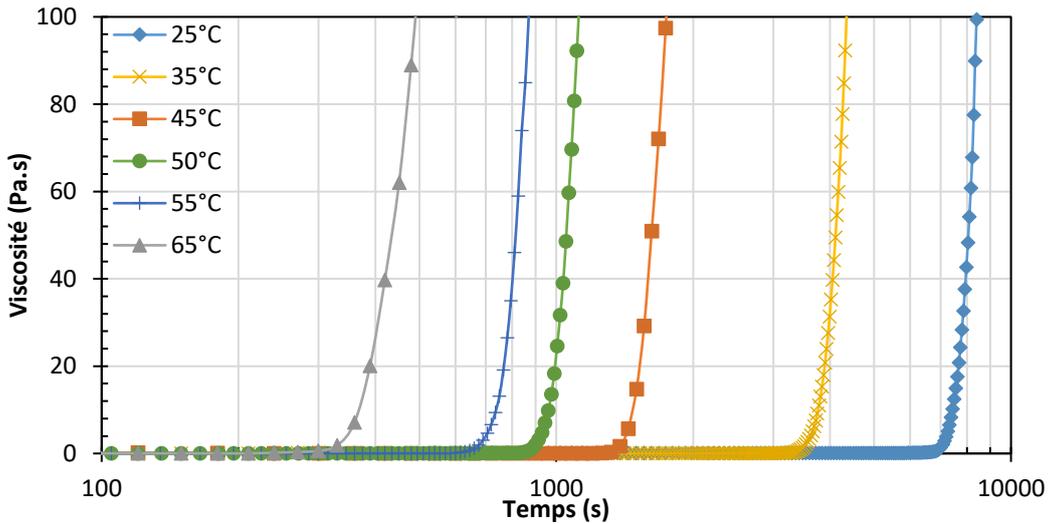


Figure III-20 : Influence de la température sur les cinétiques de gélification de solutions F2 (0,25 mL de DPTA/g d'époxy).

Ces courbes montrent que plus la température augmente, plus le temps de gélification diminue passant respectivement de 6660 secondes à 270 secondes entre 25°C et 65°C. La température a un effet nettement plus marqué sur cette formulation ce qui justifie la dénomination de « gel thermodurcissable » pour la formulation F2. De manière identique à F1, ces données ont permis de calculer une énergie d'activation. Le tracé du logarithme népérien de t_{idle} en fonction de l'inverse de la température a pu être reporté sur la Figure III-21.

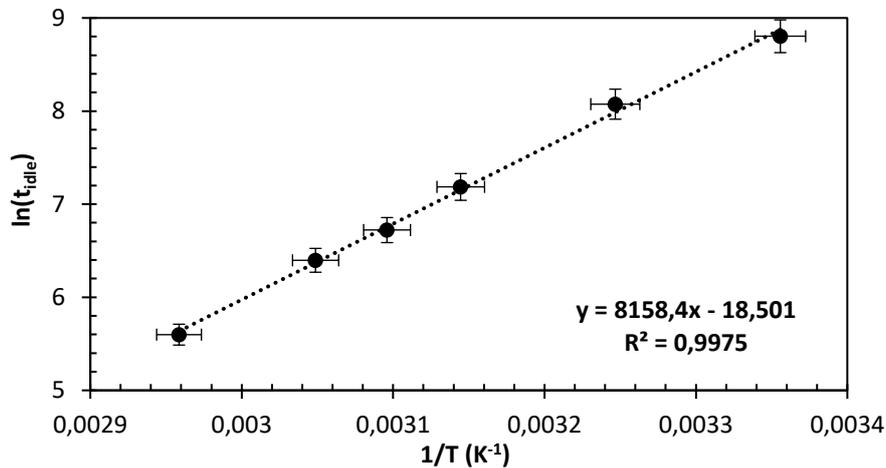


Figure III-21 : Diagramme d'Arrhenius semi-log de t_{idle} (solution F2) en fonction de l'inverse de la température.

L'énergie d'activation apparente calculée à partir de la pente de la droite est de 68 kJ.mol⁻¹ (incertitude = 10%). Dans la littérature, cette énergie est assimilée à la réaction de réticulation époxy-amine sans toutefois plus de détails sur le mécanisme élémentaire associé [128], [188]. Un suivi de la gélification de solutions F2 de proportion en monomère variable (15-25%mass d'EGDGE) a aussi été

effectué tout en gardant la proportion de DPTA fixée précédemment à 25°C. Cependant, aucune gélification n'a eu lieu à 15%mass alors qu'augmenter la proportion à 25%mass a permis de réduire le t_{idle} de 30 minutes par rapport à une solution à 20%mass. La solution F2 retenue pour l'étude est composée de 20%mass d'EGDGE avec l'introduction de 250 μ L de DPTA par gramme d'époxy afin d'obtenir des gels cohésifs.

III.2.1.2. Influence de la poudre de CeO₂ sur les cinétiques de gélification

Le suivi cinétique a été réalisé cette fois-ci sur des suspensions avec un taux de charge volumique de CeO₂ variant de 10% à 40% afin d'observer son influence sur la gélification. De la même manière que dans le paragraphe précédent, le suivi rhéologique a été mené en fonction de la température afin de déterminer les énergies d'activation apparentes pour chacune des formulations. Le dispersant utilisé dans cette étude est le Darvan 821A.

Cas de la formulation 1 (fonction acrylamide)

Dans le cas de cette formulation, cinq températures ont été étudiées : 25°C, 30°C, 35°C, 40°C et 45°C. Les résultats de la Figure III-22 montrent à une température de 25°C l'influence de la fraction volumique de poudre de CeO₂ sur les cinétiques de gélification des suspensions, ayant la composition de référence de F1. Les résultats pour les autres températures sont regroupées dans l'Annexe 6 (cf. § 6.A.4).

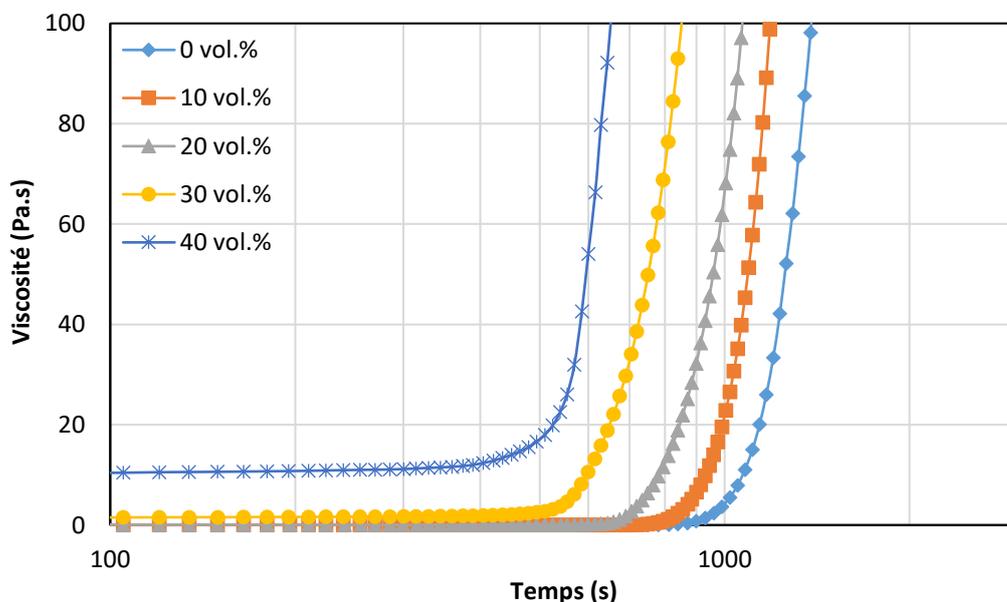


Figure III-22 : Influence de la fraction volumique de poudre de CeO₂ « Opaline » sur les cinétiques de gélification de suspensions F1 (Référence APS-TEMED) à 25°C.

D’après ces analyses, plus la fraction volumique de poudre augmente, plus le t_{idle} diminue. Par ailleurs, un effet de la viscosité initiale est observé dès 30% en volume et est exacerbée à 40% en volume où il devient très difficile d’évaluer le temps de gélification précisément à l’aide de la méthode décrite dans la littérature et en Annexe 3 ($G' > G''$). En effet, le module d’élasticité devient supérieur au module visqueux à l’état initial. Les temps de gélification des suspensions chargées à 40% en volume ne pourront ainsi pas être estimés précisément. Le Tableau III-3 regroupe les t_{idle} des suspensions à base de F1 en fonction de la fraction volumique de poudre et de la température.

t_{idle} (secondes)	25°C (Figure III-22)	30°C (Figure 6-4)	35°C (Figure 6-5)	40°C (Figure 6-6)	45°C (Figure 6-7)
0 vol.%	840	675	555	480	420
10 vol.%	750	585	510	420	345
20 vol.%	660	560	465	375	300
30 vol.%	565	450	390	315	250

Tableau III-3 : Evolution des temps de gélification (méthode G'/G'') de suspensions F1 en fonction de la fraction volumique de poudre de CeO₂ « Opaline » et de la température.

Ainsi, pour chaque température, plus la fraction volumique de poudre augmente, plus les cinétiques de gélifications sont rapides. Ces données ont été représentées dans un diagramme de type Arrhenius (voir Figure III-23). La relation d’Arrhenius permet de bien modéliser le comportement cinétique de gélification et de remonter aux énergies d’activation apparentes pour l’ensemble des suspensions étudiées (Tableau III-4).

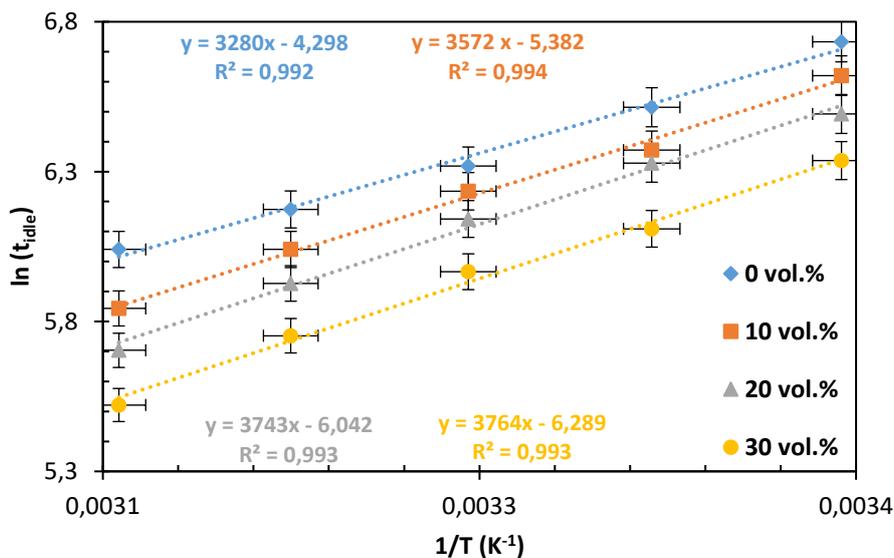


Figure III-23 : Diagramme d’Arrhenius de $\ln(t_{idle})$ en fonction de l’inverse de la température pour des suspensions F1 + CeO₂ « Opaline » contenant différentes fractions volumiques de poudre.

Fraction volumique de poudre (%)	Energie d'activation E _a (kJ.mol ⁻¹)
0	27
10	30
20	31
30	31

Tableau III-4 : Evolution de l'énergie d'activation du processus de gélification de suspensions F1 en fonction de la fraction volumique de poudre de CeO₂ « Opaline » (incertitude = 10%).

Les valeurs d'énergie d'activation apparente sont similaires malgré l'augmentation de la fraction volumique de poudre. Si l'énergie calculée correspond bien à la génération des radicaux libres, il est possible d'admettre que la poudre a un effet cinétique sur les grandes étapes de la polymérisation en chaîne (amorçage-propagation-terminaison). Ainsi, les particules d'oxyde de cérium, par l'encombrement qu'elles génèrent pourrait avoir une incidence sur la cinétique de la gélification.

Cas de la formulation 2 (fonction époxyde)

Un travail similaire a été effectué sur la formulation 2 à base d'EGDGE et de DPTA. Les températures étudiées sont 25°C, 35°C, 45°C, 50°C et 55°C. Les résultats de la Figure III-24 montrent l'influence de la fraction volumique de poudre de CeO₂ sur les cinétiques de gélification de suspensions, ayant la composition de référence de F2, à une température de 25°C. Les résultats pour les autres températures sont regroupées dans l'Annexe 6 (cf. § 6.B.1).

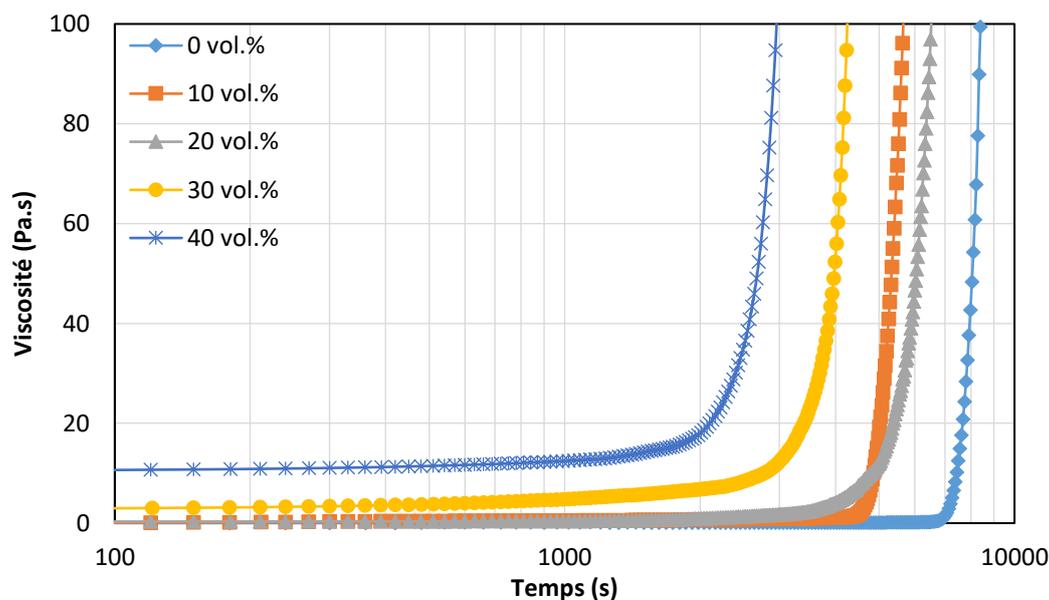


Figure III-24 : Influence de la fraction volumique de poudre de CeO₂ « Opaline » sur les cinétiques de gélification de suspensions F2 (Référence DPTA) à 25°C.

D’après ces analyses, comme dans le cas de F1, plus la fraction volumique de poudre augmente, plus le t_{idle} diminue. De même, un effet de la viscosité initiale est observé dès la fraction volumique de 20%. Cet effet est exacerbée à 40% en volume où il devient très difficile d’évaluer le temps de gélification grâce à la technique précédente (dès que $G' > G''$). En effet, le module d’élasticité devient supérieur au module visqueux à l’état initial. Les temps de gélification des suspensions chargées à 40% en volume ne pourront ainsi pas être estimés précisément. De plus, il semblerait qu’il y ait une modification du phénomène de gélification à partir de 20% en volume où la viscosité augmente plus lentement. Le Tableau III-5 regroupe les t_{idle} des suspensions à base de F1 en fonction de la fraction volumique de poudre et de la température.

t_{idle} (secondes)	25°C (Figure III-24)	35°C (Figure 6-8)	45°C (Figure 6-9)	50°C (Figure 6-10)	55°C (Figure 6-11)
0 vol.%	6780	3210	1320	825	600
10 vol.%	4440	2250	990	675	495
20 vol.%	3570	1770	840	525	420
30 vol.%	2800	1470	690	465	375

Tableau III-5 : Evolution des temps de gélification (méthode G'/G'') de suspensions F2 en fonction de la fraction volumique de poudre de CeO₂ « Opaline » et de la température.

Comme dans le cas de la formulation 1, la cinétique de gélification est d’autant plus rapide que la fraction volumique de poudre et la température augmentent. Ces données ont été représentées dans un diagramme de type Arrhenius (Figure III-25).

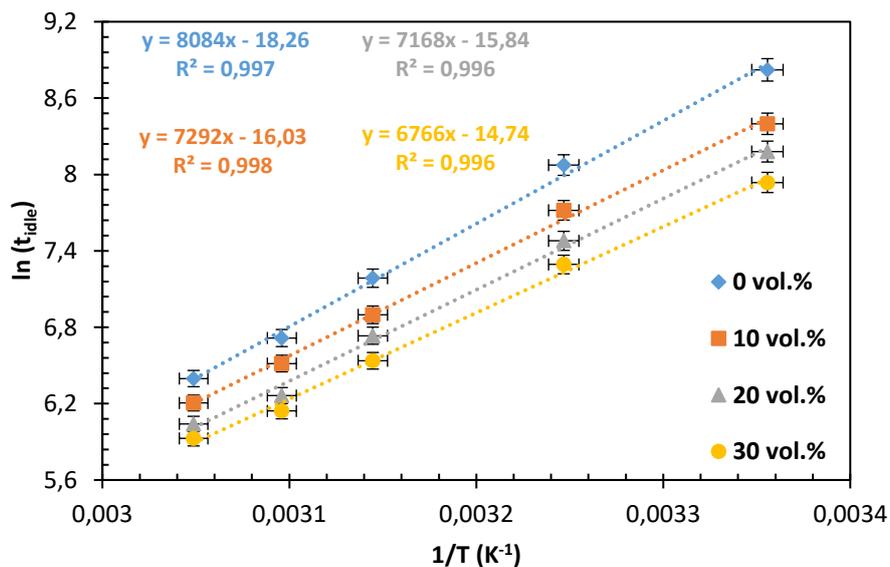


Figure III-25 : Diagramme d’Arrhenius de $\ln(t_{idle})$ en fonction de l’inverse de la température pour des suspensions F2 + CeO₂ « Opaline » contenant différentes fractions volumiques de poudre.

La relation d'Arrhenius décrit à nouveau parfaitement le comportement cinétique relatif à la gélification des suspensions en présence d'EGDGE-DPTA. La pente des droites obtenues permet de déterminer l'énergie d'activation apparente de la gélification de chacune des formulations étudiées (Tableau III-6). Dans ce cas, les énergies d'activation diminuent légèrement avec l'augmentation de la fraction volumique de poudre mais il est impossible de déterminer quelles réactions sont impactées par la présence de la phase inorganique.

Fraction volumique de poudre (%)	Energie d'activation E _a (kJ.mol ⁻¹)
0	67
10	61
20	59
30	56

Tableau III-6 : Evolution de l'énergie d'activation des réactions de polymérisation de suspensions F2 en fonction de la fraction volumique de poudre de CeO₂ « Opaline » (incertitude = 10%).

III.2.1.3. Bilan des résultats du suivi de la gélification

De nombreux paramètres ont une influence sur les cinétiques de gélification des deux formulations (méthacrylamide et époxyde) tels que la proportion en espèces organiques (monomères, initiateur/catalyseur, durcisseur) et surtout la température et la fraction volumique de poudre céramique. Ces deux derniers paramètres apparaissent comme des facteurs cinétiques importants qui tendent à accélérer les cinétiques de gélification. Les énergies d'activation apparentes des réactions de polymérisation sans poudre sont de 26 kJ.mol⁻¹ et de 67 kJ.mol⁻¹ pour la formulation 1 (MAM/MBAM) et la formulation 2 (EGDGE), respectivement. L'ajout de poudre de CeO₂ « Opaline » influence ces énergies d'activation différemment en fonction de la formulation. Elle augmente légèrement dans le cas de F1 (~31 kJ.mol⁻¹) tandis qu'elle diminue dans le cas de F2 (~56 kJ.mol⁻¹) avec l'ajout de 30% en volume de poudre. Ces essais ont démontré que la gélification est un phénomène complexe qu'il est possible de contrôler grâce aux ajouts de réactifs et à la température. La fraction volumique de poudre sera imposée en fonction des résultats présentés dans le paragraphe III.2.2.2 de ce chapitre.

III.2.2. Mise en forme par coulage-gélification

III.2.2.1. Protocole opératoire

A partir de ces résultats sur la mise en suspension de particules de CeO₂ « Opaline », il est possible de produire des pastilles crues par coulage-gélification. Le protocole de mise en forme est décrit sur la Figure III-26. La poudre, constituée de particules submicrométriques, est introduite dans une

solution préalablement élaborée. Cette solution contient le solvant aqueux dans lequel sont dissouts les agents gélifiants et 0,50% mass de dispersant (Darvan 821A ou Synthron B03). Le Dolapix CE64 a été éliminé après les études de potentiel zêta du fait de sa possible interaction avec la résine époxy de la formulation 2. La poudre est incorporée petit à petit dans la solution sous agitation jusqu'à la formation d'une suspension stable et fluide. En fonction de la formulation étudiée, le couple initiateur/catalyseur pour F1 (=APS-TEMED) ou le durcisseur pour F2 (=DPTA) sont introduits à l'aide d'une micropipette. Après une minute sous agitation mécanique, la suspension est versée dans les moules non poreux en téflon pour élaborer des pastilles cylindriques et/ou annulaires. Les moules sont ensuite placés en étuve (à une température comprise entre $30^{\circ}C$ et $50^{\circ}C$) pendant 12h pour accélérer les cinétiques de gélification et faciliter le démoulage après gélification. Il est à noter que cette première étape s'accompagne d'un premier retrait.

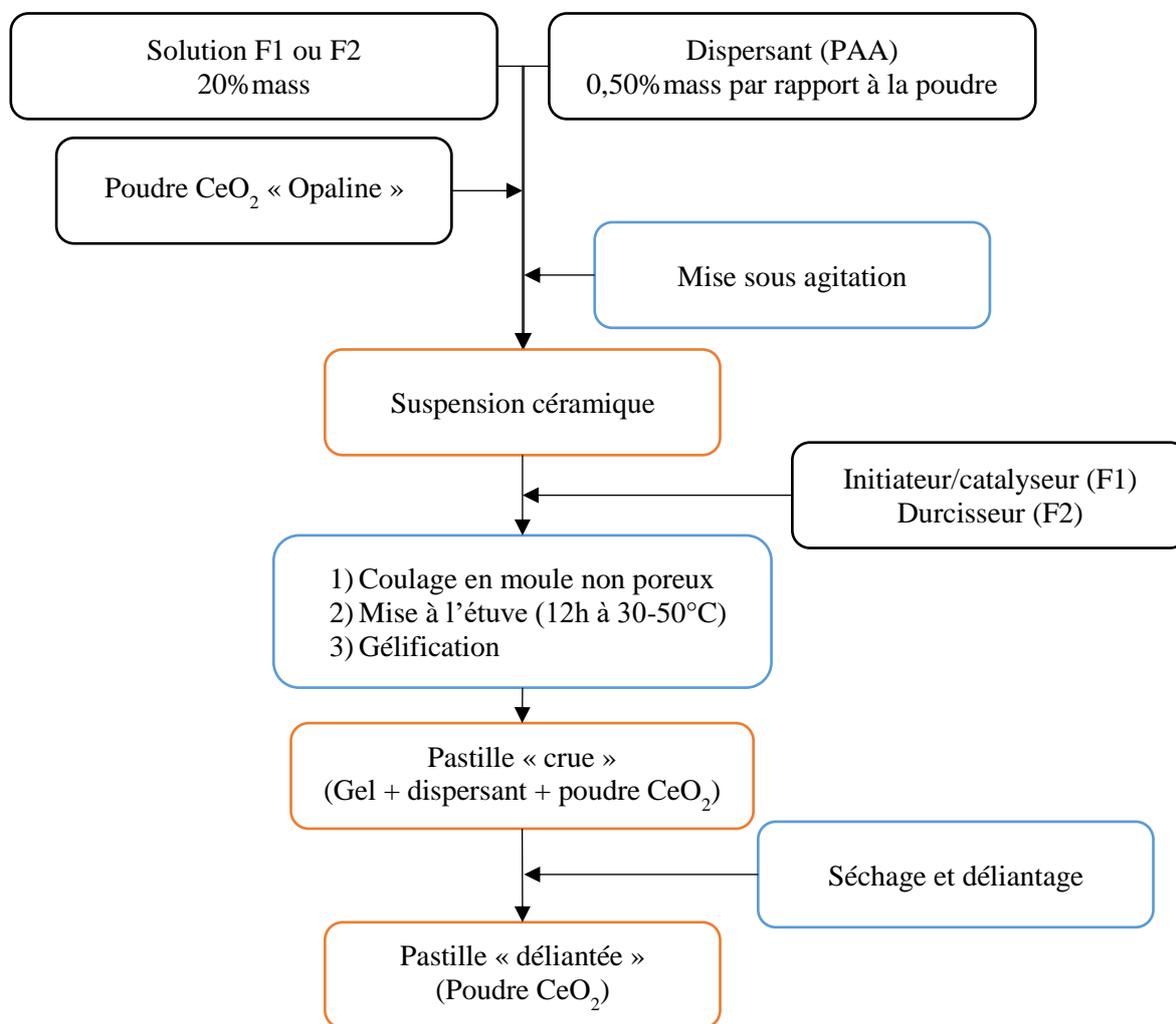


Figure III-26 : Schéma du procédé d'élaboration de pastilles de CeO_2 « Opaline » par coulage-gélification

Les pastilles formées contiennent donc une matrice polymérique ayant piégé les particules céramiques. Le déliantage constitue la dernière étape de ce procédé de mise en forme. Il s'agit d'un

traitement thermique à basse température visant à évacuer toutes les espèces organiques telles que les agents gélifiants, l'initiateur/catalyseur, le durcisseur, le dispersant et le solvant aqueux. Ce traitement est une étape cruciale du procédé d'élaboration de pièces céramiques car il est souvent responsable de la formation de défauts macroscopiques à savoir des fissures. Ce dernier sera présenté en détails dans le paragraphe III.2.2.3.

III.2.2.2. Choix de la fraction volumique de poudre

Les premières manipulations consistent à observer l'effet de la fraction volumique de poudre sur la forme de la pièce finale, notamment le respect et le contrôle des dimensions du moule initial ($\phi = 10 \text{ mm}$) ainsi que la perte de masse. Plusieurs pièces ayant des taux volumiques compris entre 20% et 50% ont été fabriquées dans le cas de la formulation 2 (époxy). La photo de la Figure III-27 montre les pièces séchées en étuve (40°C) avant l'étape de déliantage.

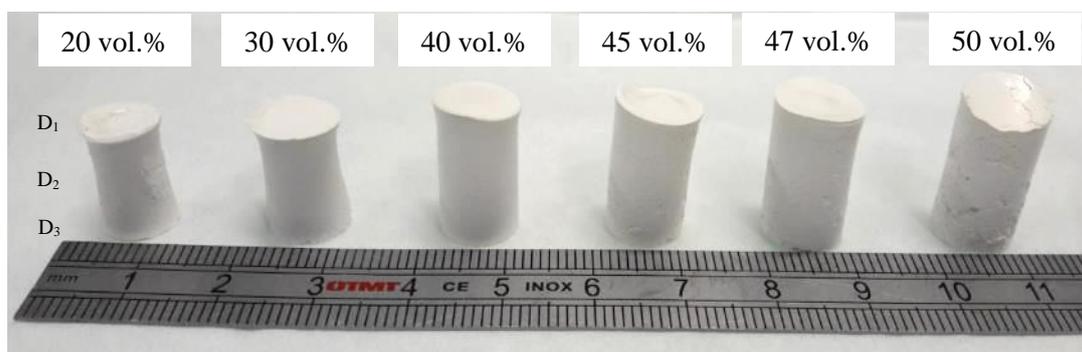


Figure III-27 : Pastilles cylindriques *après séchage et avant déliantage* de CeO₂ « Opaline » élaborées par coulage-gélification (F2).

Ce cliché montre qu'il se produit des déformations différentes en fonction du taux de charge des suspensions. En effet, pour des teneurs inférieures à 45% en volume de poudre, il se crée un effet dit « diablo » avec un retrait plus important à mi-hauteur de la pastille qu'à ses extrémités. Ce phénomène est observé sur les gels sans la présence de poudre de CeO₂. Pour des teneurs plus importantes, cet effet devient beaucoup moins prononcé d'après les mesures des trois diamètres des pastilles avant déliantage ($D_1 = \text{haut}$, $D_2 = \text{milieu}$ et $D_3 = \text{bas}$) et des retraits associés. Les données sont représentées sous forme de diagramme en barres sur la Figure III-28 (incertitude de 10 μm sur la mesure au pied à coulisse). Le retrait au séchage ainsi que la variabilité de la longueur de la pastille deviennent plus faibles à partir d'une fraction volumique de poudre de 45%. Malheureusement, la surface en contact avec l'air possède un retrait moindre (D_1) à cause d'une gélification prématurée. Pour un taux de 50% en volume, la viscosité élevée de la suspension rend l'étape de coulage en moule difficile et conduit à la formation de nombreux défauts macroscopiques notamment en surface (fissures, bulles, arrachement).

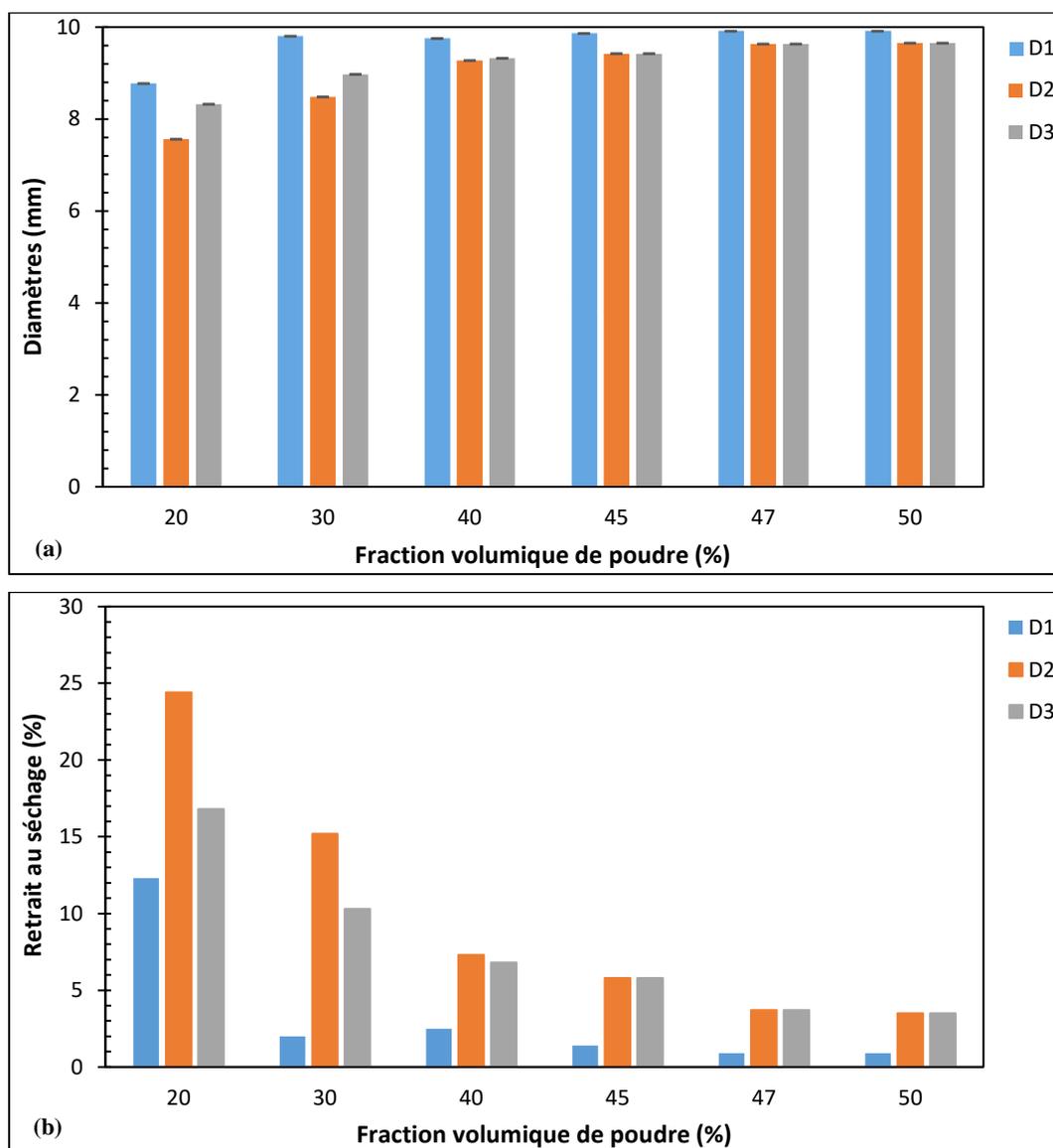


Figure III-28 : Valeurs des diamètres (a) et des retraits (b) des pastilles cylindriques après séchage et avant déliantage de CeO_2 « Opaline » élaborées par coulage-gélification avec la formulation F2 en fonction de la fraction volumique de poudre.

Pour résumer, un retrait différentiel est observé pour des teneurs volumiques de poudre inférieures à 45% en volume mais qui tend ensuite à devenir un retrait plus uniforme pour des fractions volumiques de poudre plus élevées. Le diamètre D_1 (haut de la pastille directement en contact avec l'air ambiant) est cependant légèrement plus élevé. Ce phénomène, relevé pour chaque fraction volumique, serait lié à une gélification et un séchage préférentiels en surface. Un taux de charge de 47% en volume semble le plus adéquat dans ce procédé de mise en forme à partir de ce simple contrôle dimensionnel.

III.2.2.3. Déliantage des crus obtenus par gélification de suspensions de CeO_2

Cette partie va s'intéresser à l'évolution macroscopique des crus au cours du déliantage au travers d'une étude thermogravimétrique (ATG). Elle va permettre de définir le traitement thermique de

déliantage à imposer pour éliminer les espèces organiques et l'eau résiduelle après séchage. De même, les caractéristiques dimensionnelles des pastilles précédemment élaborées et ayant un taux de charge variable de 20% à 50% en volume seront mesurées pour examiner l'évolution des côtes entre séchage et déliantage. La densité relative des crus sera caractérisée par poussée d'Archimède. Ce procédé de déliantage permet généralement de dégrader la quasi-totalité des espèces organiques à des températures limitées et présente l'avantage de ne produire que des effluents gazeux, aisément récupérables et traitables dans le cas d'un procédé nucléaire. Dans un premier temps, une analyse thermogravimétrique couplée DSC a été effectuée sous air sur des gels seuls (sans poudre) puis sur des crus séchés à 100°C (afin d'éliminer l'eau) contenant 47% en volume de poudre de CeO₂ « Opaline » pour les deux formulations F1 et F2 (Figure III-29).

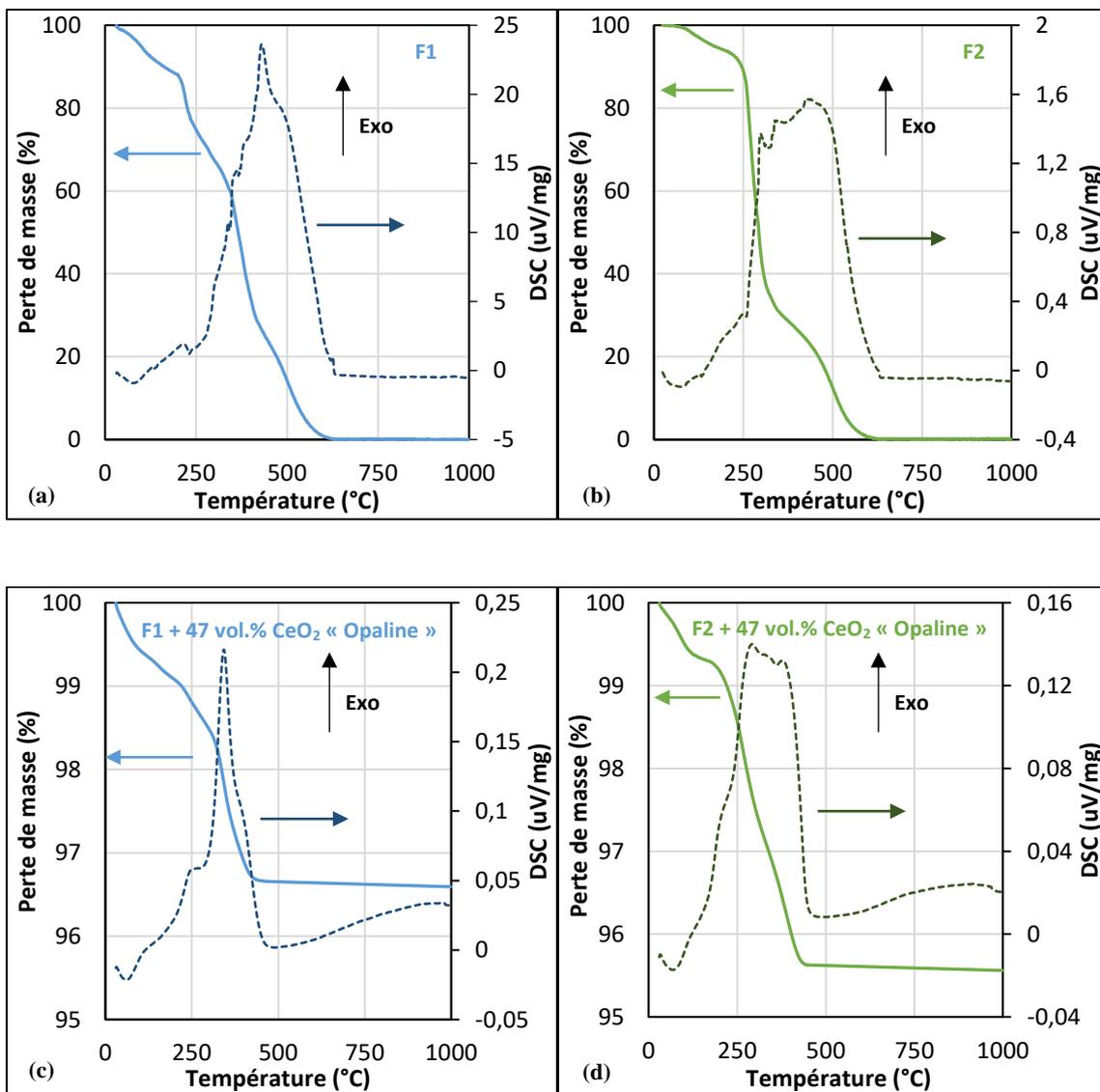


Figure III-29 : Analyses ATG-DSC du gel F1 seul (a), du gel F2 seul (b), du gel F1 avec 47% en volume de CeO₂ « Opaline » (c) et du gel F2 avec 47% en volume de CeO₂ « Opaline » (d).

Les Figure III-29 (a) et (b) montrent tout d'abord que le gel seul est complètement dégradé dans les deux cas (F1 et F2) pour des températures supérieures à 620°C malgré des trajectoires différentes liées à des structures différentes. L'ajout de 47% en volume de poudre dans la suspension va permettre de réduire la quantité d'espèces organiques à éliminer. De même, la température à laquelle tout le réseau polymérique est décomposé et éliminé équivaut à 480°C dans les deux cas. Une perte de masse légèrement plus importante est néanmoins détectée pour la formulation 2 (4,6% contre 3,4 pour F1). D'un point de vue théorique, les pertes de masse calculées en fonction des proportions massiques de chaque réactif devraient être de 3,1% et 3,6% pour F1 et F2, respectivement. Dans le cadre de cette étude, la proportion massique de matière organique dans les pièces sèches est de l'ordre de 3 à 5%. Ce taux reste relativement faible au regard d'autres procédés de mise en forme de pièces de forme complexe (généralement compris entre 40% et 60% pour des procédés comme le prototypage ou les feedstocks). D'après les analyses DSC, les réactions de déliantage sont toutes exothermiques avec ou sans poudre. A partir de ces résultats et afin d'être certain de l'évacuation complète des agents organiques, un traitement thermique adapté a été mis en place selon une rampe en température lente de 0,5°C.min⁻¹ avec une température de consigne de 650°C et un palier d'une heure. De manière analogue, les dimensions des pastilles séchées (Figure III-27) puis déliantées (Figure III-30) ont été mesurées. Les valeurs de perte de masse et les mesures de densité relative par poussée d'Archimède sont regroupées dans le Tableau III-7.

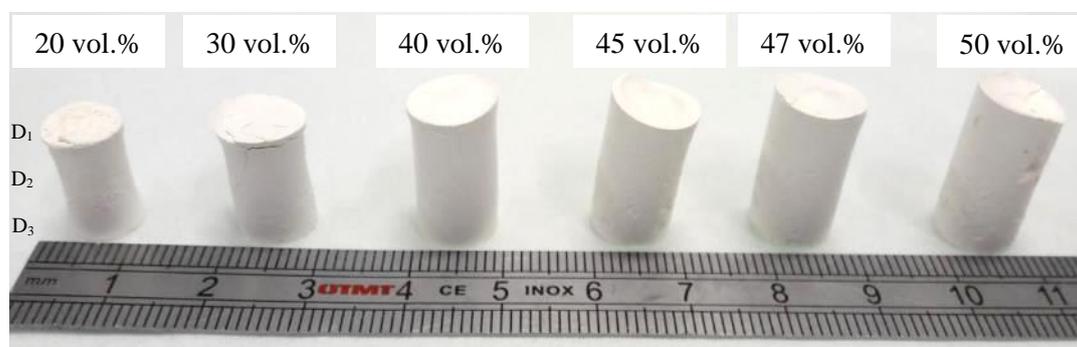


Figure III-30 : Pastilles cylindriques après déliantage obtenues à partir d'une poudre de CeO₂ « Opaline » mises en forme par coulage-gélification (F2).

Fraction volumique de poudre (%)	20	30	40	45	47	50
$\Delta m/m_0$ (%)	19,4	14,6	11,1	9,0	8,7	7,8
Densité relative (%)	48,1	51,3	52,8	54,3	55,1	55,3

Tableau III-7 : Valeurs de perte de masse et de densité relative des pastilles cylindriques après déliantage (650°C-1h) de CeO₂ « Opaline » élaborées par coulage-gélification avec la formulation F2 en fonction de la fraction volumique de poudre.

Les valeurs de retrait en fonction du type de diamètre et de la fraction volumique de poudre sont représentées sur le diagramme de la Figure III-31 (incertitude de mesure au pied à coulisse = 10µm).

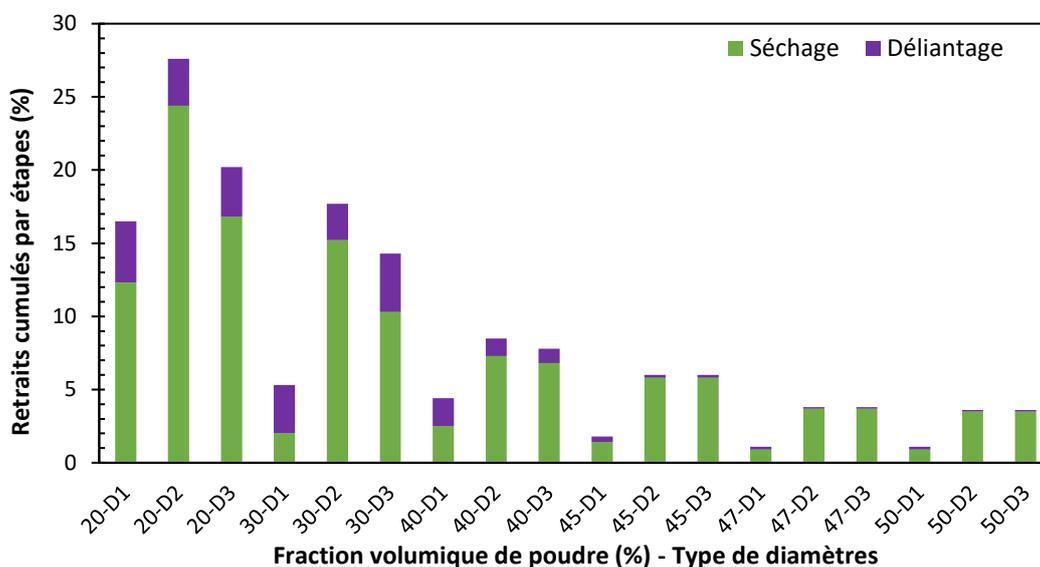


Figure III-31 : Valeurs des retraits en fonction des diamètres des pastilles cylindriques *après séchage et après déliantage* de CeO₂ « Opaline » élaborées par coulage-gélification avec la formulation F2 en fonction de la fraction volumique de poudre.

Plus la fraction volumique de poudre est élevée, plus le retrait dimensionnel et le retrait massique après déliantage sont faibles. De plus, pour des fractions en volume de poudre inférieures à 45%, le retrait est différentiel selon la position de la pièce (haut, milieu ou bas) et devient uniforme pour des teneurs volumiques de 47% et 50%. La densité relative du cru augmente avec la fraction volumique de poudre jusqu'à se stabiliser à partir de 47%. Ce résultat confirme l'intérêt de ce taux de charge et sera donc retenu dans la suite du manuscrit. Malheureusement, ce procédé ne permettait initialement d'élaborer des pièces exemptes de défauts macrostructuraux. Des fissures apparaissaient lors du séchage et des bulles, issues du mélange de la suspension, restaient emprisonnées au sein de la suspension. Afin de remédier à ces problèmes, une optimisation du cycle de séchage ont été mis en place mais une étude plus poussée de cette étape critique devra être entreprise afin de comprendre les mécanismes de départ de l'eau initial ainsi que des auxiliaires organiques (microtomographie X, spectrométrie de masse, ...).

III.3. Etude du comportement à haute température des compacts granulaires après déliantage

III.3.1. Influence du procédé de mise en forme sur les microstructures à cru

Les pièces crues obtenues ont ensuite été caractérisées par porosimétrie à mercure (Figure III-32) et par microscopie électronique à balayage (Figure III-33) afin d'évaluer la distribution en taille

de pores. Les résultats obtenus sur le coulage-gélification sont comparés à ceux présentés dans le Chapitre II (Figure II-15) sur le pressage uniaxial.

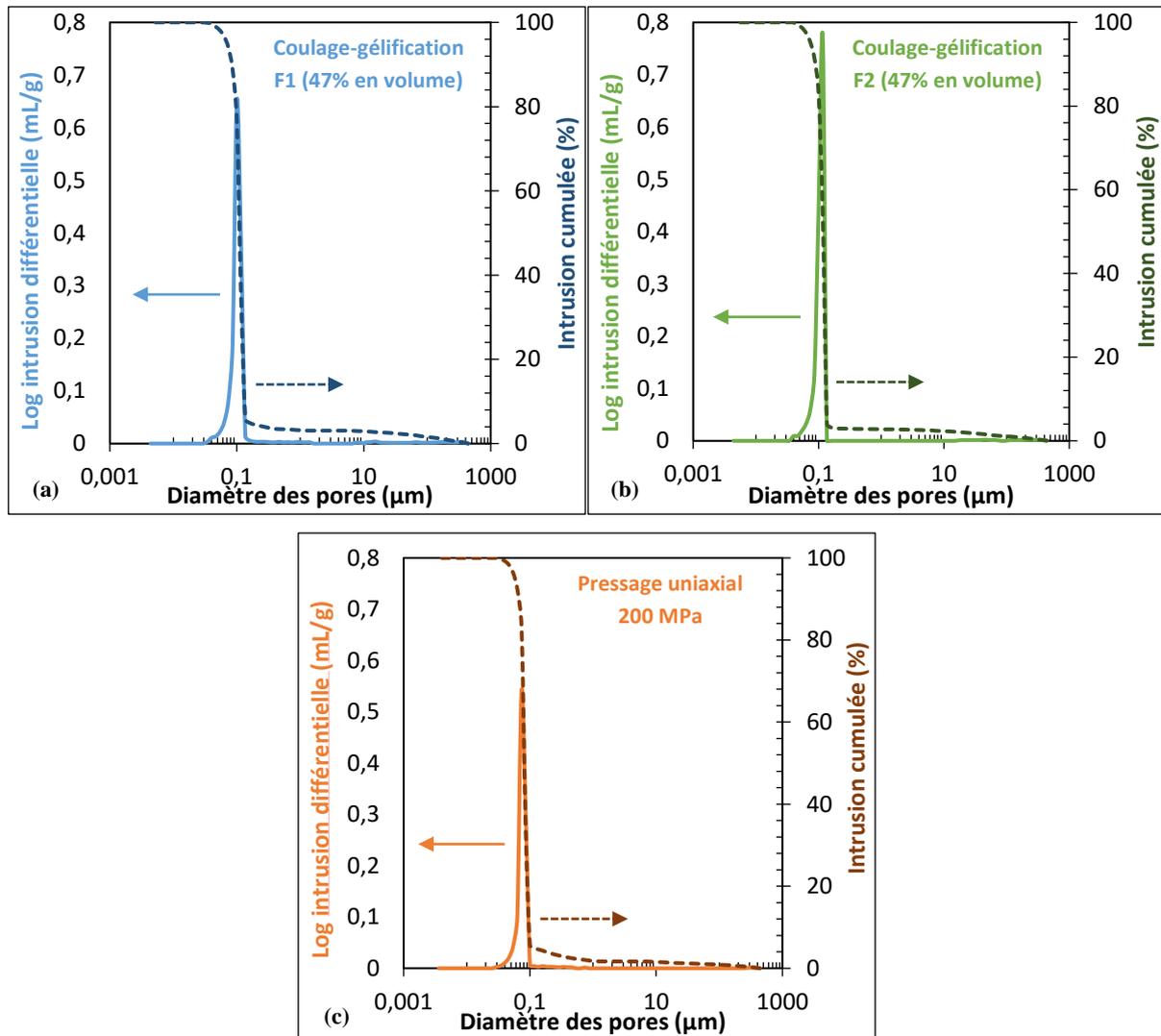


Figure III-32 : Distribution en taille de pores de compacts granulaires de CeO₂ « Opaline » élaborés par coulage-gélification (47% en volume) (formulation 1 (a) et formulation 2 (b)) et par pressage uniaxial (c).

Comme pour le pressage uniaxial, la distribution en taille des pores des échantillons mis en forme par coulage-gélification est monomodale et étroite. En effet, les tailles de pores restent comprises entre 30 nm et 140 nm pour les deux formulations. De plus, la taille moyenne de pores est de 111 ± 5 nm pour F1 et de 121 ± 5 nm pour F2, contre 82 ± 5 nm pour le cru mis en forme par pressage uniaxial. La densité relative et la porosité ouverte mesurées sont de $55,1 \pm 0,5\%$ et $41,5 \pm 0,5\%$ pour F1 et $57,9 \pm 0,5\%$ et $39,1 \pm 0,5\%$ pour F2, contre $63,8 \pm 0,5\%$ et $33,2 \pm 0,5\%$ pour le pressage uniaxial. Ces résultats témoignent d'une distribution homogène et similaire de la porosité au sein du volume du cru avec une faible proportion de porosité fermée dans tous les cas étudiés ($3,0 \pm 0,5\%$).

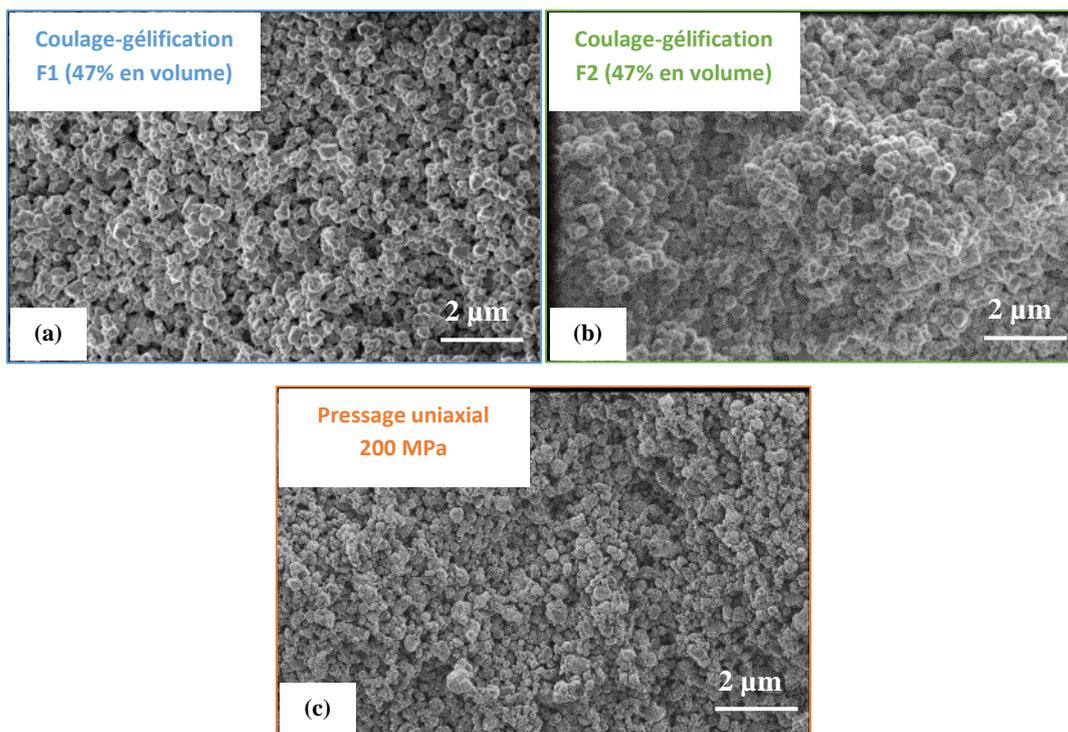


Figure III-33 : Microstructures des compacts granulaires de CeO₂ « Opaline » élaborés par coulage-gélification (47% en volume) (formulation 1 (a) et formulation 2 (b)) et par pressage uniaxial (c).

Ces clichés des faciès de fracture des crus révèlent des microstructures sensiblement identiques. Ces résultats tendent à montrer que le procédé de coulage-gélification conduit à des pièces crues relativement denses ($> 55 \pm 0,5\%$) avec une porosité majoritairement ouverte, très fine et d'un diamètre de l'ordre de 110-120 nm. Comparé au pressage uniaxial (Chapitre II), le coulage-gélification conduit à des pièces crues présentant une porosité et une taille de pores légèrement plus élevées. Toutefois, la distribution en taille des pores reste resserrée autour de la valeur moyenne ce qui démontre que le procédé de coulage-gélification est bien adapté pour la fabrication de pièces de forme complexe, de microstructure fine et homogène.

III.3.2. Etude du comportement au frittage

La densification des pastilles de CeO₂ élaborées par coulage-gélification a été suivie par dilatométrie. Le cycle thermique appliqué sous air correspond à une montée en température de $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ de la température ambiante jusqu'à 1700°C suivi immédiatement d'un refroidissement avec la même rampe. Les courbes dilatométriques des échantillons mis en forme par coulage-gélification (fraction volumique de solide = 47%) avec les deux formulations retenues sont présentées sur la Figure III-34. La comparaison de ces deux courbes révèle un comportement relativement similaire. Ainsi, les densités relatives des crus F1 et F2 mesurées par poussée d'Archimède sont de $55,4 \pm 0,5\%$ et $57,9 \pm 0,5\%$, respectivement.

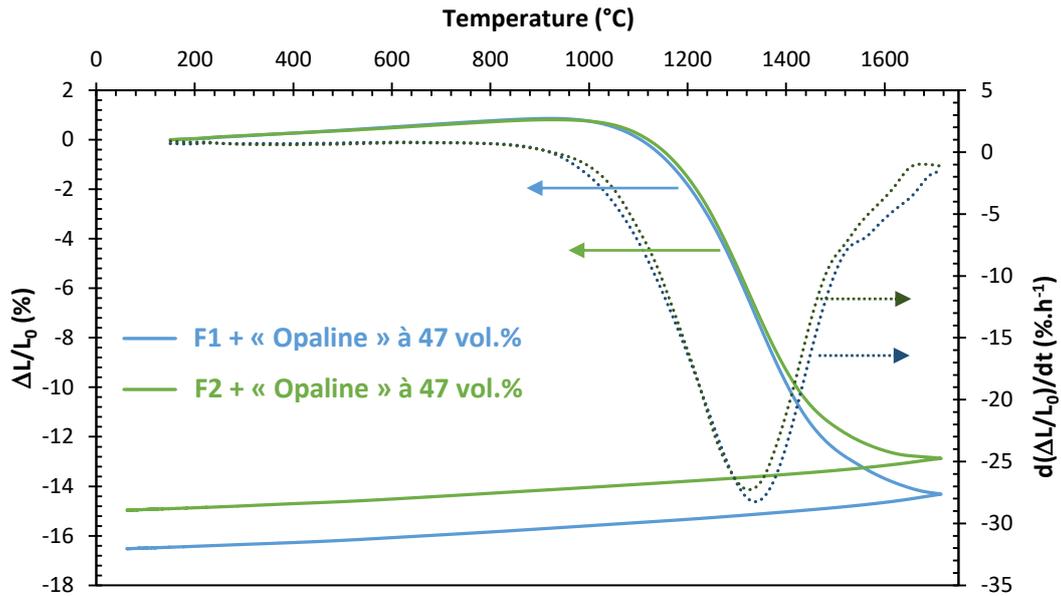


Figure III-34 : Retrait linéaire de pastilles de CeO_2 « Opaline » préparées par coulage-gélification (47% en volume).

Ces courbes indiquent la présence d'un seul phénomène de retrait. Ce phénomène de retrait débute à $950^{\circ}C$. La vitesse de retrait correspondante augmente ensuite régulièrement jusqu'à atteindre un maximum vers $1340^{\circ}C$ pour F1 et $1315^{\circ}C$ pour F2. Au-delà, la vitesse de retrait diminue jusqu'à devenir quasi-nulle à $1700^{\circ}C$. Ces résultats révèlent la présence d'un phénomène de densification relativement rapide qui pourrait être liée à l'homogénéité microstructurale du cru initial et à la compacité. Les densités finales des pastilles frittées, mesurées par poussée d'Archimède, sont de $97,0 \pm 0,5\%$ et $97,2 \pm 0,5\%$ pour les formulations F1 et F2.

Un premier essai de frittage a été mené sur les pastilles mises en forme précédemment (Figure III-30) selon le cycle suivant : rampe de $5^{\circ}C.min^{-1}$ jusqu'à une température de consigne de $1500^{\circ}C$ avec un palier d'une heure suivi d'un refroidissement libre (Figure III-35). Les valeurs des retraits enregistrés en fonction du type de diamètre et de la fraction volumique de poudre sont reportées sur le diagramme de la Figure III-36. Les valeurs de perte de masse relative et les mesures de densité relative par poussée d'Archimède sont regroupées dans le Tableau III-8.

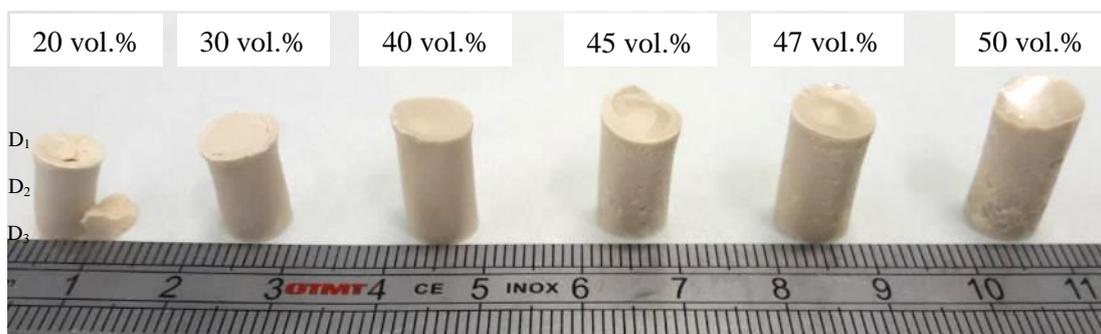


Figure III-35 : Pastilles cylindriques après frittage de CeO_2 « Opaline » élaborées par coulage-gélification (F2).

Fraction volumique de poudre (%)	20	30	40	45	47	50
$\Delta m/m_0$ (%)	0,7	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Densité relative (%)	84,4	92,4	94,8	95,8	96,1	96,1

Tableau III-8 : Valeurs de perte de masse et de densité relative des pastilles cylindriques après frittage (1500°C-1h) de CeO₂ « Opaline » élaborées par coulage-gélification avec la formulation F2 en fonction de la fraction volumique de poudre.

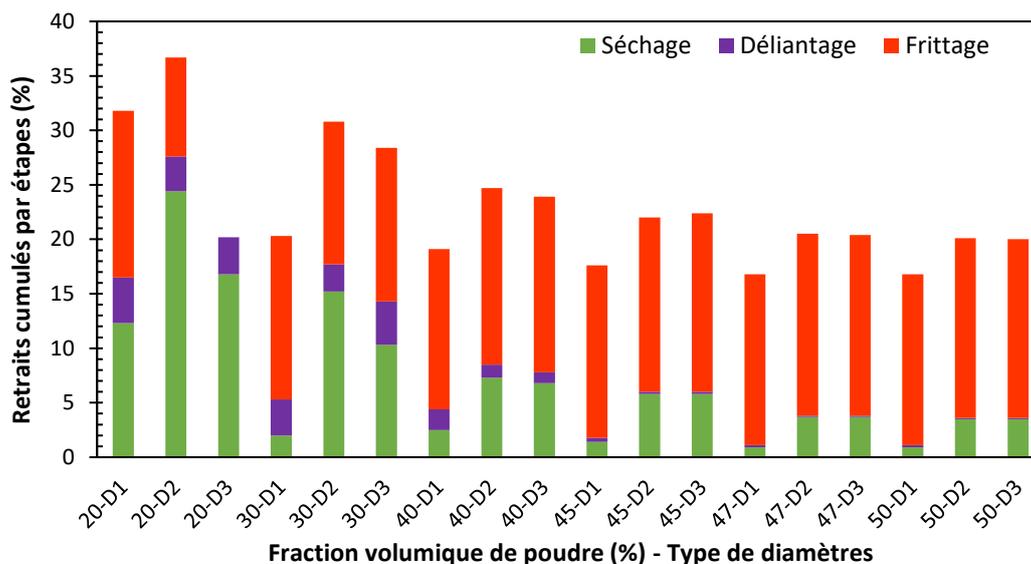


Figure III-36 : Valeurs des retraits en fonction des diamètres des pastilles cylindriques après séchage, déliantage et frittage de CeO₂ « Opaline » élaborées par coulage-gélification avec la formulation F2 en fonction de la fraction volumique de poudre.

Lors du traitement thermique de frittage, la pastille élaborée à partir d'une suspension présentant une teneur en poudre de 20% en volume a été endommagée tandis que toutes les autres sont restées intègres. La Figure III-36 montre qu'il ne se produit pas de retrait différentiel au cours du frittage tout comme au cours du traitement thermique de déliantage. En conséquence, ce retrait provient donc majoritairement de l'étape de séchage. De plus, il semble que le retrait global soit toujours le même de l'ordre de $21 \pm 1\%$ pour des taux de charge supérieurs ou égaux à 45% en volume. Une nette tendance à l'augmentation de la part de retrait lors du séchage et du déliantage est observée quand le taux de charge diminue. Pour des taux de charge supérieurs ou égaux à 47% en volume, le déliantage n'induit pas de retrait significatif ($< 0,2\%$) et celui observé lors du séchage reste très limité, de l'ordre de 1 à 4% en moyenne sur la hauteur de la pièce.

Il ressort de ces observations que les principaux avantages liés à l'utilisation d'un taux de charge élevé, égal à 47%, sont d'atteindre d'une part, une densité relative plus élevée après frittage (voisine de 96%) et, d'autre part, une homogénéité du retrait après frittage sur l'ensemble de la pièce. Ces premiers

résultats mettent en évidence la nécessité d'élaborer des suspensions concentrées pour la mise en œuvre d'un procédé de coulage-gélification fonctionnel.

Plusieurs analyses isothermes ont ensuite été effectuées sur les crus élaborés par coulage-gélification. Les cycles thermiques appliqués sous air atmosphérique correspondent à une montée en température de 5°C.min⁻¹ de la température ambiante jusqu'à des températures comprises entre 1100°C et 1600°C suivie d'un palier d'une heure et d'un refroidissement selon la même rampe. L'objectif est d'observer comparativement les phénomènes de densification et de grossissement granulaire en traçant l'évolution de la densité des pastilles frittées en fonction de la température appliquée tout en observant les microstructures de faces polies par MEB. La Figure III-37 montre l'évolution de la densité relative des pastilles de CeO₂ « Opaline » mises en forme soit par coulage-gélification soit par pressage uniaxial (Figure II-24) en fonction de la température.

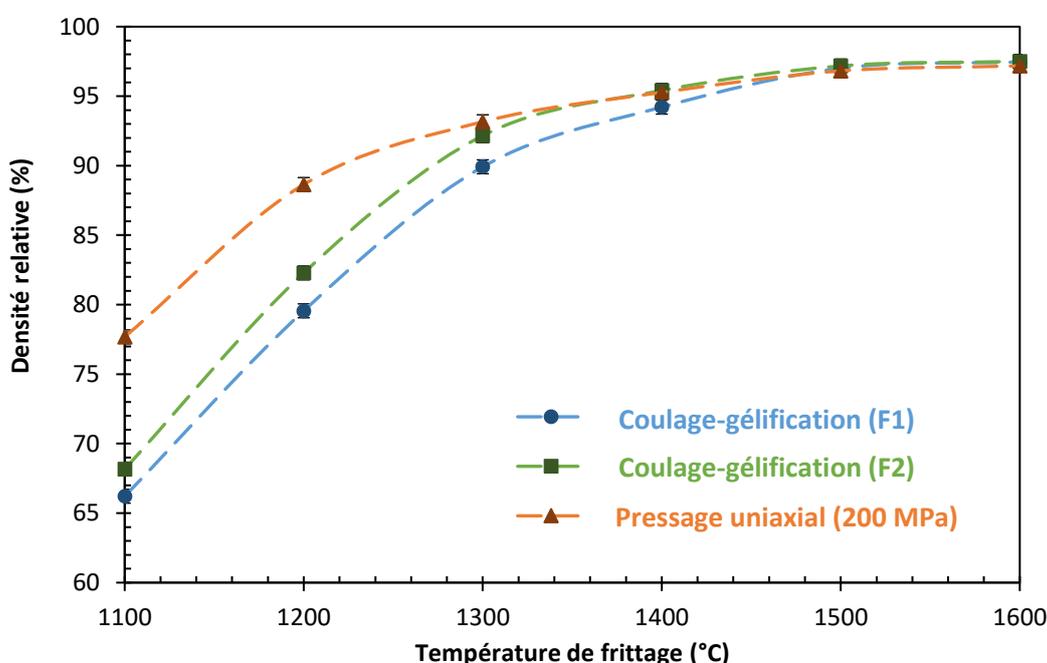


Figure III-37 : Evolution de la densité relative de pastilles de CeO₂ « Opaline » élaborées par coulage-gélification en fonction de la formulation et des traitements thermiques isothermes.

Dans le cas de la mise en forme par coulage-gélification et dans le cas des deux formulations, la densité relative des pastilles augmente assez rapidement au fur et à mesure de l'augmentation de la température de frittage jusqu'à atteindre une valeur asymptote de 97%. Néanmoins, les pastilles issues du système époxy-amine (F2) sont légèrement plus denses entre 1100°C et 1400°C du fait probablement d'une densité à cru plus élevée ($55,1 \pm 0,5\%$ pour F1 contre $57,9 \pm 0,5\%$ pour F2). A partir de 1500°C, les densités relatives convergent vers la même valeur qu'elles atteignent à 1600°C ($97,5 \pm 0,5\%$). Cette valeur est identique à celle obtenue lors du pressage uniaxial ($97,2 \pm 0,5\%$). La différence entre les deux

procédés de mise en forme est donc essentiellement observée pour des faibles températures de frittage ($< 1300^\circ C$).

Les clichés MEB des échantillons frittés et révélés thermiquement sont reportés sur la Figure III-38 pour la formulation 1 et sur la Figure III-39 pour la formulation 2. Il est à noter que ces micrographies ont été prises au même grandissement ($\times 1000$) afin de mettre en évidence un éventuel grossissement granulaire.

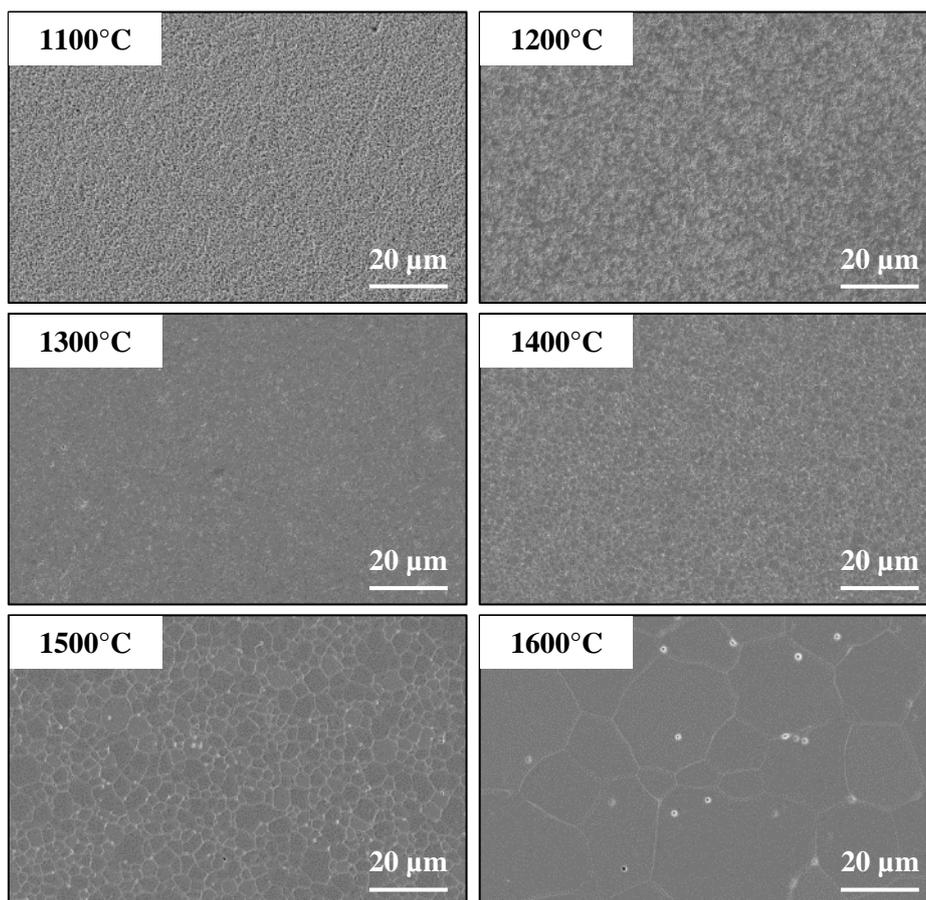


Figure III-38 : Microstructures de faces polies de pastilles de CeO_2 « Opaline » élaborées par coulage-gélification (Formulation 1) frittées à différentes températures.

La pastille frittée à $1100^\circ C$ et peu dense ($\rho = 66,2 \pm 0,5\%$) présente une microstructure relativement homogène composée de particules submicrométriques similaire à la microstructure d'un cru de CeO_2 « Opaline » (Figure III-32). La taille des particules a néanmoins augmenté à cette température. Les premiers joints de grains apparaissent dès $1200^\circ C$ mais le phénomène de consolidation reste très localisé. Ce n'est qu'à partir de $1300^\circ C$ que la microstructure apparaît constituée de grains bien définis, séparés de joints de grains et de pores intergranulaires. Il reste tout de même quelques zones poreuses. Les premiers pores intragranulaires apparaissent dès $1400^\circ C$ accompagnés d'un début de coalescence de grains à $1500^\circ C$ qui devient très exacerbée à $1600^\circ C$.

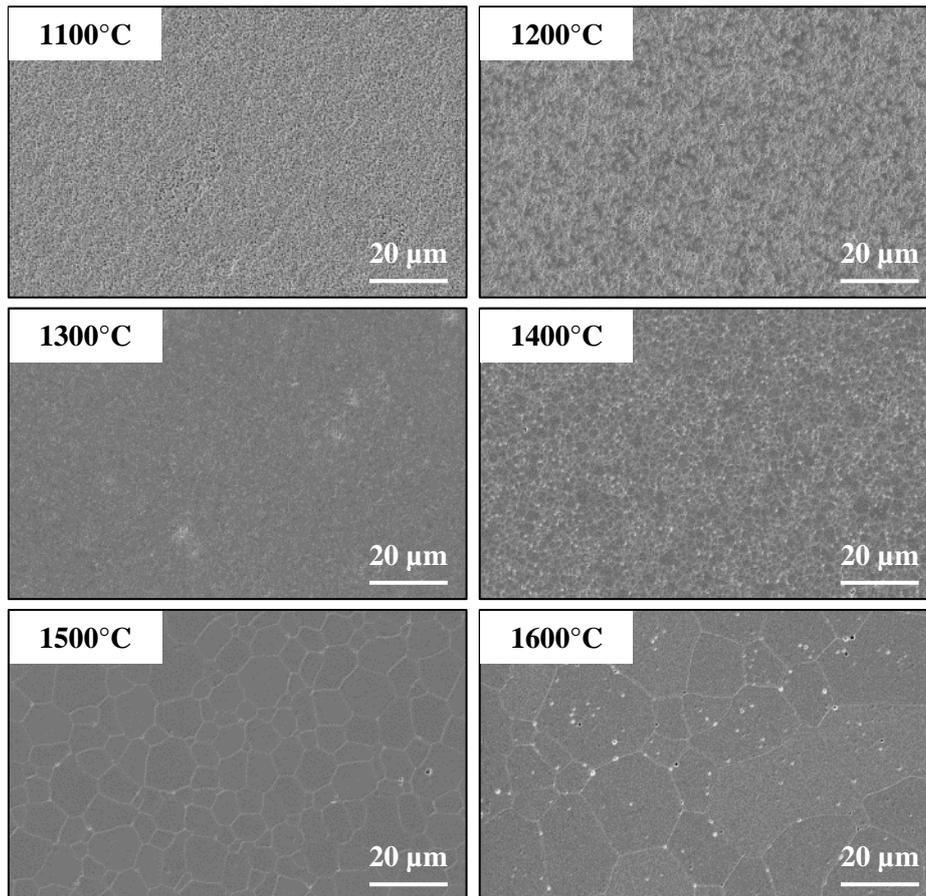


Figure III-39 : Microstructures de faces polies de pastilles de CeO_2 « Opaline » élaborées par coulage-gélification (Formulation 2) frittées à différentes températures.

Les microstructures des échantillons de CeO_2 mises en forme par coulage-gélification sur la base de la formulation 2 sont globalement similaires à celles issues de la formulation 1 malgré une densité relative plus élevée entre 1100°C et 1400°C. Néanmoins, on peut relever que la taille de grains à 1500°C semble plus élevée dans le cas de la formulation 2.

Une analyse plus quantitative de la taille moyenne des grains sur chaque échantillon pour chaque température a été rendue possible par un protocole d'analyse d'images MEB utilisant le logiciel ImageJ (Annexe 2). Des cartes de frittage (Figure III-40) ont pu être ainsi tracées. L'objectif a été ici de comparer l'influence du procédé de mise en forme sur les phénomènes de densification et de grossissement granulaire.

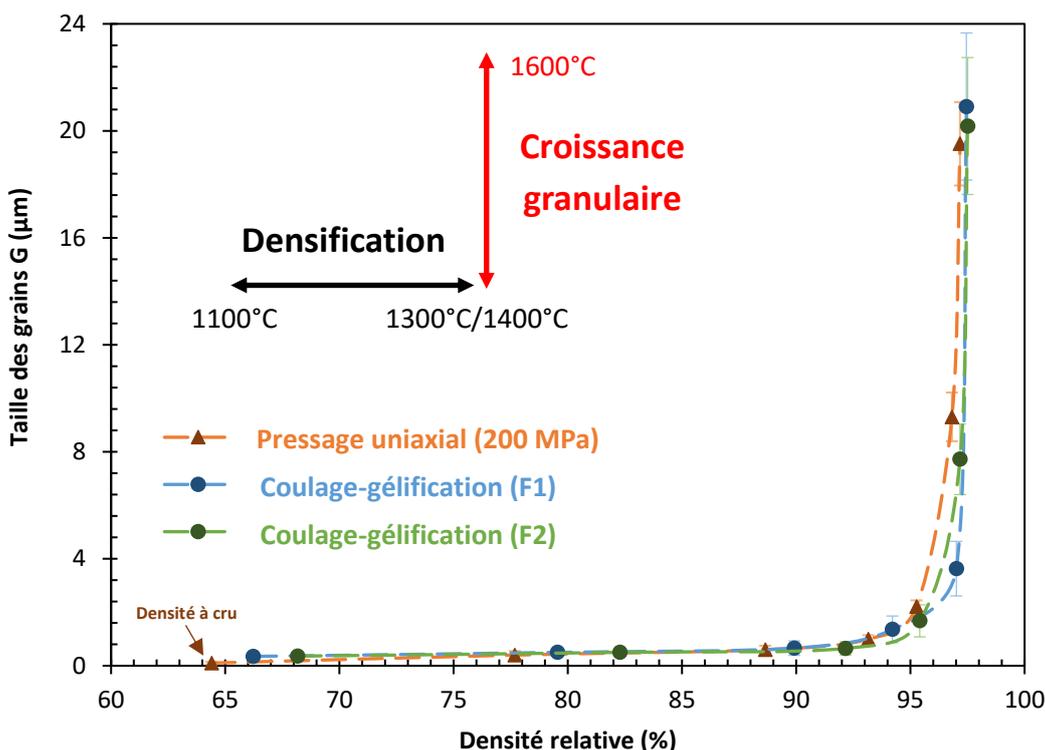


Figure III-40 : Cartes de frittage de frittés de CeO₂ « Opaline » élaborées par coulage-gélification (F1 et F2).

Comme dans le cas du pressage uniaxial, ces trajectoires de frittage sont marquées par deux zones distinctes correspondant à deux intervalles en température :

- Une tendance « horizontale » à basse température ($T \leq 1300^{\circ}\text{C}$) qui correspond à une densification du matériau avec une croissance granulaire limitée ;
- Une tendance « verticale » qui témoigne d'une croissance granulaire ($T > 1300^{\circ}\text{C}$) qui devient exacerbée au-delà de 1500°C et avec une faible densification associée.

Le procédé de coulage-gélification permet donc de légèrement améliorer la densité après frittage par rapport au pressage uniaxial. Cependant, ce procédé de mise en forme par voie liquide ne permet pas d'éviter la croissance exagérée des grains à 1600°C .

III.3.3. Elaboration de céramiques de CeO₂ de forme complexe

Sur la base des travaux précédents, des pièces céramiques de CeO₂ « Opaline » aux formes complexes (*e.g.* bille, pastille annulaire, demi-sphère) ont été fabriquées par coulage-gélification selon le protocole décrit sur la Figure III-26. Le moule utilisé pour la pastille annulaire est en téflon, tandis que les moules employés pour les deux autres pièces sont en silicone. La densité relative mesurée de ces pièces est de $96,8 \pm 0,4\%$. Des exemples de prototypes de pièces ainsi élaborées sont présentés à la Figure III-41.

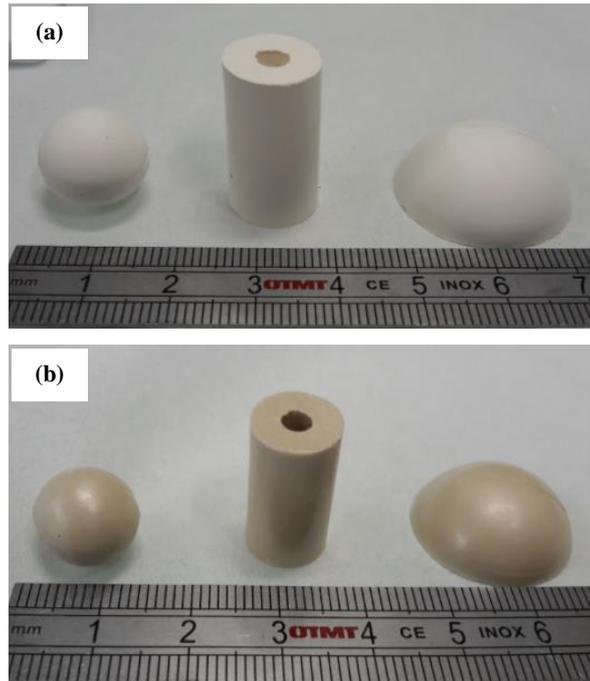


Figure III-41 : Pièces céramiques de forme complexe de CeO_2 « Opaline » élaborées par coulage-gélification (F2), après déliantage à $650^\circ C$ pendant 1h (a) et après frittage à $1500^\circ C$ pendant 1h (b) sous air.

IV. Conclusion

Ce chapitre a mis en lumière les paramètres du procédé de coulage-gélification à optimiser et à utiliser par la suite lors de la transposition à un milieu nucléaire. Dans un premier temps, des suspensions chargées de poudre de CeO_2 commerciale peuvent être élaborées en déterminant la quantité optimale de dispersant. Trois ont été étudiés et le choix s'est focalisé sur les dispersants de type polyacrylate à hauteur de 0,50% en masse par rapport à la poudre. Cette proportion a permis d'obtenir des suspensions stables d'après les analyses de potentiel zêta menées par acoustophorométrie. Ensuite, le phénomène de gélification des suspensions a pu être suivi par des analyses rhéologiques pour des formulations à base de MAM/MBAM (F1) ou d'une résine époxyde (EGDGE, F2). Dans les deux, cas les cinétiques de gélification sont accélérées par les augmentations respectives de la température et du taux de charge. Au final ces premiers résultats ont permis de déterminer des paramètres adaptés à la mise en œuvre du procédé de coulage-gélification et seront transposés par la suite dans le chapitre IV. Les pièces crues ont ensuite été déliantées par un traitement thermique adapté, ce qui a permis d'éliminer toutes les espèces organiques. L'étude de la dernière étape de frittage a montré des résultats similaires aux résultats présentés dans le Chapitre II pour un procédé de mise en forme par pressage uniaxial ce qui peut s'expliquer par la morphologie particulièrement isotrope de la poudre de CeO_2 commerciale.

Au final, ce chapitre III a permis d'élaborer des pastilles de forme annulaire répondant au cahier des charges initial. Le chapitre IV visera à transposer ce procédé à une poudre d'oxyde mixte $(U,Ce)O_2$ synthétisée par coprécipitation oxalique.



Chapitre IV. Elaboration de céramiques annulaires à base d'uranium et de cérium par coulage- gélification



I. Cahier des charges de fabrication de combustibles Gen(IV)

Ce cahier des charges est fondé sur un retour d'expérience (REX) français sur la fabrication des combustibles RNR type Phénix et Superphénix (SPX). Les spécifications retenues s'appuient sur les données du cœur du réacteur new-ASTRID qui est actuellement en phase de conception. Elles sont donc susceptibles d'évoluer à l'avenir. Pour rappel, le combustible envisagé au stade actuel des connaissances, est un oxyde mixte d'uranium et de plutonium légèrement sous-stœchiométrique en oxygène ($U_yPu_{1-y}O_{2-x}$) comme dans le cas des REP.

D'un point de vue du design, les pastilles envisagées ont une forme annulaire avec un trou central de dimension donnée. Le diamètre du combustible est pour le moment fixé à 8,5 mm (au lieu de 5,4 mm pour Phénix et de 7,1 mm pour Superphénix) avec une tolérance identique de +/- 90 μm [22]. L'augmentation du diamètre des pastilles s'accompagne d'une augmentation du diamètre du trou central (2,2 mm), légèrement supérieur aux pastilles SPX (1,8 mm). Il n'y a pas de spécifications quant à la hauteur de ces pastilles annulaires, dont la valeur envisagée est comprise entre 10 et 12 mm. Toutefois, la présente étude s'est orientée vers des pastilles ayant une épaisseur deux fois plus élevée afin de diminuer le nombre de pastilles à empiler dans les crayons.

La teneur atomique en Pu envisagée pour le combustible new-ASTRID, fixée à une valeur moyenne de 31%, constitue une première spécificité et est supérieure aux teneurs passées (5-10%). La microstructure cible est une microstructure homogène en répartition du Pu à l'échelle de la dizaine de microns. La spécification relative à la densité finale après frittage est identique, à savoir une densité relative supérieure à 92%, avec une valeur visée de 95%. Le rapport O/M doit être compris entre 1,94 et 2,00 traduisant un combustible déficient en oxygène. Concernant les teneurs en impuretés (provenant des poudres et du procédé), les spécifications sont identiques à celles des combustibles RNR.

Dans le cadre du multirecyclage du plutonium dans des réacteurs de génération IV, l'isotopie du PuO_2 sera plus dégradée que par le passé avec la présence de nombreux isotopes beaucoup plus irradiants (^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu , ^{241}Pu , ^{242}Pu). Ceci conduit donc à examiner avec beaucoup d'intérêt les phénomènes de radiolyse pouvant impacter les composés organiques et à les prendre en considération *in fine*, sur le dimensionnement des équipements (notamment au niveau de la thermique) et sur la dosimétrie (réglementation de plus en plus renforcée). C'est pourquoi il est nécessaire de développer un procédé de fabrication des combustibles qui limiterait la dissémination de la matière. Ainsi, les étapes de granulation mécanique, de rectification sur meuleuses seront à éviter dans les nouveaux procédés de fabrication du combustible.

L'objectif est donc de développer un procédé permettant de maîtriser la géométrie du fritté (« *netshape* »), c'est-à-dire en respectant les spécifications et surtout les tolérances. Ainsi des procédés de mise en forme en rupture technologique par rapport au procédé traditionnel de pressage uniaxial sont actuellement à l'étude au CEA au travers de nombreux thèses et projets [189].

II. Etude de la radiolyse de solutions organiques, suspensions céramiques et gels issus de la formulation 1

Cette étude a pour but d'observer l'influence des rayonnements émis par les radionucléides présents dans la poudre sur le procédé de mise en forme par coulage-gélification. Dans ces conditions, il s'agit aussi de statuer quant aux risques liés à un arrêt de la chaîne de production de combustibles nucléaires. Il est donc nécessaire de vérifier si la réaction de polymérisation s'effectue et si la gélification est possible sous rayonnement. Trois campagnes de manipulations ont été menées durant ces trois années de thèse :

- l'irradiation interne sur l'installation Atalante en boîte à gants : essais de gélification de suspensions en présence de poudre à base de ^{238}Pu qui est un fort émetteur de rayonnements α ;
- l'irradiation externe dans un cyclotron à Orléans au laboratoire **CEMHTI** (Conditions Extrêmes et Matériaux Haute Température et Irradiation) : faisceau incident de particules α sur des solutions F1 et des suspensions de CeO_2 « Opaline » en présence de F1 ;
- l'irradiation externe dans un autre cyclotron situé à Nantes au laboratoire **ARRONAX** (Accélérateur pour la Recherche en Radiochimie et Oncologie à Nantes Atlantique) : faisceau incident de particules α sur des solutions et des gels F1 ainsi que sur des suspensions et des gels de CeO_2 « Opaline » en présence de F1.

II.1. Préambule sur la radiolyse et principe des manipulations

Le phénomène de radiolyse est largement étudié dans le milieu nucléaire afin de définir l'effet des rayonnements sur l'eau des réacteurs, sur les molécules employées lors du retraitement du combustible irradié ainsi que sur les additifs organiques utilisés lors des étapes de fabrication du nouveau combustible. Les radionucléides peuvent émettre plusieurs types de rayonnements en fonction de leur nature et de leur réaction de désintégration. Un rayonnement (*i.e.* une émission d'énergie ou un faisceau de particules) est dit ionisant lorsque l'énergie est suffisante pour transformer les atomes qu'il traverse en ions. La matière instable va ensuite chercher à se stabiliser en émettant différents rayonnements :

- Emission de protons et de neutrons : rayonnement α qui correspond à un noyau d'hélium, peu pénétrant (quelques centimètres d'air, quelques dizaines de micromètres dans l'eau ou une feuille de papier l'arrête) ;
- Emission d'un électron (ou d'un positon) : rayonnement β , beaucoup plus léger mais plus pénétrant qu'une particule α (quelques mètres d'air ou une plaque d'aluminium de quelques millimètres le stoppe) ;

- Emission d'un photon : rayonnement γ qui constitue la désexcitation du noyau (libération d'un surplus d'énergie), très pénétrant (environ un mètre de plomb ou de béton pour l'atténuer et le stopper).

Le dépôt d'énergie dans le milieu lors de l'irradiation est quantifié en termes de *dose* ou de *débit de dose*. La dose est la quantité d'énergie déposée dans un volume élémentaire par unité de masse et est exprimée en *Gray* ($1 \text{ Gy} = 1 \text{ J/kg}$). Le débit de dose correspond à la dose absorbée par unité de temps et est exprimé en *Gray par seconde* (*Gy/s*). La perte d'énergie d'une particule chargée consiste en une succession de phénomènes d'ionisation/excitation des atomes du milieu. Cette grandeur est quantifiée par le *transfert d'énergie linéique* (*TEL*) qui traduit la quantité d'énergie dissipée par unité de longueur.

Un cyclotron est constitué d'un électro-aimant à pôles circulaires dans l'entrefer duquel se loge une chambre d'accélération maintenue sous vide. A l'intérieur de cette chambre sont disposées au minimum deux électrodes appelées « *Dees* ». Les ions d'hélium sont produits au centre du dispositif au moyen d'une source constituée d'un gaz sous l'action d'un fort potentiel. Seuls des ions positifs sont produits au moyen de ce dispositif. Les particules créées sont accélérées par la différence de potentiel imposée dans la chambre accélératrice entre les deux *Dees*. A l'intérieur du *Dee*, la particule est soumise à un champ magnétique lui conférant une trajectoire circulaire. A la sortie du *Dee*, la particule est à nouveau accélérée sous l'effet du champ électrique. Elle pénètre ensuite dans le second *Dee* où la trajectoire est à nouveau déviée sous l'effet du champ magnétique. La succession des passages dans le champ électrique et le champ magnétique impose au final une trajectoire en spirale [190].

Les cyclotrons du CEMHTI (Figure IV-1(a)) et d'ARRONAX (Figure IV-1(b)) ont été conçus pour délivrer diverses particules chargées et lourdes. Seuls les atomes d'hélium $^4\text{He}^{2+}$ (particule α) ont été utilisés dans cette étude. Les énergies disponibles diffèrent en fonction de l'installation, le Tableau IV-1 décrit les caractéristiques des faisceaux de particules mesurées lors d'anciennes campagnes [190]. Avant de débiter l'irradiation des échantillons, il convient de calibrer le faisceau en mesurant et en ajustant si besoin l'intensité sur cible en sortie de faisceau afin de maintenir un débit de dose constant entre les campagnes d'irradiation. Les échantillons liquides à irradier sont placés dans une cellule en *PEEK* « *PolyEtherEtherKetone* » (Figure IV-1(c)), qui est un polymère résistant aux attaques chimiques et aux rayonnements. Cette cellule dispose d'une fenêtre en verre borosilicaté de $145 \pm 15 \mu\text{m}$ d'épaisseur et de 20 mm de diamètre maintenue par deux pistons en Viton® (caoutchouc fluoré). Elle contient 20 mL d'une solution agitée sous 21 mL d'air en légère surpression. Un dispositif en verre est installé au-dessus de la cellule pour permettre l'étanchéité de la cellule et la mesure ultérieure des gaz émis.

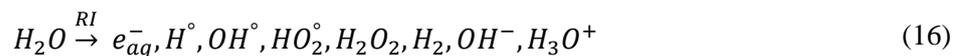


Figure IV-1 : Ligne des cyclotrons du CEMHTI (a) et d'ARRONAX (b), cellule de radiolyse en PEEK (c).

Cyclotron	Energie initiale (MeV)	Energie à l'entrée de la solution (MeV)	TEL moyen (keV/ μm)
CEMHTI	28	$9,4 \pm 1,3$	95 ± 9
ARRONAX	68	$60,7 \pm 0,3$	$23,3 \pm 0,3$

Tableau IV-1 : Caractéristiques des faisceaux utilisés lors de cette étude [190].

L'énergie à l'entrée de la solution est plus faible que l'énergie initiale dans les deux cas car le faisceau traverse une série de matériels avant d'atteindre la cible (dégradation partielle du faisceau). Après calibration du faisceau, la cellule contenant l'échantillon avec un barreau aimanté est placée sur un agitateur magnétique en sortie de faisceau pour assurer l'agitation. Un tir de particules α de dose définie par la durée de l'irradiation est effectué. L'échantillon est ensuite retiré après diminution de l'activité pour mener l'analyse des gaz et observer les éventuels changements macroscopiques. Le milieu étudié est majoritairement constitué d'eau dans le cas d'irradiations de solutions F1. Il faudra donc tenir compte des mécanismes de radiolyse de l'eau qui ont été largement étudiés et décrits dans la littérature [191], [192]. Le bilan de ce phénomène est décrit par l'équation suivante, où RI symbolise le rayonnement ionisant :



Deux types d'espèces sont générés en fonction du transfert d'énergie linéique (TEL) :

- Les espèces radicalaires (faible TEL) : e_{aq}^- , H° , HO_2° qui auront une durée de vie très courte dans la solution ;
- Les espèces moléculaires (TEL élevé) : H_2O_2 , H_2 , H_3O^+ .

Ainsi, ces espèces vont venir interagir avec les espèces organiques présentes en solution et notamment avec les agents monomères étudiés (MAM/MBAM).

II.2. Essais d'irradiation et analyses des gaz émis

II.2.1. Irradiation interne

Ces essais ont été réalisés en boîte à gants au laboratoire L18 de l'installation Atalante (CEA Marcoule). L'objectif était de vérifier qu'une suspension à base de solvant F1 (MAM/MBAM), de dispersant (Darvan 821A) et d'une petite quantité de poudre de PuO_2 (100 mg) pouvait gélifier après ajout du couple initiateur/catalyseur (APS-TEMED). La dose déposée dans le milieu, issue du rayonnement émis par la poudre est estimée à 5,2 MeV. Un mélange a donc été réalisé dans un bécher de radiolyse de 5 mL. Lors de l'arrêt de l'agitation, la poudre de PuO_2 sédimente rapidement au fond du bécher de radiolyse comme illustré sur les photos de la Figure IV-2. La suspension n'est donc pas stable, ce qui peut s'expliquer par la granulométrie très grossière de la poudre de PuO_2 et par sa masse volumique très élevée ($11,5 \text{ g.cm}^{-3}$).

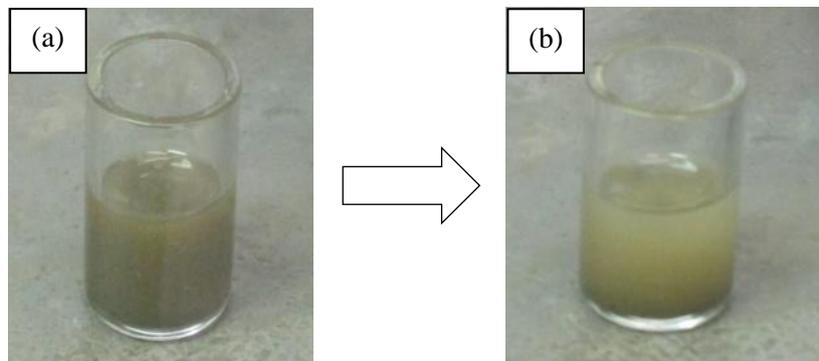


Figure IV-2 : Bécher de radiolyse contenant la suspension de ^{238}Pu avec la solution F1 (20%mass) avec agitation (a) et sans agitation (b).

Après ajout des espèces APS-TEMED, le bécher a été placé dans une cellule de radiolyse (Figure IV-3(a)). La gélification du système semblait avoir eu lieu en 15 minutes et semblait relativement homogène.

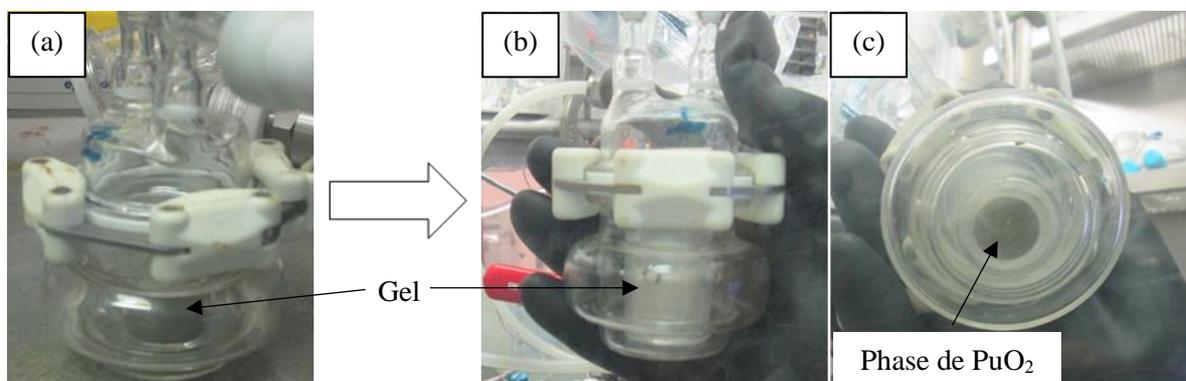


Figure IV-3 : Suspension de PuO_2 (F1) gélifiée dans la cellule après 15 min (a) et après une nuit (b) et (c).

Toutefois, le gel est devenu totalement blanc le lendemain avec la présence de la poudre de PuO_2 au fond du bécher de radiolyse (sédimentation) comme le montre les photos de la Figure IV-3(b) et de la Figure IV-3(c). Cependant, cet essai a permis de vérifier que la poudre de PuO_2 ne semblait pas inhiber les réactions de polymérisation et donc le processus de gélification.

II.2.2. Irradiation externe

Deux campagnes d'irradiation externe ont ensuite été effectuées sur les deux cyclotrons. Au CEMHTI, tous les essais se sont focalisés sur des solutions ou suspensions et non sur les gels déjà formés. Trois différents systèmes ont été étudiés :

- Système 1 : Solutions F1 (20%mass) sans poudre ;
- Système 2 : Suspensions F1 (20%mass) contenant 10% en volume de CeO_2 « Opaline » ;
- Système 3 : Suspensions F1 (20%mass) avec différents taux de charge de CeO_2 « Opaline ».

Cinq essais pour le système 1 ont été réalisés à des temps d'irradiation différents correspondant à des doses déposées différentes. Le débit de dose est de $1636 \text{ J}/(\text{L}\cdot\text{min})$ et les temps appliqués varient de 1 à 30 minutes. Plus le temps d'irradiation est élevé, plus la formation d'une couche en surface de la fenêtre de verre est observée. Cette couche correspond à la formation locale du gel F1. Cependant aucune gélification en volume n'est observée. La Figure IV-4 montre l'exemple de cette couche formée pour un temps d'irradiation de 30 minutes. Pour rappel, l'énergie incidente dans la solution est de 9,4 MeV et le TEL est de $95 \text{ keV}/\mu\text{m}$. Ainsi, le faisceau va déposer une grande quantité d'énergie de manière très localisée sur une longueur de $100 \mu\text{m}$ entraînant probablement la formation d'espèces radicalaires (H° et OH° majoritairement). Ces radicaux vont ainsi pouvoir réagir avec les monomères présents en solution dans un volume très localisé autour de cette fenêtre où le faisceau est le plus énergétique. Ceci va ainsi permettre d'initier les réactions de polymérisation. Néanmoins, la concentration des radicaux n'est probablement pas suffisante dans tout le volume de solution pour permettre de la gélifier entièrement.



Figure IV-4 : Irradiation d'une solution F1 (20%mass) sans poudre et sans APS-TEMED pendant 30 min ($1636 \text{ J}/(\text{L}\cdot\text{min})$).

Quatre essais ont ensuite été menés sur le système 2 (suspensions de CeO_2 « Opaline » à 10% en volume) à des temps similaires variant de 1 à 10 minutes et un débit de dose identique. Des phénomènes similaires ont ainsi été observés avec un début de gélification de la suspension de manière très localisée sur la surface du verre à partir de 5 min d'irradiation (Figure IV-5(a)). La quantité de gel est plus importante dans le cas d'une irradiation de 10 min (Figure IV-5(b) et (c)).

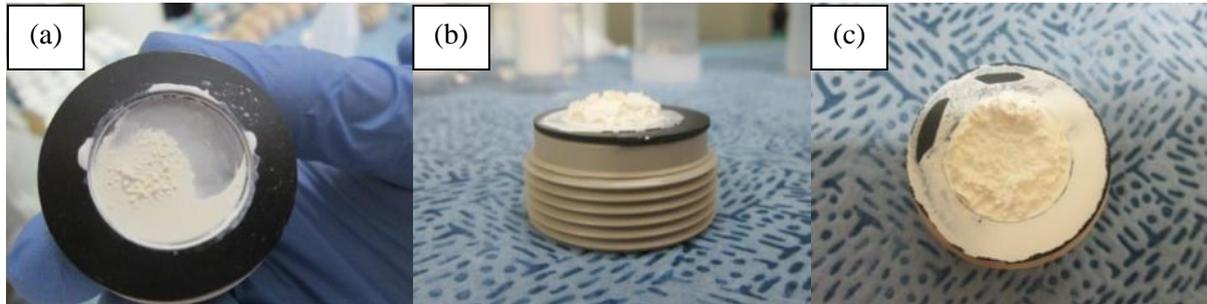


Figure IV-5 : Irradiation d'une suspension de CeO_2 « Opaline » (10% en volume) avec F1 (20%mass) sans APS-TEMED pendant 5 min (a) et pendant 10 min (b) et (c) (1636 J/(L.min)).

Enfin, cinq essais ont été menés dans le cas du système 3 où des suspensions de CeO_2 à différentes fractions volumiques de poudre (1 à 30% en volume) ont été irradiées pendant 10 minutes sans APS-TEMED. L'idée était d'observer l'influence de la quantité de matière sèche sur la gélification. Dans chacun des cas, il se produit un phénomène identique à celui identifié pour le système 2. Un exemple d'observation est porté sur la Figure IV-6 pour un taux de charge de 30% en volume. Il y a la formation d'une couche de gel à la surface du verre borosilicaté mais la suspension reste néanmoins liquide dans la cellule de radiolyse.



Figure IV-6 : Irradiation d'une suspension de CeO_2 « Opaline » (30% en volume) avec F1 (20%mass) sans APS-TEMED pendant 10 min (1636 J/(L.min)).

Au cyclotron d'ARRONAX, les essais se sont focalisés sur des solutions et des gels seuls puis sur des suspensions et des gels avec de la poudre CeO_2 « Opaline ». Les gels ont été élaborés au préalable dans les cellules de radiolyse après ajout des espèces APS-TEMED. Quatre différents systèmes ont été étudiés :

- Système 1 : Solutions F1 (20%mass) sans poudre ;
- Système 2 : Suspensions F1 (20%mass) contenant 10% en volume de CeO₂ « Opaline » ;
- Système 3 : Gels F1 (20%mass) sans poudre ;
- Système 4 : Gels F1 (20%mass) contenant 10% en volume de CeO₂ « Opaline ».

Quatre essais pour le système 1 ont été réalisés à des temps d'irradiation différents correspondant à des doses déposées différentes dont un essai à une intensité du rayonnement incident sept fois plus élevée. Le débit de dose est de 899 J/(L.min) pour les trois premiers essais (5, 10 et 20 minutes) et de 3991 J/(L.min) pour le dernier (20 minutes). Pour rappel, l'énergie incidente dans la solution est de 60,7 MeV et le TEL est de 23,3 keV/μm. Ainsi, le faisceau va déposer une quantité d'énergie quatre fois inférieure sur une distance beaucoup plus élevée (environ 2,6 mm) par rapport au faisceau du CEMHTI. Aucune gélification sur l'ensemble de la solution n'est observée pour chacun des échantillons malgré les doses déposées. Il y a cependant un très léger dépôt de gel à la surface de la fenêtre.

Des essais identiques ont été menés sur le système 2 (suspensions de CeO₂ « Opaline » à 10% en volume). Aucune gélification n'est observée après une irradiation de 5 minutes. A l'inverse, pour des temps d'irradiation de 10 et 20 minutes, il se produit une gélification totale de la suspension accompagné de la formation d'un cru de CeO₂ « Opaline » sans ajout du couple initiateur/catalyseur (Figure IV-7). Un phénomène similaire a été observé pour le dernier essai d'irradiation de 20 minutes avec un débit de dose de 3991 J/(L.min).

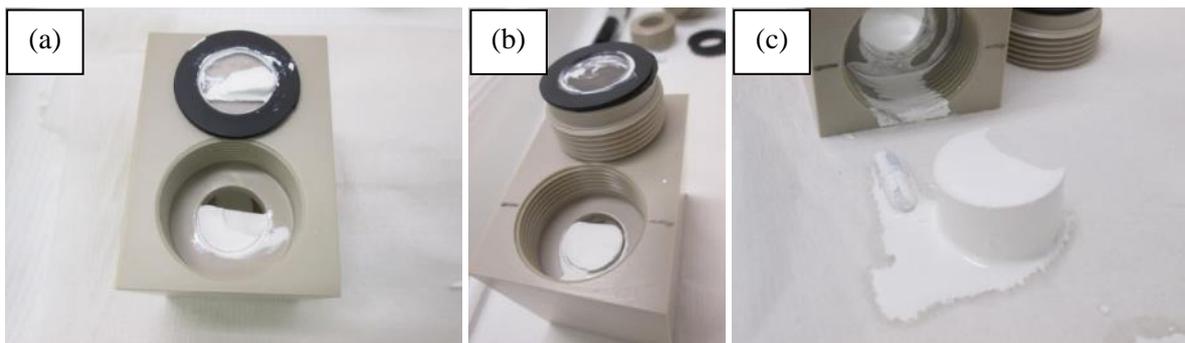


Figure IV-7 : Irradiation d'une suspension de CeO₂ « Opaline » (10% en volume) avec F1 (20%mass) sans APS-TEMED pendant 10 min (a) et pendant 20 min (b) et (c) (899 J/(L.min)).

Pour finir, contrairement aux essais menés à Orléans, il a été possible d'irradier directement les gels avec ou sans poudre déjà formés. Deux essais ont été menés sur les gels seuls à deux débits de dose différents et un essai sur le gel en présence de poudre avec le débit de dose de 899 J/(L.min) pendant 20 minutes. Un faible impact du rayonnement est observé dans les deux cas avec ce plus faible débit de

dose comme schématisé sur la Figure IV-8(a) pour le gel seul et sur la Figure IV-8(b) pour le gel contenant 10% en volume de poudre de CeO_2 « Opaline ». Cependant, le gel irradié à plus haute énergie a été largement dégradé sur la zone du faisceau (Figure IV-8(c)).

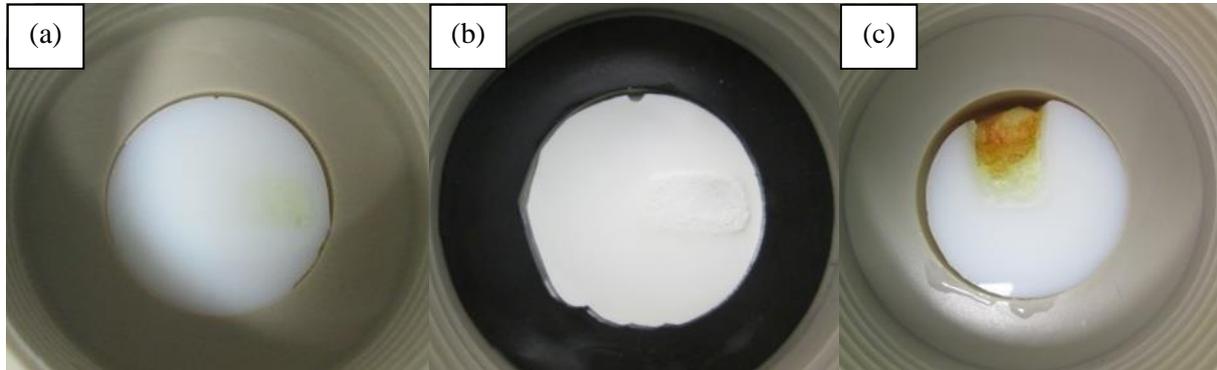


Figure IV-8 : Irradiation d'un gel FI (20%*mass*) à 899 J/(L.min)) (a) et à 3991 J/(L.min)) (c), d'un gel FI (20%*mass*) contenant 10% en volume de CeO_2 « Opaline » à 899 J/(L.min)) (b) pendant 20 min.

Il ressort de ces résultats que dans le cas de l'irradiation interne par le ^{238}Pu , un rayonnement de type α n'inhiberait pas la gélification. Bien au contraire, dans le cadre d'irradiations externes, il permettrait de créer des radicaux et de favoriser les réactions de polymérisation en chaîne localement (irradiation au CEMHTI) ou sur l'ensemble du volume de solution (irradiation externe à ARRONAX). Par ailleurs, il apparaît que la présence de particules céramiques dans la solution jouerait un rôle cinétique sur la polymérisation sous rayonnement α .

III. Adaptation du procédé de coulage-gélification aux poudres nucléaires de synthèse

III.1. Etudes préliminaires sur la poudre de CeO_2 synthétisée par précipitation oxalique

III.1.1. Modifications des caractéristiques de la poudre

Dans le Chapitre II, le procédé de synthèse de la poudre de CeO_2 ex-oxalate a été décrit. Les poudres obtenues pour différentes températures de calcination ont été caractérisées. Sur la base de ces résultats, il a été montré qu'un traitement de calcination à 800°C (après conversion à 400°C ou 550°C) était nécessaire d'une part, pour diminuer la surface spécifique (5,6 m²/g) et, d'autre part, pour éliminer la majorité des espèces carbonées (Tableau II-1). Cependant, la morphologie de la poudre initiale, composée de baguettes micrométriques de particules submicrométriques voire nanométriques, ne permet pas d'élaborer des suspensions ayant un taux de charge supérieur à 30%. C'est pourquoi trois

équipements (*i.e.* tricylindre, Turbula® et agitateur à rouleaux (rollerbank)) ont été utilisés pour tenter de désagglomérer la poudre calcinée à 800°C, voire de réduire la taille des agglomérats encore présents (Figure IV-9) :

La technique du tricylindre repose sur le principe du passage de la suspension céramique entre trois cylindres qui tournent à des vitesses différentes. Ce phénomène exerce à la fois une forte pression permettant une excellente désagglomération des agglomérats et un taux de cisaillement très important entraînant une dispersion de la poudre dans la matrice. La suspension est ensuite récupérée par un couteau. Le mélangeur Turbula® consiste à soumettre la suspension à un mouvement continu tridimensionnel dans des directions opposées. Ce procédé a l'avantage de proposer un mélange sans risques de dissémination de matière. Enfin, l'agitateur à rouleaux est une technique de mélange en continu moins énergétique que le Turbula®. La suspension est placée sur des rouleaux où se produisent des mouvements de rotation et de bascule. Ce procédé a également l'avantage de proposer un mélange sans risques de dissémination de matière.

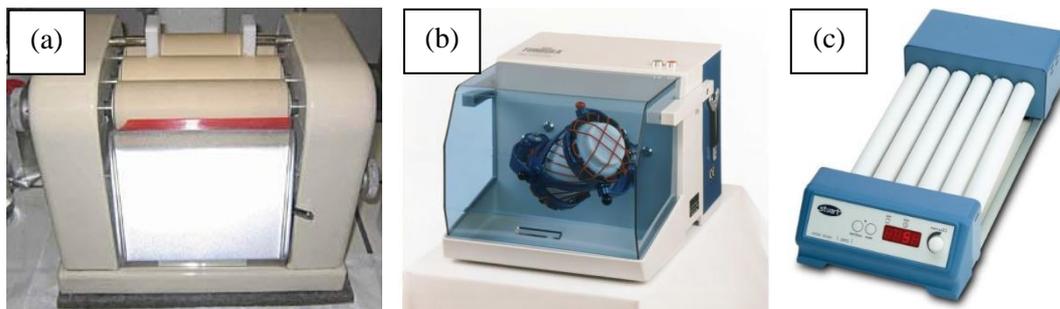


Figure IV-9 : Schéma des trois outils de désagglomération, le tricylindre (a), le Turbula® (b) et l'agitateur à rouleaux (c).

Les essais au tricylindre n'ont pas été concluants et ne pourraient pas être transposés à un milieu nucléaire à cause du fort risque de dissémination et des problèmes liés au nettoyage des cylindres. Dans ces conditions, cette étude s'est focalisée sur l'utilisation du Turbula® et de l'agitateur à rouleaux. Dans le cas du Turbula®, une suspension aqueuse chargée à 20% en volume de CeO₂ ex-oxalate en présence de 0,50% mass de Synthron B03 et de billes en zircone yttrée (ZrO₂-Y₂O₃) de 2 mm de diamètre a été élaborée, placée dans un flacon et disposée dans le Turbula®. Plusieurs prélèvements de la suspension ont été effectués pour des temps d'agitation compris entre 1 et 330 minutes. La suspension a ensuite été diluée dans l'eau distillée puis analysée par granulométrie laser. Un échantillon de cette même suspension a été séché afin de collecter la poudre pour l'analyser par microscopie électronique à balayage (Figure IV-10). Il est important de préciser que la poudre initiale (Figure II-12) possède une répartition granulométrique monomodale. Cette distribution est largement modifiée après seulement 1 minute d'agitation en Turbula®. En effet, cette distribution granulométrique est devenue bimodale. On peut relever aussi que la proportion de particules à « faible diamètre » augmente au détriment des agglomérats à « fort diamètre » avec le temps d'agitation. En particulier, le diamètre moyen de la poudre

va peu à peu diminuer jusqu'à être inférieur au micromètre après seulement 5h30 de traitement au Turbula®. Les images MEB-FEG montrent l'impact de ce genre de traitement sur la morphologie finale des poudres. En effet, les baguettes initiales, majoritairement fragmentées, donnent accès à la fois à des particules de l'ordre de 100 nm et à des agglomérats d'une taille équivalente au micromètre.

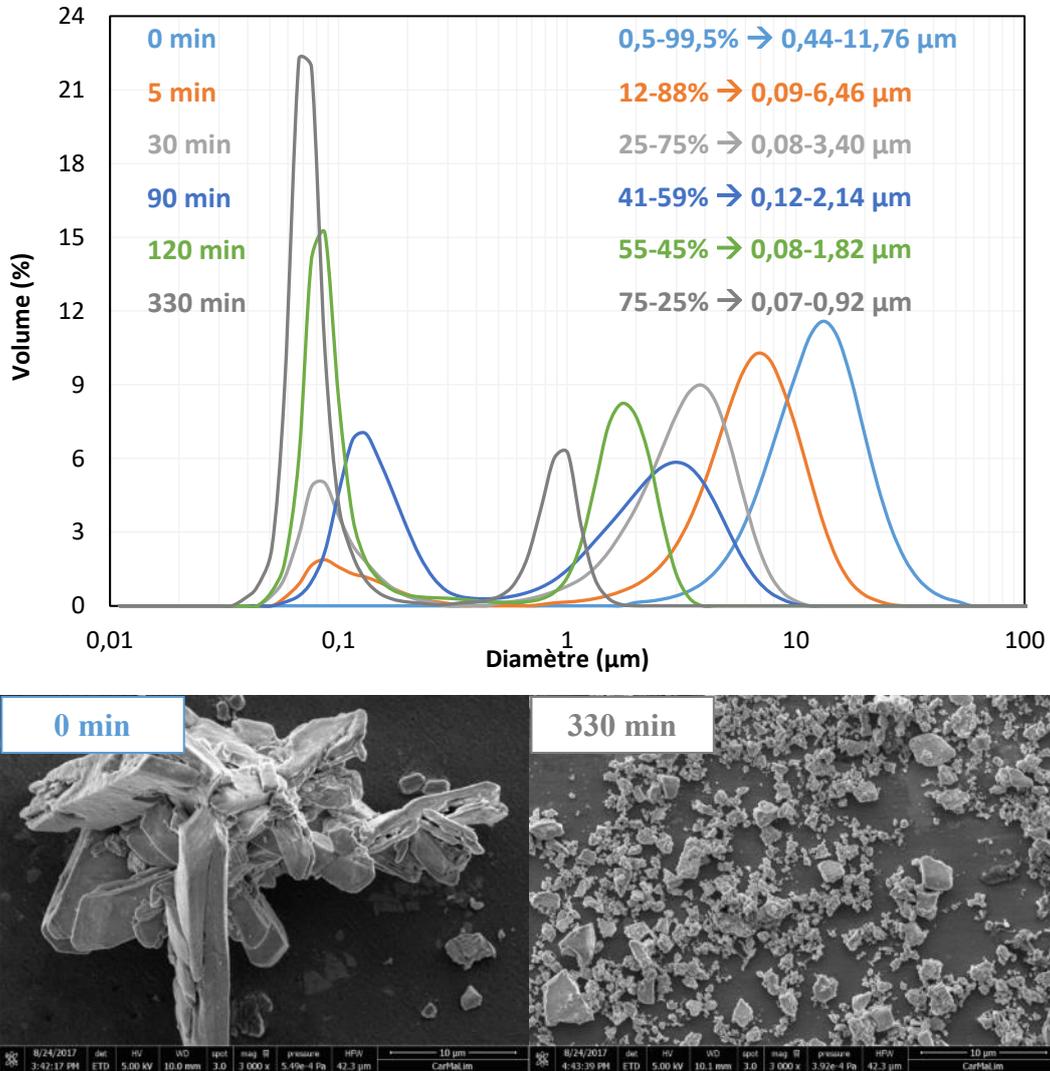


Figure IV-10 : Suivi granulométrique d'une suspension aqueuse de CeO_2 ex-oxalate (20% en volume) calcinée à 800°C placée dans un Turbula® en présence de billes de 2 mm de diamètre et clichés MEB-FEG de la poudre avant et après désagglomération.

Malheureusement, le Turbula® n'était pas disponible en boîte à gants « nucléarisée » au CEA Marcoule lorsque des essais de transposition à une poudre d'oxydes mixtes devaient être menés. Dans ces conditions, il a été nécessaire de s'orienter vers l'utilisation de l'agitateur à rouleaux, dispositif de désagglomération accessible en cellule « nucléarisée ». Néanmoins, ce traitement de désagglomération reste moins énergétique et nécessite donc des temps de traitement plus longs que le Turbula®. Dans ce contexte, une suspension chargée à 30% en volume de CeO_2 ex-oxalate calcinée à 800°C est mélangée

avec 0,50% mass de Synthron B03 et des billes en zircone yttrée de plusieurs diamètres pendant une nuit ($m_{\text{billes}}/m_{\text{poudre}} = 4$). Après traitement, un prélèvement de la suspension est réalisé et analysé par granulométrie laser et par microscopie électronique à balayage. Les résultats de la Figure IV-11 montrent bien que cette méthode de désagglomération est moins efficace que le Turbula®. En effet, il est possible de noter à partir de ces deux courbes qu'un traitement de 30 minutes d'agitation au Turbula® peut être associé à une nuit d'agitation sur agitateur à rouleaux. Ces résultats ont été exploités par la suite pour adapter le procédé de mise en forme par coulage gélification à des poudres CeO_2 ex-oxalate.

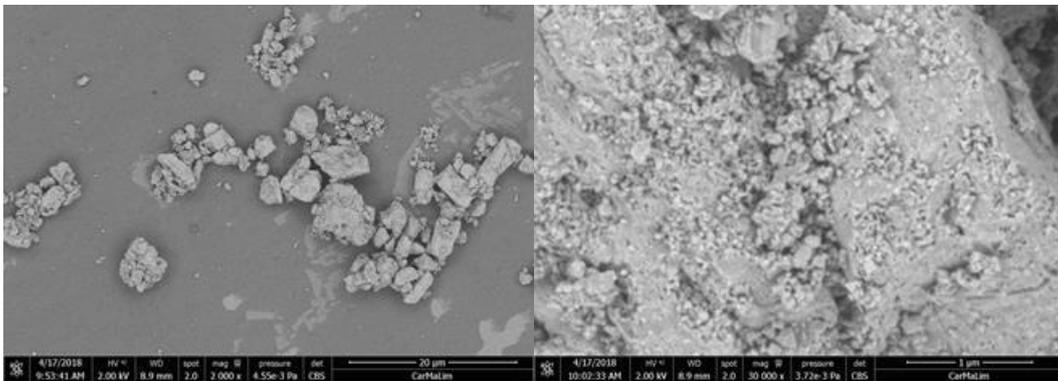
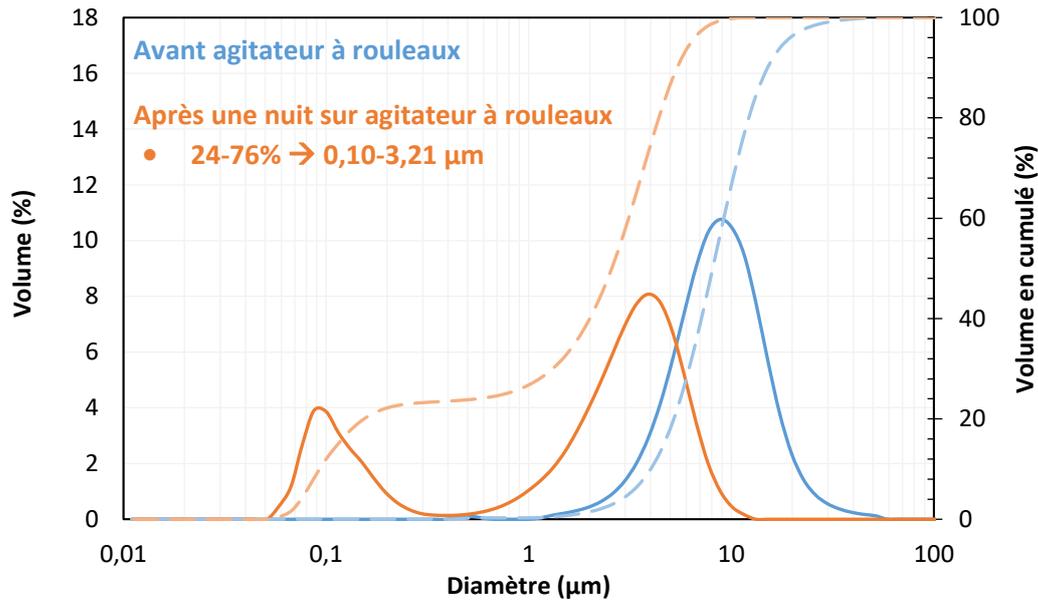


Figure IV-11 : Evolution granulométrique et morphologique d'une suspension aqueuse de CeO_2 ex-oxalate calcinée à 800°C (20% en volume) placée sur agitateur à rouleaux pendant **une nuit** et clichés MEB-FEG de la poudre avant et après désagglomération.

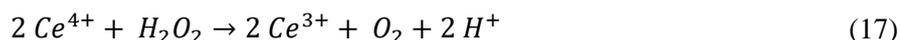
III.1.2. Modifications du procédé de mise en forme

Le procédé de mise en forme par coulage-gélification, détaillé dans le Chapitre III a dû être adapté à la morphologie de la poudre de CeO_2 ex-oxalate. En effet, il a été impossible de charger la suspension en matière sèche au-delà de 30% en volume par un simple mélange de chaque constituant

comme dans le cas de la poudre de CeO₂ « Opaline ». Afin d'augmenter le taux de charge, l'agitateur à rouleaux a été utilisé pour désagglomérer cette poudre (Figure IV-11).

Plusieurs suspensions adoptant la formulation 1 (MAM/MBAM), contenant le dispersant Synthron B03 (0,50% mass par rapport à la poudre), des billes de zircone yttrée de différents diamètres (2 mm, 5 mm et 10 mm) et présentant des fractions volumiques croissantes en poudre de CeO₂ ex-oxalate (30, 33, 36 et 44%) ont été élaborées. Ces suspensions ont été mises sous agitation sur un agitateur à rouleaux (60 tours/min). Les suspensions deviennent toutes fluides après une nuit de désagglomération. Au-delà de 44% en volume de poudre céramique, la suspension ne se fluidifie plus quelle que soit la durée de l'agitation. Cette méthode de désagglomération s'est donc avérée efficace pour des fractions volumiques inférieures ou égales à 44%.

En accord avec les normes REACH, il a été nécessaire de remplacer le système initiateur/catalyseur (APS-TEMED) de la formulation 1 par des réactifs plus respectueux de l'environnement, non CMR (Cancérogène-Mutagène-Reprotoxique). Tout initiateur pouvant créer un radical peut potentiellement être utilisé dans le cadre d'une polymérisation en chaîne dite radicalaire [193]. Les peroxydes sont des molécules de choix mais leur caractère explosif limite leur emploi. Après une analyse de la bibliographie et des fiches sécurité, le couple acide ascorbique/eau oxygénée est apparu comme un couple initiateur/catalyseur d'intérêt. En effet, des tests préliminaires ont montré que l'ajout seul d'eau oxygénée dans la formulation 1 ne permettait pas de gélifier la solution initiale pour une température inférieure à 70°C (faible rendement de décomposition en deçà). Par ailleurs, lorsque le peroxyde d'hydrogène rentre en contact avec du dioxyde de cérium, il se produit une réaction d'oxydo-réduction de manière instantanée [194]. En effet, l'eau oxygénée réduit le cérium qui passe du degré d'oxydation +IV à +III selon l'équation suivante :



Cette réaction entraîne donc un dégagement gazeux de dioxygène au sein de la suspension et l'apparition d'une couleur jaunâtre caractéristique du Ce³⁺. Afin d'éviter ce phénomène de dégazage, il est apparu nécessaire d'amorcer la gélification avant cette réaction d'oxydo-réduction. Des travaux ont montré que le mélange d'une solution à base d'acide ascorbique (AA) et d'eau oxygénée (H₂O₂) permettait de créer un radical hydroxyle « HO° » et un radical ascorbate « Asc° » à température ambiante [195], [196]. Le mécanisme réactionnel associé est schématisé sur la Figure IV-12.

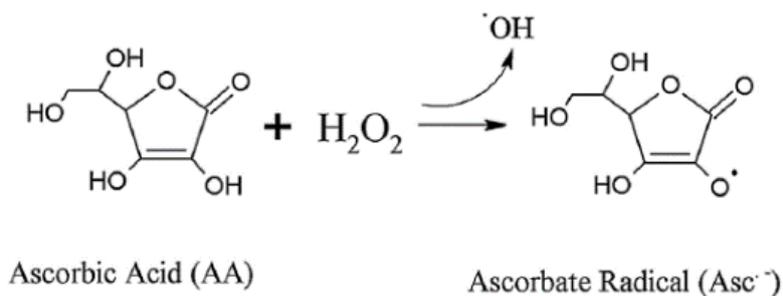


Figure IV-12 : Réaction entre l'acide ascorbique (AA) et le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂).

Dans le cas d'un excès d'eau oxygénée, le radical ascorbate peut réagir avec ce surplus en libérant à nouveau un radical hydroxyle et finit par se transformer en acide dehydroascorbique après plusieurs heures. Il est à noter que l'acide ascorbique peut également réagir avec la cérine par complexation [197], [198]. Un travail d'optimisation des quantités respectives en acide ascorbique et eau oxygénée a été mené afin de limiter l'intervention de ces réactions parasites. Plusieurs essais ont été effectués ($0,1 < n_{H_2O_2}/n_{AA} < 1,2$) avec la suspension de CeO_2 ex-oxalate. Un minimum de réactivité (faible réaction redox) a été atteint et a finalement permis d'obtenir un gel après deux heures environ à température ambiante. Cette nouvelle formulation initiateur/catalyseur est élaborée grâce au protocole suivant qui s'appuie aussi sur les travaux référencés dans la littérature [196] :

- Dissolution de 176 mg d'AA dans 800 μ L d'eau ($n_{AA} = 9,993 \times 10^{-4}$ mol) ;
- Ajout de 110 μ L d' H_2O_2 à 30% dans la solution ci-dessus ($n_{H_2O_2} = 1,077 \times 10^{-3}$ mol) ;
- Temps de maintien à température ambiante : 15 min ;
- Ajout de 30 μ L de cette solution dans 4 g de solution F1 et mettre à l'étuve à 30°C.

Cette solution possède un léger excès de peroxyde d'hydrogène (ratio molaire $H_2O_2/AA = 1,078$). Le processus de gélification à température ambiante étant trop lent, il a été choisi de le catalyser en effectuant un traitement de la suspension en étuve à 30°C pendant une nuit. L'ensemble du procédé de mise en forme par coulage-gélification adapté à la poudre de CeO_2 élaborée par précipitation oxalique est résumé à la Figure IV-13.

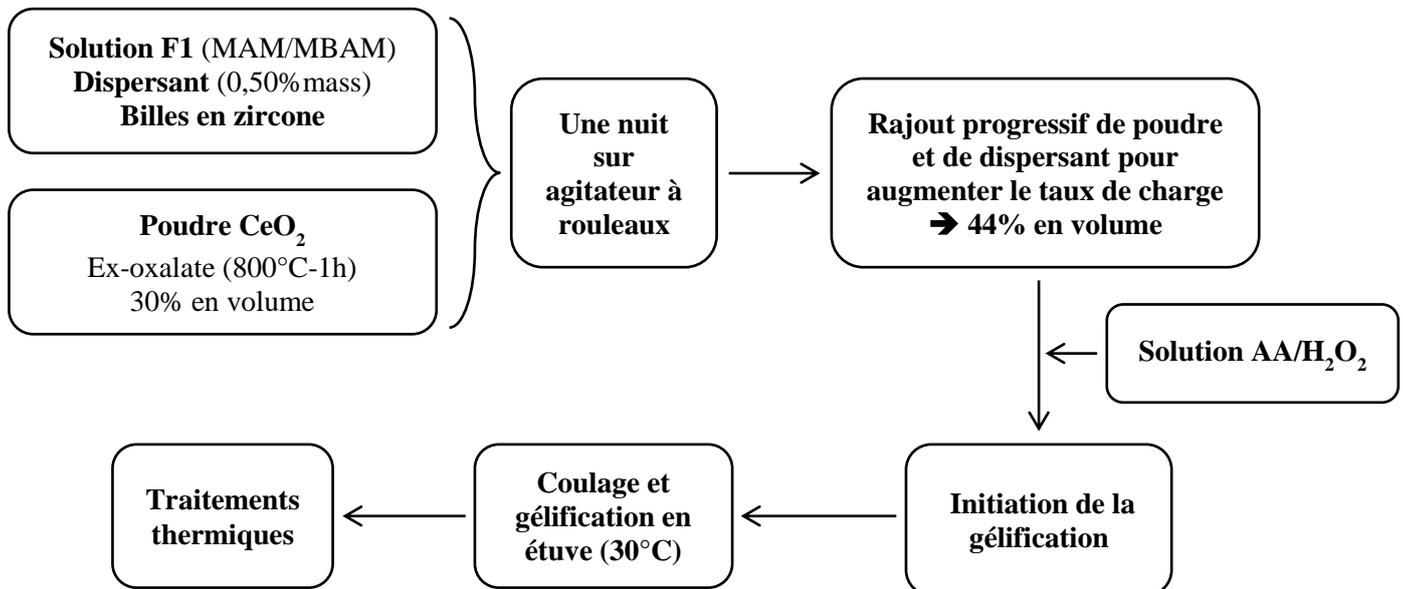


Figure IV-13 : Adaptation du procédé de coulage-gélification à une poudre de CeO_2 synthétisée par précipitation oxalique et au milieu nucléaire (normes REACH).

III.1.3. Elaborations de céramiques annulaires de CeO_2 ex-oxalate et étude de l'aptitude au frittage

Il a été possible d'élaborer de nombreuses pastilles de forme annulaire à partir du procédé de mise en forme en utilisant des fractions volumiques de poudre allant de 34% à 44%. Malheureusement, il a été montré qu'une faible densification (densité relative < 80%) était obtenue à partir de la poudre ex-oxalate (800°C-1h-44% en volume) en utilisant le traitement thermique de frittage défini pour la poudre de référence « Opaline » (1500°C pendant 1h avec une vitesse de chauffage de 5°C.min⁻¹). Des traitements isothermes et des caractérisations microstructurales ont été réalisés afin de mieux interpréter ce résultat. Dans un premier temps, une analyse de la distribution en taille de pores a été déterminée sur un cru délianté puis comparée aux résultats obtenus sur un échantillon mis en forme par pressage uniaxial (Figure IV-14). La microstructure du cru a aussi été observée par microscopie électronique à balayage (Figure IV-15).

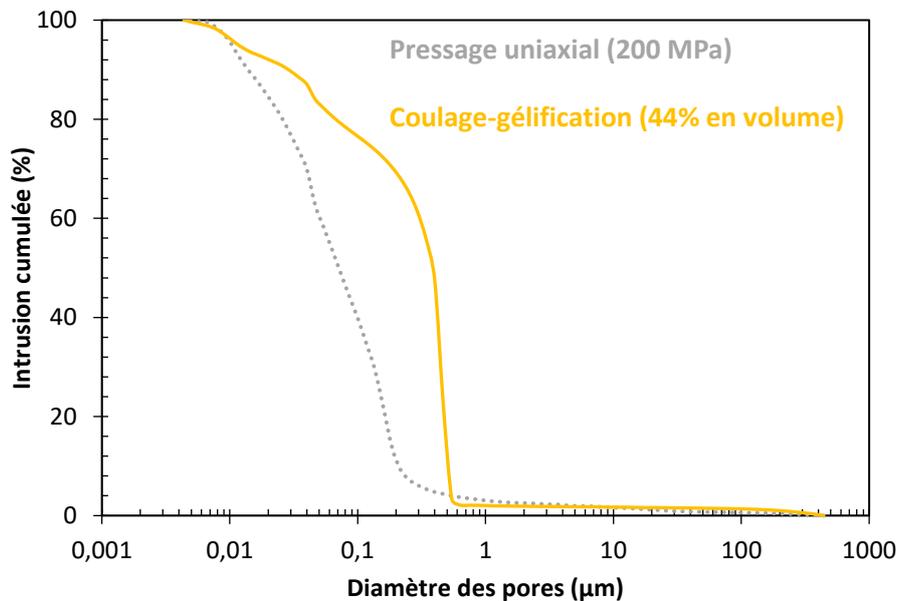


Figure IV-14 : Distribution en taille de pores d'un cru à base de CeO_2 ex-oxalate (800-1) élaboré par coulage-gélification (F1-44% en volume) – Comparaison avec un cru élaboré par pressage uniaxial (200 MPa).

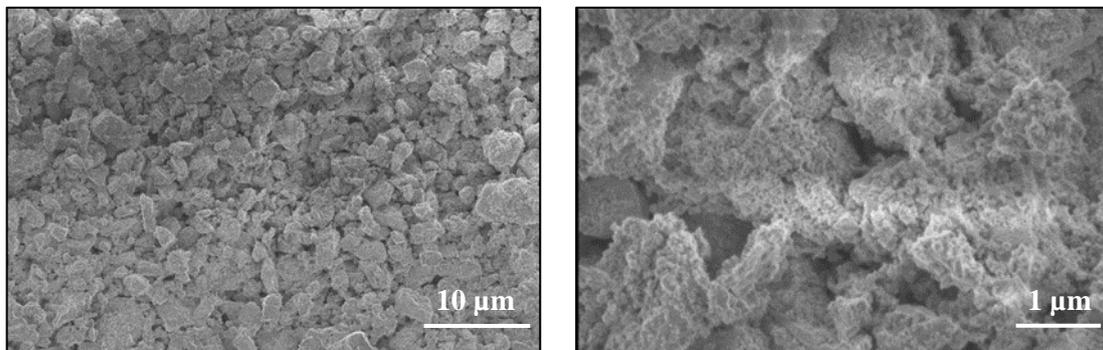


Figure IV-15 : Microstructures d'un cru à base de CeO_2 ex-oxalate (800-1) élaboré par coulage-gélification (F1-44% en volume).

La densité relative et la porosité ouverte mesurées sont de $48,9 \pm 0,5\%$ et $49,0 \pm 0,5\%$, respectivement. La porosité fermée est égale à $2,1\%$. La taille moyenne de pores est de 391 ± 5 nm, contre 70 ± 5 nm dans le cas du pressage uniaxial. La microstructure de l'échantillon mis en forme par coulage-gélification présente donc une distribution en taille de pores plus large et une taille moyenne plus élevée. En conséquence, cette porosité fermée devrait être plus difficile à résorber lors du traitement de frittage. De plus, les clichés MEB-FEG révèlent la présence d'une microstructure très hétérogène où coexistent des fragments de baguettes de taille micrométrique et de fines particules dont le diamètre varie entre 50 et 300 nm (Figure IV-11).

Le comportement dilatométrique de ces échantillons a été suivi en utilisant un cycle thermique identique comportant une montée en température à 1700°C avec une vitesse de chauffe à $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sans plateau isotherme (voir Figure IV-16).

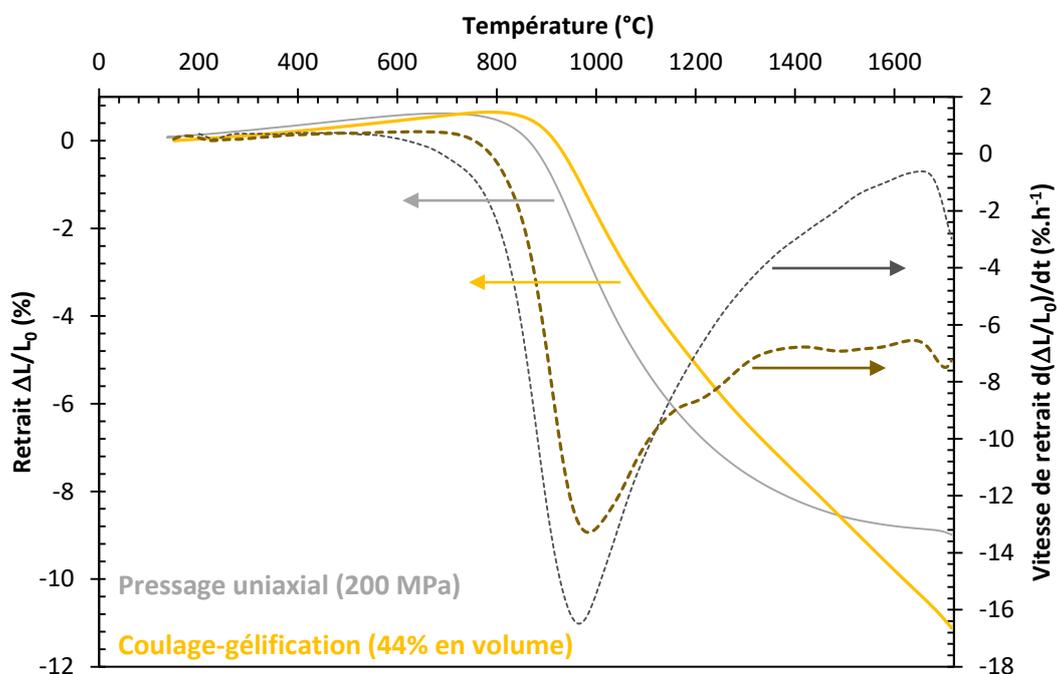


Figure IV-16 : Retrait linéaire de pastilles de CeO_2 ex-oxalate (800-1) préparées par coulage-gélification (F1-44% en volume) – Comparaison avec un cru élaboré par pressage uniaxial (200 MPa).

La courbe dilatométrique de l'échantillon de CeO_2 ex-oxalate (800-1), mis en forme par pressage uniaxial sous une charge de 200 MPa, présente un début de retrait à plus basse température que pour le cru élaboré par coulage-gélification (840°C). La vitesse de densification atteint un maximum à 985°C dans le cas du coulage-gélification contre 970°C dans le cas du pressage uniaxial.

Plusieurs traitements isothermes ont ensuite été effectués sur les crus élaborés par coulage-gélification. Les cycles thermiques appliqués sous air correspondent à une montée en température à $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ de la température ambiante jusqu'à 1100°C , 1200°C , 1300°C , 1400°C , 1500°C ou 1600°C suivie d'un palier isotherme d'une durée d'une heure et d'un refroidissement selon la même rampe. Les

résultats obtenus ont été comparés à ceux obtenus au cours du chapitre II pour des échantillons de même nature mais mis en forme par pressage uniaxial. L'évolution de la densité relative pour l'ensemble des échantillons traités est représentée sur la Figure IV-17. La densité relative évolue de manière quasi-linéaire sur la gamme de température étudiée. La densité relative maximale obtenue après frittage à 1600°C est inférieure à 80%. De plus, on peut relever que quelle que soit la température de traitement la densité relative des crus de CeO₂ ex-oxalate (800-1) mis en forme par pressage uniaxial est toujours plus élevée que celle enregistrée lorsque le procédé de coulage-gélification est employé. Ce constat peut être interprété d'une part, à partir de l'écart de densité à crue initiale (12%) entre les deux modes de mise en forme et, d'autre part, en considérant la distribution en taille de pores des échantillons mis en forme par pressage uniaxial (Figure IV-14). En effet, la taille de pores plus grossière est très difficile à résorber en appliquant un simple traitement de frittage naturel sous air. Afin de combler totalement la porosité résiduelle, il serait nécessaire d'optimiser le traitement de désagglomération des poudres en suspension afin de se rapprocher d'une granulométrie submicrométrique, et donc de réduire la porosité inter-agglomérat de taille élevée (diamètre moyen voisin de 400 nm).

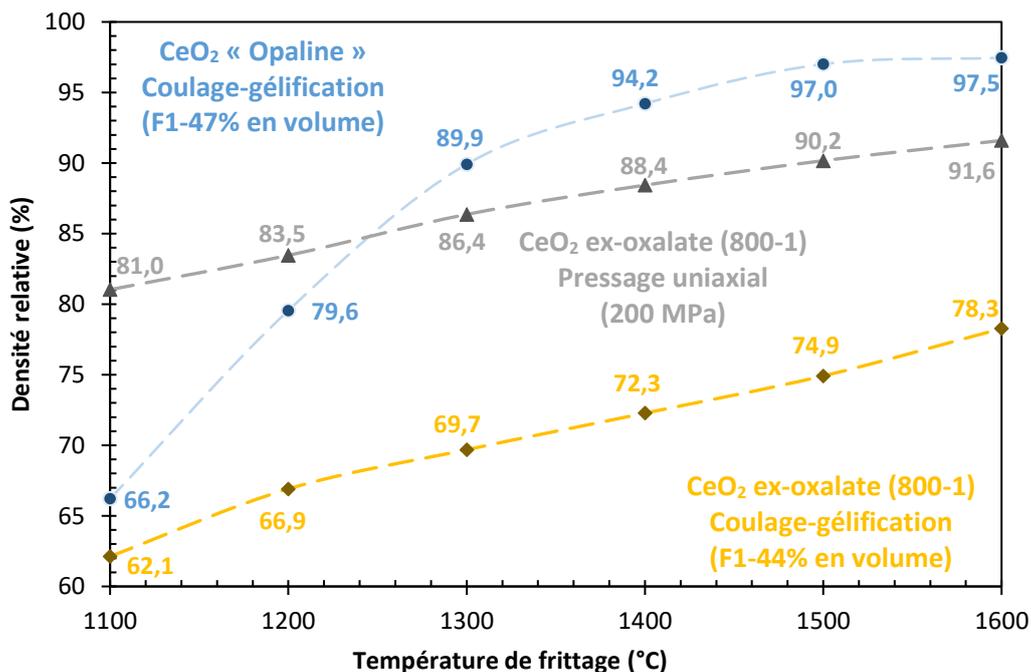


Figure IV-17 : Evolution de la densité de pastilles de CeO₂ ex-oxalate (800-1) élaborées par coulage-gélification (F1-44% en volume) lors de différents traitements isothermes – Comparaison avec les pastilles de CeO₂ ex-oxalate (800-1) élaborées par pressage uniaxial (200 MPa) et de CeO₂ « Opaline » élaborées par coulage-gélification (F1-47% en volume).

Les microstructures de ces échantillons frittés ont été observées par microscopie électronique à balayage (Figure IV-18). Ces images MEB montrent des microstructures très poreuses mais relativement homogènes comparées aux microstructures de pastilles frittées de CeO₂ ex-oxalate mises en forme par pressage uniaxial (Figure II-28). Dès 1500°C, la microstructure poreuse s'homogénéise. Le phénomène

de croissance de grains est observé à 1600°C et s'accompagne d'une augmentation de la taille moyenne des pores.

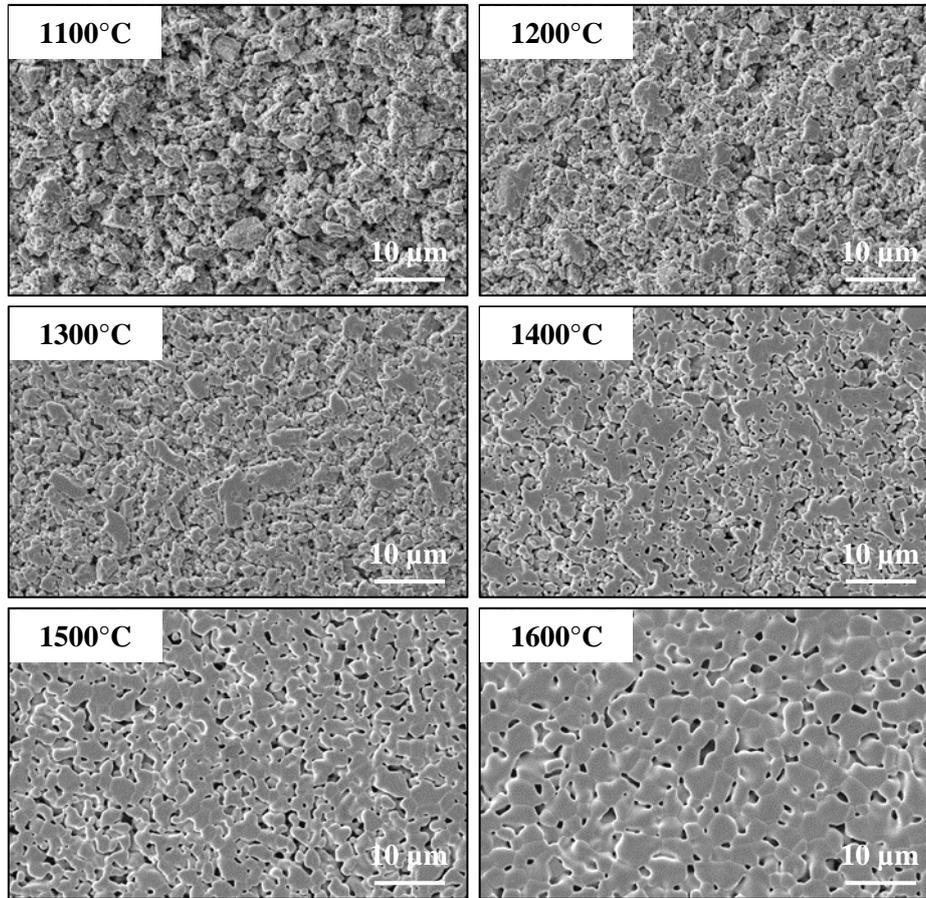


Figure IV-18 : Microstructures de faces polies de pastilles de CeO_2 ex-oxalate (800-1) élaborées par coulage-gélification (F1-44% en volume) et frittées à différentes températures.

A défaut d'obtenir des pièces denses, il a été possible de fabriquer des céramiques de CeO_2 ex-oxalate par coulage-gélification (F1). Une adaptation/optimisation du procédé de coulage-gélification sur cette poudre a été nécessaire afin d'élaborer des suspensions à forte fraction volumique de poudre céramique et avec un taux minimisé d'espèces organiques toxiques. Le protocole opératoire optimisé comprend donc les étapes suivantes :

- Calcination de la poudre de CeO_2 ex-oxalate à 800°C pendant 1h sous une vitesse de chauffage de $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$;
- Désagglomération sur agitateur à rouleaux (24 à 48h) ;
- Gélification grâce au système AA- H_2O_2 .

La Figure IV-19 montre une pastille annulaire de CeO_2 ex-oxalate (800-1) après déliantage ($650^\circ\text{C}\cdot 1\text{h}\cdot 0,5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) et frittage ($1500^\circ\text{C}\cdot 1\text{h}\cdot 5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) selon le procédé décrit sur la Figure IV-13.

La pastille crue a une densité relative de $48,4 \pm 0,5\%$ (porosité ouverte = $50,0 \pm 0,5\%$). La pastille frittée présente une densité relative de $74,8 \pm 0,5\%$ (porosité ouverte = $25,4 \pm 0,5\%$).

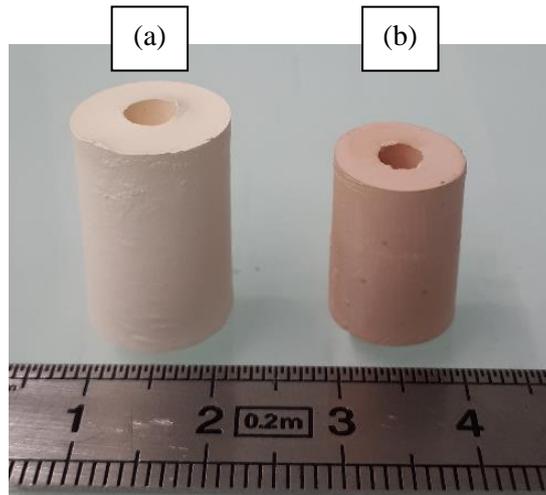


Figure IV-19 : Pièces céramiques annulaires de CeO_2 ex-oxalate (800-1) élaborées par coulage-gélification (F1 + AA- H_2O_2), après déliantage à $650^\circ C$ pendant 1h (a) et après frittage à $1500^\circ C$ pendant 1h (b) sous air.

III.2. Transposition à une poudre d'oxyde mixte $(U,Ce)O_2$ synthétisée par coprécipitation oxalique

III.2.1. Synthèse et caractérisations de la poudre $(U,Ce)O_2$

La poudre $(U,Ce)O_2$ (simulant de $(U,Pu)O_2$) a été synthétisée selon un procédé similaire à celui employé pour élaborer la poudre de CeO_2 ex-oxalate. La composition des trois solutions de précurseurs utilisés pour synthétiser cette poudre d'oxyde mixte est décrite ci-après :

- **Réactif A** : solution d'uranium(IV) et de cérium(III) ayant un ratio molaire théorique $Ce/(U+Ce) = 30\%$, acidifiée par de l'acide nitrique (1 mol.L^{-1}) et contenant des ions hydrazinium ($0,15 \text{ mol.L}^{-1}$) afin de stabiliser le degré d'oxydation + IV de l'uranium ;
- **Réactif B** : solution d'acide oxalique à $0,48 \text{ mol.L}^{-1}$, présentant les mêmes concentrations d'acide nitrique et d'ions hydrazinium ;
- **Réactif C** : identique au réactif B hormis la concentration d'acide oxalique ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$). Cette solution permet de maintenir constant l'excès d'acide oxalique et l'acidité nitrique tout au long de la précipitation.

Le réacteur initialement rempli à moitié de réactif C est agité à l'aide d'un barreau magnétique et thermostaté à $25^\circ C$. Les réactifs A et B sont ajoutés simultanément à faible débit pour tenir compte de la cinétique de précipitation, et de mûrissement du précipité oxalate. Après l'étape de précipitation, le produit oxalate obtenu est séché puis calciné dans un four tubulaire sous atmosphère d'argon à $650^\circ C$ pendant 2h (vitesse de montée en température de $10^\circ C.\text{min}^{-1}$) afin de le convertir en oxyde. Un essai de

précipitation en continu a pu être menée et a permis de synthétiser environ 400 g de poudre $(U,Ce)O_2$ utilisables pour effectuer différents tests de mise en forme de pastilles annulaires par coulage-gélification. Une analyse par diffraction des rayons X a été menée sur le lot de poudre obtenu après conversion dont le résultat, représenté sur la Figure IV-20 (normalisation en fonction de la raie la plus intense : 111), montre bien que cette poudre cristallise dans la même structure de type fluorine (CaF_2) que la cériine pure.

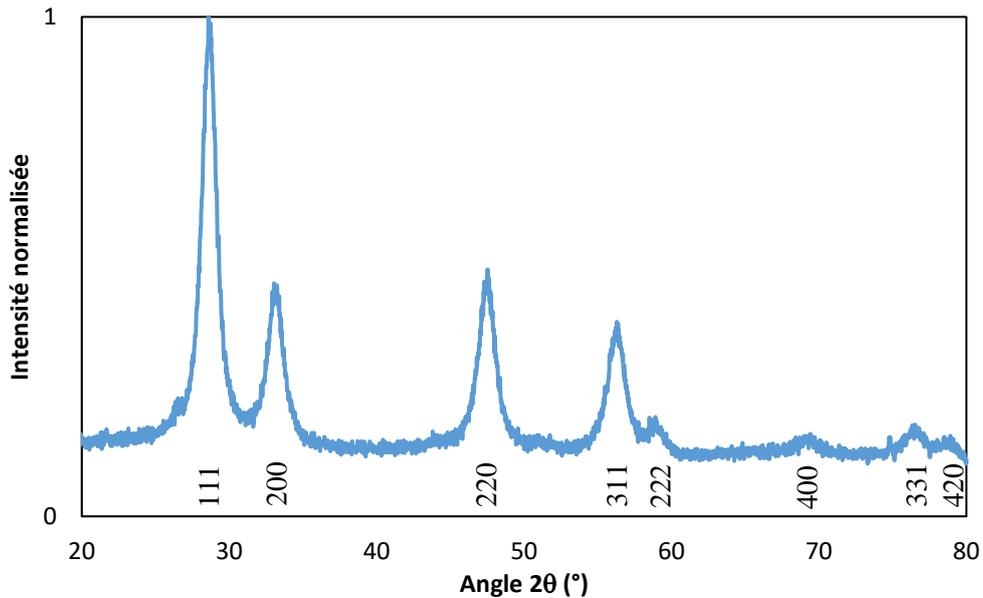


Figure IV-20 : Diffractogramme de rayons X de la poudre $(U,Ce)O_2$ après traitement thermique sous argon à $650^{\circ}C-2h$.

La morphologie de cette poudre a été examinée par microscopie électronique à balayage (MEB) dont les images sont regroupées sur la Figure IV-21.

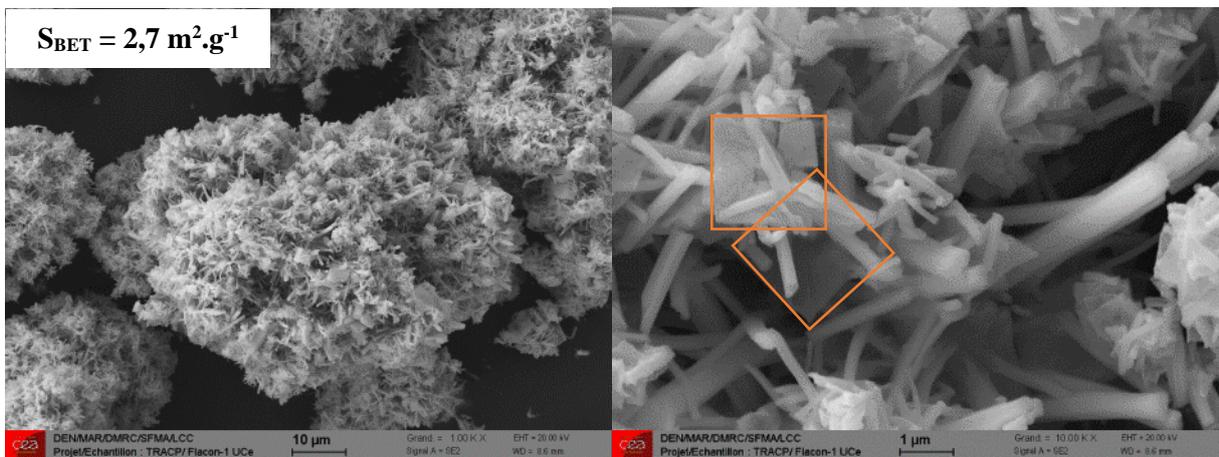


Figure IV-21 : Micrographies en mode électrons secondaires de la poudre $(U,Ce)O_2$.

La poudre est constituée d'un ensemble d'agglomérats ayant une forme de pelotes de plusieurs dizaines de micromètres, de particules micrométriques elles-mêmes sous deux formes différentes :

- Baguettes fines : 1 à 6 μm de long ;
- Plaquettes fines isolées : 2 à 3 μm d'arrêtes.

L'analyse couplée EDXS-MEB (*EDXS*, abréviation de l'anglais « *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy* ») permet d'avoir accès la carte de répartition des principaux éléments chimiques (ici U et Ce) au sein de la poudre d'oxyde mixte $(\text{U,Ce})\text{O}_2$ (voir Figure IV-22).

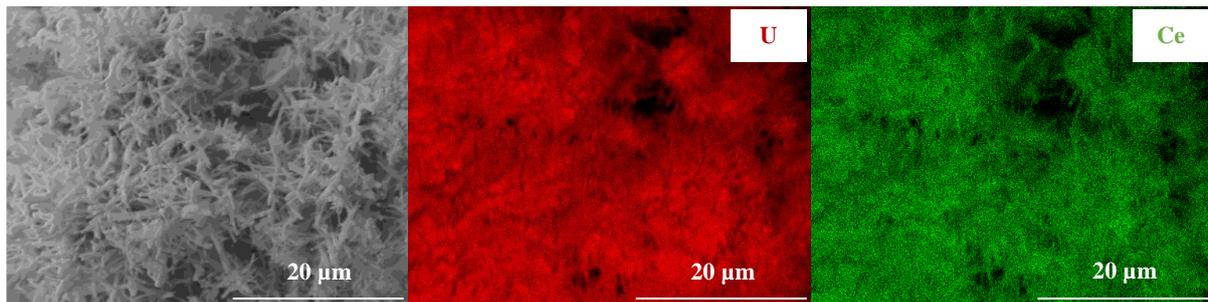


Figure IV-22 : Analyse EDXS couplée au MEB de la poudre $(\text{U,Ce})\text{O}_2$

Cette analyse montre une distribution homogène de l'uranium et du cérium dans cette poudre. Par ailleurs, le ratio molaire $\text{Ce}/(\text{U}+\text{Ce}) = 26\%$ (contre 30% théoriquement) mesuré par cette technique est relativement proche de la valeur attendue.

III.2.2. Elaborations de céramiques annulaires à partir de la poudre $(\text{U,Ce})\text{O}_2$ par coulage-gélification

L'objectif de cette étude est de transposer les résultats obtenus avec les poudres de CeO_2 ex-oxalate à une poudre d'oxyde mixte $(\text{U,Ce})\text{O}_2$. Plus particulièrement, les conditions de mise en forme optimisées et reportées à la Figure IV-13 ont été appliquées à la poudre d'oxyde mixte. Plusieurs essais de mise en suspension ont donc été menés sous sorbonne au laboratoire 18 de l'installation Atalante située au centre CEA de Marcoule (Figure IV-23). En particulier, un agitateur à rouleaux a été placé dans la sorbonne préalablement recouverte de vinyle pour éliminer au mieux les risques de contamination. Il est important de rappeler ici que seule la formulation 1 a été étudiée (MAM/MBAM) avec l'utilisation du Synthron B03 comme dispersant (0,50% mass) et du même ratio de billes en zircone (cf. § III.1.2 de ce chapitre).



Figure IV-23 : Zone de travail des essais de coulage-gélification sur la poudre $(U,Ce)O_2$ en sorbonne (L18 - Atalante).

Afin d'identifier le taux de charge maximum, un ajout progressif de poudre $(U,Ce)O_2$ et de dispersant a été opéré pour un volume de 4 mL de solution F1. Après une nuit d'agitation sur l'agitateur à rouleaux, la viscosité de chacune des formulations a été contrôlée. Ainsi, il a été constaté qu'au-delà de 20% en volume, la suspension devenait trop visqueuse pour pouvoir être coulée. Une dilution a donc été effectuée en rajoutant de la solution F1 jusqu'à l'obtention d'une suspension fluide pour un taux de charge de 12%. La solution AA- H_2O_2 a été ajoutée puis la suspension a été coulée dans les moules (téflon et inox) qui ont été placés à l'étuve ($40^\circ C$) pendant 48 heures. Malheureusement, aucune gélification n'a été observée même après 24 heures supplémentaires à $70^\circ C$. Il a été conclu de ces premiers essais que ce couple initiateur/catalyseur ne permettait pas de gélifier la suspension. Il se produit probablement dans ce cas un phénomène parasite d'oxydo-réduction cette fois-ci avec l'uranium. Cette étude s'est donc orientée vers le premier couple étudié : APS-TEMED.

L'élaboration d'une suspension chargée à 12% en volume de poudre d'oxyde mixte a été menée. Cette suspension a été mise sous agitation pendant une nuit. Lors de l'ajout du TEMED, une diminution notable de la viscosité a été observée. Après ajout de l'APS, la suspension s'est épaissie tout en restant liquide. Ces phénomènes peuvent s'expliquer par des interactions chimiques entre ces composés et les autres constituants de la suspension (dispersant, poudre, solvant, etc.) qui restent à étudier pour mieux les appréhender. En particulier, une augmentation significative du pH et donc du potentiel zêta en présence de TEMED (pH = 8-8,5 à 0,1 g/L dans l'eau) n'est pas à exclure. Afin de s'assurer de la gélification, une partie de la suspension a servi d'essai témoin et a été coulée dans un flacon en verre puis le reste dans le moule en téflon de forme annulaire. Les deux contenants ont ensuite été placés à l'étuve à $40^\circ C$. La gélification a été observée après seulement 10 minutes à l'étuve. Une pastille annulaire a ainsi pu être démoulée le lendemain (Figure IV-24).



Figure IV-24 : Premiers essais de coulage-gélification d'(U,Ce)O₂ réussis (12% en volume – APS-TEMED – 40°C).

Des essais complémentaires ont été menés à plus fort taux de charge notamment pour une fraction volumique de 15%. Aucune autre modification n'a été apportée au protocole opératoire précédent. La suspension a été coulée dans deux moules annulaires différents (téflon et inox) qui ont été mis à l'étuve à 40°C pendant 24 heures. La pastille dans le moule en téflon sans couvercle a pu être démoulée malgré la présence de légères fissures (Figure IV-25(a)). A l'inverse, la pastille dans le moule en inox demeurait trop humide après étuvage. Un traitement de 48h supplémentaires à l'étuve à 40°C a été nécessaire pour réaliser le démoulage qui s'est accompagné d'une nette fissuration de la pièce (Figure IV-25(b)).

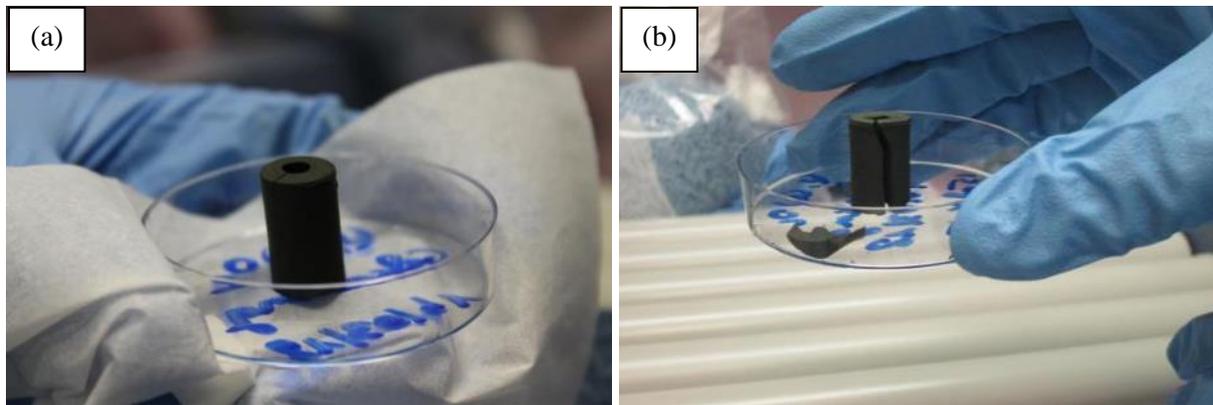


Figure IV-25 : Pastilles annulaires d'(U,Ce)O₂ issues du 4^{ème} essai (15% en volume – APS-TEMED – 40°C) avec un séchage adapté dans le moule en téflon (a) et un séchage inadapté dans le moule en inox (b).

Il apparaît donc qu'un taux de charge supérieur à 12% ne puisse donner lieu actuellement à des pièces crues répondant au cahier des charges intègres. Pour remédier à cet écueil, il serait nécessaire de continuer à travailler sur la désagglomération de la poudre au cours de sa mise en suspension et surtout sur les conditions de séchage qui entraînent ces fissurations.

Afin d'identifier le cycle de déliantage approprié, une analyse thermogravimétrique a été menée sous argon (à cause de l'oxydation de UO_2 sous air dès 350°C) avec une vitesse de chauffage de $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sur un fragment du cru élaboré à partir d'une suspension comportant 12% en volume d'oxyde mixte (échantillon de la Figure IV-24). Le thermogramme associé de la Figure IV-26 montre que le déliantage se produit en de nombreuses étapes. Une première phase de déshydratation s'opère à faible température ($< 200^\circ\text{C}$). A plus haute température, on constate l'apparition de plusieurs pertes de masse successives jusqu'à 800°C liés à la décomposition de la matrice polymérique F1. La perte de masse totale est estimée à 13,3%. Fort de ce constat, il a été décidé d'appliquer un traitement thermique sous argon d'une heure à 650°C pour des raisons pratiques. A l'issue de ce traitement, la pièce obtenue ne présente ni déformation apparente ni fissure et la perte de masse mesurée est de 13,4%. Ainsi, ce traitement thermique avant frittage semble adapté pour éliminer le solvant résiduel et les espèces organiques (monomères, initiateur/catalyseur, dispersant) et permet de produire des pièces sans défaut macroscopique.

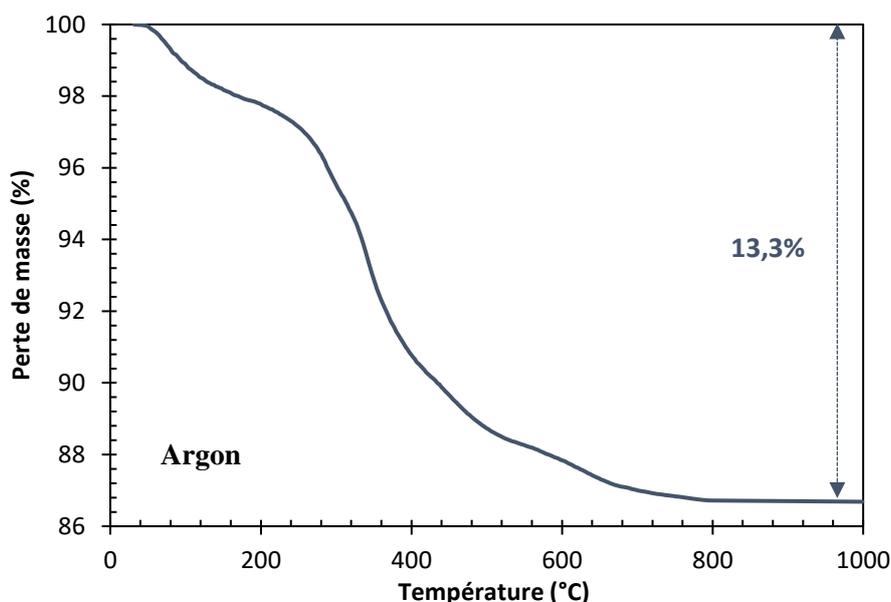


Figure IV-26 : Analyse thermogravimétrique d'une pastille $(\text{U,Ce})\text{O}_2$ élaborée par coulage-gélification (12% en volume – APS-TEMED – 40°C).

IV. Conclusion sur la transposition à une poudre $(\text{U,Ce})\text{O}_2$

Ce chapitre a été consacré à la transposition du procédé de coulage-gélification, développé dans le Chapitre III, à une poudre de CeO_2 synthétisée par précipitation oxalique puis à une poudre d'oxyde mixte $(\text{U,Ce})\text{O}_2$. Dans cet objectif, le comportement sous irradiation α des agents gélifiants de la formulation 1 (MAM/MBAM) a été étudié en cyclotron. De plus, une étude d'irradiation interne par une poudre de PuO_2 a aussi été effectuée. Les résultats obtenus ont montré que le rayonnement émis par un

faisceau ou par l'isotope 238 du plutonium n'avait pas d'effet néfaste sur le processus de gélification de solutions organiques mais aussi des suspensions. Au contraire, le rayonnement a permis d'initier la polymérisation soit localement (CEMHTI) soit dans l'ensemble du volume de la suspension (ARRONAX).

Afin de transposer le procédé de mise en forme par coulage-gélification à une poudre de CeO_2 ex-oxalate, il a fallu dans un premier temps modifier et adapter ses caractéristiques morphologiques. En effet, cette poudre est composée initialement de gros agglomérats de particules nanométriques. Pour cela, plusieurs traitements de désagglomération ont été envisagés. Le Turbula® a donné des résultats très intéressants mais l'équipement n'étant pas disponible en zone contrôlée, le choix s'est porté sur l'agitateur à rouleaux. L'utilisation de ce dernier a permis de réduire la taille des agglomérats par quatre environ après une nuit de mélange. De plus, un ajustement de la formulation des suspensions a été rendue nécessaire par l'environnement nucléaire. Ainsi, le couple APS-TEMED (initiateur/catalyseur) de la formulation 1 a été remplacé par le couple acide ascorbique-eau oxygénée (AA- H_2O_2) afin de limiter l'utilisation de produits toxiques. De la même manière, le traitement de désagglomération a été ajusté afin d'élaborer des suspensions chargées de CeO_2 ex-oxalate (800-1) en continu. Ce travail a permis de fabriquer des pastilles annulaires bien définies qui avaient cependant une mauvaise aptitude au frittage à cause de la distribution large de leur porosité.

Cette étude a jeté les premières bases pour la mise en place d'un procédé de coulage-gélification adapté à une poudre d'oxyde mixte (U,Ce) O_2 synthétisée par coprécipitation oxalique. Cette poudre était composée d'agglomérats sous forme de pelotes, de particules micrométriques. Le traitement de désagglomération sur agitateur à rouleaux a permis d'élaborer des suspensions jusqu'à 15% en volume. Par ailleurs, l'utilisation du couple AA- H_2O_2 n'a pas permis de gélifier les suspensions. Ce constat a conduit à employer le couple initial APS-TEMED. Dans ces conditions opératoires, les premières pastilles annulaires ont pu être mises en forme et déliantées sans défaut macroscopique généré. Le comportement au frittage des pièces déliantées reste actuellement à étudier. Toutefois, ces premiers résultats restent encourageants car il démontre l'intérêt du procédé de mise en forme par coulage-gélification dans un contexte de production de combustibles nucléaires de forme annulaire et donc de forme complexe.





Conclusion générale et perspectives



Ce travail de thèse avait pour objectif le développement d'un procédé de mise en forme innovant pour l'élaboration de combustibles nucléaires. L'étude s'est tout d'abord focalisée sur un simulant non radioactif des oxydes d'uranium et de plutonium, à savoir le dioxyde de cérium(CeO_2). L'ensemble des résultats obtenus ont permis de proposer un procédé de mise en forme de pastilles annulaires à base d'uranium répondant dans son ensemble au cahier des charges des réacteurs nucléaires de quatrième génération.

Le premier chapitre bibliographique révèle que le procédé actuel de mise en forme des combustibles nucléaires est le pressage uniaxial. De même, le procédé de retraitement-recyclage du combustible utilisé est resté sensiblement le même depuis cette période. La précipitation oxalique est, à ce jour, le procédé, utilisé à La Hague, pour la récupération du plutonium. Cependant, la morphologie des particules de la poudre (agglomérats de baguettes ou de plaquettes de plusieurs micromètres) n'est pas compatible avec l'emploi du pressage uniaxial. Une étape de mélange-granulation, voire de broyage apparaît indispensable. C'est pourquoi de nombreuses recherches s'orientent vers des procédés innovants de co-conversion permettant la synthèse de poudres plus homogènes chimiquement, mais aussi d'un point de vue morphologique afin de s'affranchir de ses étapes de métallurgie des poudres qui sont très disséminantes. De même, afin de répondre au cahier des charges des futurs combustibles qui impose notamment le recours à de nouvelles géométries (*e.g.* forme annulaire) et à des teneurs en Pu plus élevées, il a été proposé de développer des procédés de mise en forme plus innovants. En effet, ces nouveaux procédés devraient permettre d'améliorer les caractéristiques dimensionnelles et l'homogénéité physico-chimique des futurs combustibles. Sur la base des travaux de la littérature, le choix s'est porté sur le procédé de coulage-gélification qui limiterait le risque de dissémination des poudres et permettrait l'élaboration de matériaux de forme complexe. Deux choix de formulations ont été retenus dans cette étude :

- F1 : une formulation à base de méthacrylamide (monomère), de méthylène-bis-acrylamide (agent réticulant), de persulfate d'ammonium (initiateur) et de tétraméthyléthylènediamine (catalyseur) ;
- F2 : une formulation à base d'éthylène glycol diglycidyl ether (résine époxyde) et de diaminopropyl-triamine (durcisseur).

Le deuxième chapitre a permis de comprendre l'importance des paramètres physico-chimiques et morphologiques de poudres de CeO_2 sur leur comportement à la mise en forme et au frittage. L'étude s'est focalisée sur deux poudres ayant des caractéristiques morphologiques et granulométriques différentes. La poudre commerciale de CeO_2 « Opaline » est composée de particules facettées et submicrométriques. Cette morphologie initiale a permis d'élaborer par pressage uniaxial des compacts granulaires denses possédant une distribution resserrée de la porosité. Ces compacts ont pu être aisément

densifiés (densité relative > 97%) à basse température (< 1500°C). A l'inverse, la poudre de CeO₂ synthétisée par précipitation oxalique (400°C) est composée d'agglomérats peu denses, composés de particules nanométriques. Cet état d'agglomération a produit lors de l'étape de mise en forme par pressage uniaxial des crus avec une densité relative faible et une distribution en taille des pores très large. Ces deux paramètres ont constitué des freins à l'obtention de pastilles frittées denses (densité relative < 90%) même pour une température de frittage élevée (1600°C). Cette étude a montré qu'il était possible d'améliorer la compacité à cru de cette poudre par un simple traitement de calcination à 800°C. Ce traitement a permis de diminuer la surface spécifique et d'éliminer la majorité des espèces carbonées. Toutefois, la présence persistante d'une distribution large en taille de pores n'a pas permis à haute température (1600°C) de densifier totalement les échantillons correspondants (< 92%).

Le troisième chapitre a mis en lumière les paramètres du procédé de coulage-gélification à optimiser lors de la transposition à un milieu nucléaire. La poudre de CeO₂ « Opaline » a servi de référence dans ce contexte. Dans un premier temps, des suspensions chargées de poudre de CeO₂ commerciale ont pu être élaborées en travaillant sur la quantité optimale de dispersant. Deux dispersants de type polyacrylate (Darvan 821A et Synthron B03) ont été retenus au final avec une fraction massique de 0,50% en masse par rapport à la poudre. Cette proportion suffisante a permis d'obtenir des suspensions stables jusqu'à une fraction volumique de poudre de 47% en volume d'après les analyses de potentiel zêta menées par acoustophorométrie. De plus, à l'aide d'analyses rhéologiques, le phénomène de gélification des suspensions a pu être suivi. Il ressort de ces résultats que la gélification est accélérée par une élévation de la température mais également par une augmentation du taux de charge. Des choix de formulation pour les suspensions ont ainsi pu être arrêtés et serviront d'appui lors de l'étape de transposition à des poudres à base d'uranium. Par ailleurs, ces formulations que l'on peut qualifier de référence ont donné lieu après coulage-gélification à des crus aux microstructures homogènes. Après calcination à basse température (650°C) et frittage à haute température (1500°C), les échantillons frittés présentent des valeurs de densité relative légèrement plus élevées (> 97%) que ceux mis en forme par pressage uniaxial. Néanmoins, le traitement thermique de frittage s'accompagne d'un grossissement granulaire exagéré dès 1500°C quel que soit le procédé de mise en forme. En conclusion, le procédé de coulage-gélification développé a permis d'élaborer des pastilles de forme complexe répondant au cahier des charges initial. Cependant, ce procédé a été optimisé pour une poudre dite « modèle » et il a été nécessaire de l'adapter à une poudre dite « réelle » de CeO₂.

Cette problématique a été l'objet du dernier chapitre. En effet, la morphologie et la taille très dispersées des particules et agglomérats qui composent la poudre de CeO₂ synthétisée par précipitation oxalique a nécessité une adaptation du procédé de mise en forme. Ces modifications interviennent principalement lors des étapes de formulation de suspensions chargées et stables. La première voie

d'adaptation a porté sur la mise en œuvre d'une étape de désagglomération en utilisant notamment l'agitateur à rouleaux, méthode disponible en milieu nucléarisé. Cette étape a permis de réduire la taille des agglomérats et d'élaborer des suspensions chargées à 44% en volume. La deuxième voie d'adaptation a reposé sur l'emploi du couple acide ascorbique-eau oxygénée (AA-H₂O₂) comme initiateur/catalyseur de la formulation 1 afin de limiter l'utilisation de produits toxiques. L'ensemble de cette étude a permis de produire des pastilles annulaires bien définies qui avaient cependant une mauvaise aptitude au frittage à cause de la distribution large de la porosité. En parallèle, une étude originale basée sur le comportement des agents gélifiants de la formulation 1 (MAM/MBAM) à la radiolyse a été menée. Il a été notamment mis en évidence que quel que soit le mode d'irradiation, interne par une poudre de PuO₂ ou externe par un faisceau de rayonnements α (cyclotrons), la gélification n'était pas être inhibée. Au contraire, le rayonnement a permis d'initier la polymérisation soit localement (CEMHTI), soit dans l'ensemble du volume de la suspension (ARRONAX).

Finalement, sur la base de ces résultats, il a été possible de transposer avec succès le procédé de mise en forme de coulage-gélification à une poudre d'oxyde mixte (U,Ce)O₂ synthétisée par coprécipitation oxalique. Malgré une morphologie de la poudre peu adaptée (pelotes de particules micrométriques), des pastilles de forme annulaire ont pu être fabriquées. Cependant, le traitement de désagglomération n'a permis d'élaborer des suspensions avec des fractions volumiques de solide supérieures à 15%. Par ailleurs, aucune gélification des suspensions n'a été observée en utilisant le couple AA-H₂O₂. Il a fallu utiliser le couple initial APS-TEMED pour initier les réactions de polymérisation en chaîne radicalaire. Au final, des pastilles annulaires ont pu être déliantées efficacement sans défaut macroscopique.

Ces travaux de thèse ont permis de proposer un procédé innovant de mise en forme des futurs combustibles nucléaires de génération IV. Il serait donc nécessaire d'approfondir cette étude en recherchant de nouveaux couples amorceur/initiateur afin de limiter l'utilisation de produits toxiques et CMR. De la même manière, la transposition de ce procédé à des poudres de morphologie complexe (baguettes, aiguille, ...) et variée plus proches de celles produites actuellement par le CEA, constitue un point d'étude spécifique. Le traitement de désagglomération sur agitateur à rouleaux choisi pour ajuster les caractéristiques de ces poudres s'est avéré intéressant pour une poudre de CeO₂ mais très limité pour la poudre (U,Ce)O₂ étudiée. Une optimisation est donc nécessaire en choisissant un procédé plus efficace tel que le Turbula®. Par ailleurs, il conviendrait de mener une étude plus spécifique de l'étape de séchage qui reste actuellement une des étapes les plus critiques de ce procédé. En effet, c'est à ce moment que les défauts macroscopiques les plus importants sont visibles (*e.g.* fissuration, séchage différentiel, fracture). Il serait notamment pertinent de modifier l'atmosphère et le taux d'humidité et de travailler sur une nouvelle géométrie de moule. Enfin, il reste toute une étude sur le comportement à haute

température des crus déjà élaborés à mener au travers d'essais dilatométriques qui sont actuellement en discussion.

De plus, il serait pertinent d'évaluer les potentialités de ce procédé pour la mise en forme d'autres poudres d'oxyde d'actinides issues des procédés de synthèse innovants actuellement en développement au CEA au travers des travaux de thèse de Gaël Loubert [35] et de Martin Leblanc [37]. Ces procédés permettent l'obtention de poudres d'oxyde mixte d'actinides aux caractéristiques physico-chimiques en accord avec les critères ciblés pour les matières premières mises en œuvre pour la fabrication du combustible actuel. Finalement, une réflexion devra également être menée sur la transposition à une échelle industrielle de ce type de procédé dans un environnement nucléaire. La gestion de la criticité sera notamment un des enjeux majeurs en vue de l'application de ce procédé à la mise en forme de combustibles MOx.



Références bibliographiques



- [1] H. Bairiot, J. van Vliet, G. Chiarelli, J. Edwards, S. H. Nagai, et F. Reshetnikov, « Overview of MOX fuel fabrication achievements », 2000.
- [2] A. Feugier, T. L. De, V. PERES, et M. Gysen, *Procede de fabrication de pastilles de combustible nucleaire*. Google Patents, 2005.
- [3] GUÉRIN Yannick et HENCKES Jean, « Conception et fabrication de combustibles à base d'uranium », *Tech. Ing. Cycle Combust. Nucl. Mine À Fabr. Combust.*, vol. base documentaire : TIB201DUO, n° ref. article : bn3620, juill. 2008.
- [4] R. E. Lerch et R. E. Norman, « Nuclear Fuel Conversion and Fabrication Chemistry », *Radiochim. Acta*, vol. 36, n° 1-2, p. 75-88, 1984.
- [5] J. J. Carbajo, G. L. Yoder, S. G. Popov, et V. K. Ivanov, « A review of the thermophysical properties of MOX and UO₂ fuels », *J. Nucl. Mater.*, vol. 299, n° 3, p. 181-198, déc. 2001.
- [6] J.-B. Minne, « Contribution à la modélisation du couplage mécanique-chimique de l'évolution de l'interface pastille-gaine sous irradiation », PhD Thesis, Dijon, 2013.
- [7] H. Stehle, « Performance of oxide nuclear fuel in water-cooled power reactors », *J. Nucl. Mater.*, vol. 153, p. 3-15, avr. 1988.
- [8] D. Greneche, *Histoire et techniques des réacteurs nucléaires et de leurs combustibles*. EDP Sciences, 2017.
- [9] J. H. Evans, A. van Veen, et K. T. Westerduin, « A TEM and TDS study of gas release from bubbles in krypton-implanted uranium dioxide », *J. Nucl. Mater.*, vol. 195, n° 3, p. 250-259, nov. 1992.
- [10] I. L. F. Ray, H. Thiele, et H. Matzke, « Transmission electron microscopy study of fission product behaviour in high burnup UO₂ », *J. Nucl. Mater.*, vol. 188, p. 90-95, juin 1992.
- [11] H. Matzke et J. Spino, « Formation of the rim structure in high burnup fuel », *J. Nucl. Mater.*, vol. 248, p. 170-179, sept. 1997.
- [12] H. Matzke *et al.*, « Oxide fuel transients », *J. Nucl. Mater.*, vol. 166, n° 1, p. 165-178, juill. 1989.
- [13] C. Guéneau *et al.*, « Thermodynamic modelling of advanced oxide and carbide nuclear fuels: Description of the U–Pu–O–C systems », *J. Nucl. Mater.*, vol. 419, n° 1–3, p. 145-167, déc. 2011.
- [14] H. Elbel, J. Klews, et R. Löb, « Dependence of the UO₂-PuO₂ pellet structure on fabrication parameters », *J. Nucl. Mater.*, vol. 153, p. 160-168, avr. 1988.
- [15] R. Güldner et H. Schmidt, « Optimization of process parameters for the sintering of MOX fuel », *J. Nucl. Mater.*, vol. 178, n° 2, p. 152-157, févr. 1991.
- [16] S. Berzati *et al.*, « Controlling the oxygen potential to improve the densification and the solid solution formation of uranium–plutonium mixed oxides », *J. Nucl. Mater.*, vol. 447, n° 1–3, p. 115-124, avr. 2014.
- [17] R. J. White, S. B. Fisher, P. M. A. Cook, R. Stratton, C. T. Walker, et I. D. Palmer, « Measurement and analysis of fission gas release from BNFL's SBR MOX fuel », *J. Nucl. Mater.*, vol. 288, n° 1, p. 43-56, janv. 2001.
- [18] G. Oudinet *et al.*, « Characterization of plutonium distribution in MIMAS MOX by image analysis », *J. Nucl. Mater.*, vol. 375, n° 1, p. 86-94, mars 2008.
- [19] M. BOURGEOIS, « Retraitement du combustible - Principales opérations », *Ref TIP180WEB - Génie Nucl.*, juill. 2000.
- [20] N. Vigier, S. Grandjean, B. Arab-Chapelet, et F. Abraham, « Reaction mechanisms of the thermal conversion of Pu(IV) oxalate into plutonium oxide », *J. Alloys Compd.*, vol. 444–445, p. 594-597, oct. 2007.
- [21] « Médiathèque - Avancées des recherches sur la séparation-transmutation et le multi-recyclage du plutonium dans les réacteurs à flux de neutrons rapides ». .
- [22] S. Camaro, F. Audubert, P. Sorney, et S. Vaudez, « AFC - Fabrication des pastilles - Etat des connaissances - Axes d'innovation », Note technique DEC/SPUA-Ind. 0, mars 2013.
- [23] « Les réacteurs nucléaires à caloporteur sodium », Monographie CEA-Direction de l'Energie Nucléaire, nov. 2014.
- [24] « La corrosion et l'altération des matériaux du nucléaire », Monographie CEA-Direction de l'Energie Nucléaire, déc. 2008.
- [25] « Les combustibles nucléaires », Monographie CEA-Direction de l'Energie Nucléaire, janv. 2009.

- [26] C. Mesmin *et al.*, *Procédé de coprecipitation d'actinides et procédé de préparation d'oxydes mixtes d'actinides*. 2001.
- [27] S. GRANDJEAN, A. BERES, C. Maillard, J. ROUSSELLE, C. A. L. Atomique, et C. G. D. M. Nucleaires, *Procédé de coprecipitation d'actinides a des états d'oxydation distincts et procédé de préparation de composés mixtes d'actinides*. 2005.
- [28] E. Collins, S. L. Voit, et R. Vedder, « Evaluation of Coprecipitation Processes for the Synthesis of Mixed-Oxide Fuel Feedstock Materials », janv. 2011.
- [29] J. M. Dotson, C. B. Kincaid, G. E. Petersen, et I. N. Taylor, « Technical development of the COPRECAL (Coprecipitation-Calcination) co-conversion process », General Electric Co., GEFR-SP--225, 1980.
- [30] B. Bastide et A. Floreancig, « Procédé de fabrication de pastilles combustibles nucléaires frittées à partir de solutions précipitées à l'aide de peroxyde d'hydrogène en milieu acide », EP0491635B1, 10-juill-1996.
- [31] P. A. Haas, R. D. Arthur, W. B. Stines, F. N. W. F. Fabrication, P. A. Haas, et R. D. Arthur, « Development of Thermal Denitration to Prepare Uranium Oxide and Mixed Oxides for Nuclear Fuel Fabrication », 1981.
- [32] M. KOIZUMI *et al.*, « Development of a Process for Co-Conversion of Pu-U Nitrate Mixed Solutions to Mixed Oxide Powder Using Microwave Heating Method », *J. Nucl. Sci. Technol.*, vol. 20, n° 7, p. 529-536, juill. 1983.
- [33] K. J. Notz et P. A. Haas, « Properties and thermal decomposition of the double salts of uranyl nitrate-ammonium nitrate », *Thermochim. Acta*, vol. 155, p. 283-295, déc. 1989.
- [34] H. OSHIMA, « Development of Microwave Heating Method for Co-Conversion of Plutonium-Uranium Nitrate to MOX Powder », *J. Nucl. Sci. Technol.*, vol. 26, n° 1, p. 161-166, janv. 1989.
- [35] G. Loubert, « Etude de la précipitation quantitative de l'uranium et du plutonium sans rédox par de nouveaux ligands organiques », Lille, 2018.
- [36] N. Hibert, « Synthèse et caractérisations structurales de complexes à base de ligand peroxyde de plutonium », Lille, 2020.
- [37] M. Leblanc, « Synthèse par dénitrification thermique avancée, en présence d'additifs organiques, d'oxydes d'actinides dédiés à la fabrication de MOx (GEN IV) », Montpellier, 2019.
- [38] G. T. Seaborg, « Overview of the Actinide and Lanthanide (the f) Elements », *Radiochim. Acta*, vol. 61, n° 3-4, p. 115-122, 1993.
- [39] R. D. Shannon, « Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides », *Acta Crystallogr. A*, vol. 32, n° 5, p. 751-767, sept. 1976.
- [40] F. David, « Thermodynamic properties of lanthanide and actinide ions in aqueous solution », *J. Common Met.*, vol. 121, p. 27-42, juill. 1986.
- [41] J. N. Cross, E. M. Villa, S. Wang, J. Diwu, M. J. Polinski, et T. E. Albrecht-Schmitt, « Syntheses, Structures, and Spectroscopic Properties of Plutonium and Americium Phosphites and the Redetermination of the Ionic Radii of Pu(III) and Am(III) », *Inorg. Chem.*, vol. 51, n° 15, p. 8419-8424, août 2012.
- [42] B. Arab-Chapelet, S. Grandjean, G. Nowogrocki, et F. Abraham, « Synthesis and characterization of mixed An(IV)An(III) oxalates (An(IV) = Th, Np, U or Pu and An(III) = Pu or Am) », *J. Nucl. Mater.*, vol. 373, n° 1-3, p. 259-268, févr. 2008.
- [43] F. Abraham, B. Arab-Chapelet, M. Rivenet, C. Tamain, et S. Grandjean, « Actinide oxalates, solid state structures and applications », *Coord. Chem. Rev.*, vol. 266-267, p. 28-68, mai 2014.
- [44] M. C. Stennett, C. L. Corkhill, L. A. Marshall, et N. C. Hyatt, « Preparation, characterisation and dissolution of a CeO₂ analogue for UO₂ nuclear fuel », *J. Nucl. Mater.*, vol. 432, n° 1-3, p. 182-188, janv. 2013.
- [45] L. De Almeida, S. Grandjean, N. Vigier, et F. Patisson, « Insights into the Thermal Decomposition of Lanthanide(III) and Actinide(III) Oxalates – from Neodymium and Cerium to Plutonium », *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 2012, n° 31, p. 4986-4999, nov. 2012.
- [46] H. S. Kim, C. Y. Joung, B. H. Lee, J. Y. Oh, Y. H. Koo, et P. Heimgartner, « Applicability of CeO₂ as a surrogate for PuO₂ in a MOX fuel development », *J. Nucl. Mater.*, vol. 378, n° 1, p. 98-104, août 2008.

- [47] D. Horlait *et al.*, « Dilatometric study of $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ and $U_{1-x}Ce_xO_{2\pm\delta}$ reactive sintering », *J. Nucl. Mater.*, vol. 441, n° 1, p. 40-46, oct. 2013.
- [48] C. Lopez, X. Deschanel, J. M. Bart, J. M. Boubals, C. Den Auwer, et E. Simoni, « Solubility of actinide surrogates in nuclear glasses », *J. Nucl. Mater.*, vol. 312, n° 1, p. 76-80, janv. 2003.
- [49] M. Mogensen, N. M. Sammes, et G. A. Tompsett, « Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria », *Solid State Ion.*, vol. 129, n° 1, p. 63-94, 2000.
- [50] P. Fornasiero, G. Balducci, J. Kašpar, S. Meriani, R. Di Monte, et M. Graziani, « Metal-loaded CeO_2-ZrO_2 solid solutions as innovative catalysts for automotive catalytic converters », *Catal. Today*, vol. 29, n° 1-4, p. 47-52, 1996.
- [51] J. Kašpar, P. Fornasiero, et M. Graziani, « Use of CeO_2 -based oxides in the three-way catalysis », *Catal. Today*, vol. 50, n° 2, p. 285-298, avr. 1999.
- [52] A. Trovarelli, C. de Leitenburg, M. Boaro, et G. Dolcetti, « The utilization of ceria in industrial catalysis », *Catal. Today*, vol. 50, n° 2, p. 353-367, avr. 1999.
- [53] H. C. Yao et Y. F. Y. Yao, « Ceria in automotive exhaust catalysts », *J. Catal.*, vol. 86, n° 2, p. 254-265, avr. 1984.
- [54] E. Mamontov, T. Egami, R. Brezny, M. Koranne, et S. Tyagi, « Lattice Defects and Oxygen Storage Capacity of Nanocrystalline Ceria and Ceria-Zirconia », *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, n° 47, p. 11110-11116, nov. 2000.
- [55] V. D. Kosynkin *et al.*, « The study of process production of polishing powder based on cerium dioxide », *J. Alloys Compd.*, vol. 303-304, p. 421-425, mai 2000.
- [56] A. Katelnikovas *et al.*, « Photoluminescence in sol-gel-derived YAG:Ce phosphors », *J. Cryst. Growth*, vol. 304, n° 2, p. 361-368, juin 2007.
- [57] L. Truffault *et al.*, « Application of nanostructured Ca doped CeO_2 for ultraviolet filtration », *Mater. Res. Bull.*, vol. 45, n° 5, p. 527-535, mai 2010.
- [58] A. S. Karakoti *et al.*, « Nanoceria as antioxidant: Synthesis and biomedical applications », *JOM*, vol. 60, n° 3, p. 33-37, mars 2008.
- [59] E. S. Putna, J. Stubenrauch, J. M. Vohs, et R. J. Gorte, « Ceria-Based Anodes for the Direct Oxidation of Methane in Solid Oxide Fuel Cells », *Langmuir*, vol. 11, n° 12, p. 4832-4837, déc. 1995.
- [60] H. Inaba et H. Tagawa, « Ceria-based solid electrolytes », *Solid State Ion.*, vol. 83, n° 1-2, p. 1-16, 1996.
- [61] Y. Zhou et M. N. Rahaman, « Effect of redox reaction on the sintering behavior of cerium oxide », *Acta Mater.*, vol. 45, n° 9, p. 3635-3639, 1997.
- [62] E. Matijević et W. P. Hsu, « Preparation and properties of monodispersed colloidal particles of lanthanide compounds. I. Gadolinium, europium, terbium, samarium, and cerium(III) », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 118, n° 2, p. 506-523, 1987.
- [63] P.-L. Chen et I.-W. Chen, « Reactive Cerium(IV) Oxide Powders by the Homogeneous Precipitation Method », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 76, n° 6, p. 1577-1583, juin 1993.
- [64] P.-L. Chen et I.-W. Chen, « Sintering of fine oxide powders: I, microstructural evolution », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 79, n° 12, p. 3129-3141, 1996.
- [65] S. Nakane, T. Tachi, M. Yoshinaka, K. Hirota, et O. Yamaguchi, « Characterization and sintering of reactive cerium(IV) oxide powders prepared by the hydrazine method », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 80, n° 12, p. 3221-3224, 1997.
- [66] J.-G. Li, T. Ikegami, Y. Wang, et T. Mori, « Reactive ceria nanopowders via carbonate precipitation », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 85, n° 9, p. 2376-2378, 2002.
- [67] M. A. Gabal, S. A. K. Elroby, et A. Y. Obaid, « Synthesis and characterization of nano-sized ceria powder via oxalate decomposition route », *Powder Technol.*, vol. 229, p. 112-118, 2012.
- [68] J.-G. Li, T. Ikegami, J.-H. Lee, et T. Mori, « Characterization and sintering of nanocrystalline CeO_2 powders synthesized by a mimic alkoxide method », *Acta Mater.*, vol. 49, n° 3, p. 419-426, 2001.
- [69] Y. C. Zhou, « Hydrothermal synthesis and sintering of ultrafine CeO_2 powders », *J. Mater. Res.*, vol. 8, n° 7, p. 1680-1686, 1993.
- [70] M. Hirano et E. Kato, « Hydrothermal synthesis of cerium(IV) oxide », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 79, n° 3, p. 777-780, 1996.

- [71] M. Hirano et E. Kato, « The hydrothermal synthesis of ultrafine cerium(IV) oxide powders », *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 15, n° 14, p. 1249-1250, 1996.
- [72] M. Hirano, T. Miwa, et M. Inagaki, « Low-temperature direct synthesis of nanoparticles of fluorite-type ceria-zirconia solid solutions by “Forced cohydrolysis” at 100°C », *J. Solid State Chem.*, vol. 158, n° 1, p. 112-117, 2001.
- [73] Y. Zhou, R. J. Phillips, et J. A. Switzer, « Electrochemical synthesis and sintering of nanocrystalline cerium(IV) oxide powders », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 78, n° 4, p. 981-985, 1995.
- [74] N. Guillou, J. P. Auffrédic, et D. Louër, « Thermal behavior and crystal structure of ceric and cerous rubidium nitrates », *J. Solid State Chem.*, vol. 122, n° 1, p. 59-67, 1996.
- [75] N. Guillou, L. C. Nistor, H. Fuess, et H. Hahn, « Microstructural studies of nanocrystalline CeO₂ produced by gas condensation », *Nanostructured Mater.*, vol. 8, n° 5, p. 545-557, 1997.
- [76] X. Yu, F. Li, X. Ye, X. Xin, et Z. Xue, « Synthesis of cerium(IV) oxide ultrafine particles by solid-state reactions », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 83, n° 4, p. 964-966, 2000.
- [77] T. Mokkelbost, I. Kaus, T. Grande, et M.-A. Einarsrud, « Combustion synthesis and characterization of nanocrystalline CeO₂-based powders », *Chem. Mater.*, vol. 16, n° 25, p. 5489-5494, 2004.
- [78] D.-Y. Chung, E.-H. Kim, E.-H. Lee, et J.-H. Yoo, « Solubility of Rare Earth Oxalate in Oxalic and Nitric Acid Media », *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 4, n° 4, p. 277-284, 1998.
- [79] W. Hummel, G. Anderegg, L. Rao, I. Puigdomenech, et O. Tochimaya, *Chemical Thermodynamics of Compounds and Complexes of U, Np, Pu, Am, Tc, Se, Ni and Zr With Selected Organic Ligands*. Elsevier, 2005.
- [80] A. Magrez, M. Caldes, O. Joubert, et M. Ganne, « A new ‘Chimie Douce’ approach to the synthesis of Sr_{1-x}La_{1+x}Al_{1-x}Mg_xO₄ with K₂NiF₄ structure type », *Solid State Ion.*, vol. 151, n° 1-4, p. 365-370, nov. 2002.
- [81] A. Douy, « Polyacrylamide gel: an efficient tool for easy synthesis of multicomponent oxide precursors of ceramics and glasses », *Int. J. Inorg. Mater.*, vol. 3, n° 7, p. 699-707, nov. 2001.
- [82] H. Wang, L. Gao, W. li, et Q. li, « Preparation of nanoscale α-Al₂O₃ powder by the polyacrylamide gel method », *Nanostructured Mater.*, vol. 11, n° 8, p. 1263-1267, nov. 1999.
- [83] M. Tahmasebpour, A. A. Babaluo, S. Shafiei, et E. Pipelzadeh, « Studies on the synthesis of α-Al₂O₃ nanopowders by the polyacrylamide gel method », *Powder Technol.*, vol. 191, n° 1-2, p. 91-97, avr. 2009.
- [84] G. Dezanneau, A. Sin, H. Roussel, H. Vincent, et M. Audier, « Synthesis and characterisation of La_{1-x}MnO_{3±δ} nanopowders prepared by acrylamide polymerisation », *Solid State Commun.*, vol. 121, n° 2-3, p. 133-137, janv. 2002.
- [85] A. Tarancón, G. Dezanneau, J. Arbiol, F. Peiró, et J. R. Morante, « Synthesis of nanocrystalline materials for SOFC applications by acrylamide polymerisation », *J. Power Sources*, vol. 118, n° 1-2, p. 256-264, mai 2003.
- [86] N. Liu, Y. Yuan, P. Majewski, et F. Aldinger, « Synthesis of La_{0.85}Sr_{0.15}Ga_{0.85}Mg_{0.15}O_{2.85} materials for SOFC applications by acrylamide polymerization », *Mater. Res. Bull.*, vol. 41, n° 3, p. 461-468, mars 2006.
- [87] A. Chesnaud, O. Joubert, M. T. Caldes, S. Ghosh, Y. Piffard, et L. Brohan, « Cuspidine-Like Compounds Ln₄[Ga_{2(1-x)}Ge_{2x}O_{7+x}□_{1-x}]O₂ (Ln = La, Nd, Gd; x ≤ 0.4) », *Chem. Mater.*, vol. 16, n° 25, p. 5372-5379, déc. 2004.
- [88] Y. ZHENG, S. WANG, Z. WANG, L. WU, et Y. SUN, « Synthesis and characterization of Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9} nanopowders using an acrylamide polymerization process », *J. Rare Earths*, vol. 28, n° 1, p. 92-95, févr. 2010.
- [89] X. Su, J. Zhou, G. Bai, J. Zhang, et P. Zhao, « Low temperature synthesis and characterization of YAG nanopowders by polyacrylamide gel method », *Ceram. Int.*, vol. 42, n° 15, p. 17497-17502, nov. 2016.
- [90] C. LIU, R. YU, Z. XU, J. CAI, X. YAN, et X. LUO, « Crystallization, morphology and luminescent properties of YAG:Ce³⁺ phosphor powder prepared by polyacrylamide gel method », *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 17, n° 5, p. 1093-1099, oct. 2007.
- [91] T. Chartier, « Ceramic Forming Processes », in *Ceramic Materials*, P. Boch et J.-C. Niepce, Éd. ISTE, 2007, p. 123-197.

- [92] R. Moreno, A. Salomoni, I. Stamenkovic, et S. M. Castanho, « Colloidal Filtration of Silicon Nitride Aqueous Slips, Part II: Slip Casting and Pressure Casting Performance », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 19, n° 1, p. 49-59, janv. 1999.
- [93] F. F. Lange, « Powder Processing Science and Technology for Increased Reliability », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 72, n° 1, p. 3-15, janv. 1989.
- [94] W. M. Sigmund, N. S. Bell, et L. Bergström, « Novel Powder-Processing Methods for Advanced Ceramics », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 83, n° 7, p. 1557-1574, juill. 2000.
- [95] J. A. Lewis, « Colloidal Processing of Ceramics », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 83, n° 10, p. 2341-2359, oct. 2000.
- [96] A. Krell et J. Klimke, « Effects of the Homogeneity of Particle Coordination on Solid-State Sintering of Transparent Alumina », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 89, n° 6, p. 1985-1992, juin 2006.
- [97] A. Krell, T. Hutzler, et J. Klimke, « Transmission physics and consequences for materials selection, manufacturing, and applications », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 29, n° 2, p. 207-221, janv. 2009.
- [98] M. A. Janney, « Method for molding ceramic powders », US4894194 A, 16-janv-1990.
- [99] M. A. Janney et O. O. Omatete, « Method for molding ceramic powders using a water-based gel casting », US5028362 A, 02-juill-1991.
- [100] M. A. Janney et O. O. Omatete, « Method for molding ceramic powders using a water-based gel casting process », US5145908 A, 08-sept-1992.
- [101] A. C. Young, O. O. Omatete, M. A. Janney, et P. A. Menchhofer, « Gelcasting of Alumina », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 74, n° 3, p. 612-618, mars 1991.
- [102] A. Müller, F. Yu, et M. Willert-Porada, « Cellulose acetate based gelcasting process for Gd-containing ceramic bodies », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 26, n° 13, p. 2743-2751, 2006.
- [103] C. Zhang, X. Huang, Y. Yin, F. Xia, J. Dai, et Z. Zhu, « Preparation of boron carbide–aluminum composites by non-aqueous gelcasting », *Ceram. Int.*, vol. 35, n° 6, p. 2255-2259, août 2009.
- [104] J.-M. Wu, X.-H. Wang, Y.-N. Fan, X. Shi, et W.-Z. Lu, « Microstructures and dielectric properties of Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃–MgO ceramics prepared by non-aqueous gelcasting and dry pressing », *Mater. Res. Bull.*, vol. 46, n° 12, p. 2217-2221, déc. 2011.
- [105] L. Zhou, Y. Huang, et Z. Xie, « Gelcasting of concentrated aqueous silicon carbide suspension », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 20, n° 1, p. 85-90, janv. 2000.
- [106] J. Ma, Z. Xie, H. Miao, Y. Huang, et Y. Cheng, « Gelcasting of ceramic suspension in acrylamide/polyethylene glycol systems », *Ceram. Int.*, vol. 28, n° 8, p. 859-864, 2002.
- [107] J. Ma, Z. Xie, H. Miao, Y. Huang, Y. Cheng, et W. Yang, « Gelcasting of alumina ceramics in the mixed acrylamide and polyacrylamide systems », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 23, n° 13, p. 2273-2279, déc. 2003.
- [108] J. Ma, Z. Xie, H. Miao, L. Zhou, Y. Huang, et Y. Cheng, « Elimination of Surface Spallation of Alumina Green Bodies Prepared by Acrylamide-Based Gelcasting via Poly(vinylpyrrolidone) », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 86, n° 2, p. 266-272, févr. 2003.
- [109] Z.-P. Xie, Y.-B. Cheng, et Y. Huang, « Formation of silicon nitride bonded silicon carbide by aqueous gelcasting », *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 349, n° 1-2, p. 20-28, mai 2003.
- [110] M. A. Janney, O. O. Omatete, C. A. Walls, S. D. Nunn, R. J. Ogle, et G. Westmoreland, « Development of Low-Toxicity Gelcasting Systems », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 81, n° 3, p. 581-591, mars 1998.
- [111] J. Ma *et al.*, « Gelcasting of alumina with a mixed PVP–MAM system », *Ceram. Int.*, vol. 31, n° 7, p. 1015-1019, 2005.
- [112] M. Potoczek, « A catalytic effect of alumina grains onto polymerization rate of methacrylamide-based gelcasting system », *Ceram. Int.*, vol. 32, n° 7, p. 739-744, 2006.
- [113] F.-Z. Zhang, T. Kato, M. Fuji, et M. Takahashi, « Gelcasting fabrication of porous ceramics using a continuous process », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 26, n° 4-5, p. 667-671, 2006.
- [114] F. S. Ortega, P. Sepulveda, et V. C. Pandolfelli, « Monomer systems for the gelcasting of foams », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 22, n° 9, p. 1395-1401, sept. 2002.
- [115] C. Tallón, R. Moreno, M. I. Nieto, D. Jach, G. Rokicki, et M. Szafran, « Gelcasting Performance of Alumina Aqueous Suspensions with Glycerol Monoacrylate: A New Low-Toxicity Acrylic Monomer », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 90, n° 5, p. 1386-1393, mai 2007.

- [116] C. Tallon, D. Jach, R. Moreno, M. I. Nieto, G. Rokicki, et M. Szafran, « Gelcasting of alumina suspensions containing nanoparticles with glycerol monoacrylate », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 29, n° 5, p. 875-880, mars 2009.
- [117] K. Cai, Y. Huang, et J. Yang, « Alumina gelcasting by using HEMA system », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 25, n° 7, p. 1089-1093, mai 2005.
- [118] K. Cai, Y. Huang, et J. Yang, « A Synergistic Low-Toxicity Gelcasting System by Using HEMA and PVP », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 88, n° 12, p. 3332-3337, déc. 2005.
- [119] I. T. Smith, « The mechanism of the crosslinking of epoxide resins by amines », *Polymer*, vol. 2, n° Supplement C, p. 95-108, janv. 1961.
- [120] C. Barrere et F. D. Maso, « Résines époxy réticulées par des polyamines : structure et propriétés », *Rev. Inst. Fr. Pétrole*, vol. 52, n° 3, p. 317-335, 1997.
- [121] X. Mao, S. Shimai, M. Dong, et S. Wang, « Gelcasting of alumina using epoxy resin as a gelling agent », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 90, n° 3, p. 986-988, 2007.
- [122] X. Mao, S. Shimai, et S. Wang, « Gelcasting of alumina foams consolidated by epoxy resin », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 28, n° 1, p. 217-222, janv. 2008.
- [123] M. Dong, X. Mao, Z. Zhang, et Q. Liu, « Gelcasting of SiC using epoxy resin as gel former », *Ceram. Int.*, vol. 35, n° 4, p. 1363-1366, mai 2009.
- [124] S. M. Olhero, L. Garcia-Gancedo, T. W. Button, F. J. Alves, et J. M. F. Ferreira, « Innovative fabrication of PZT pillar arrays by a colloidal approach », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 32, n° 5, p. 1067-1075, 2012.
- [125] R. Xie, D. Zhang, X. Zhang, K. Zhou, et T. W. Button, « Gelcasting of alumina ceramics with improved green strength », *Ceram. Int.*, vol. 38, n° 8, p. 6923-6926, déc. 2012.
- [126] S. M. Olhero, E. Lopes, et J. M. F. Ferreira, « Fabrication of ceramic microneedles – The role of specific interactions between processing additives and the surface of oxide particles in Epoxy Gel Casting », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 36, n° 16, p. 4131-4140, 2016.
- [127] X. Mao, S. Shimai, M. Dong, et S. Wang, « Investigation of New Epoxy Resins for the Gel Casting of Ceramics », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 91, n° 4, p. 1354-1356, avr. 2008.
- [128] R. Xie, K. Zhou, X. Gan, et D. Zhang, « Effects of Epoxy Resin on Gelcasting Process and Mechanical Properties of Alumina Ceramics », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 96, n° 4, p. 1107-1112, avr. 2013.
- [129] X. Wang, Z.-P. Xie, Y. Huang, et Y.-B. Cheng, « Gelcasting of silicon carbide based on gelation of sodium alginate », *Ceram. Int.*, vol. 28, n° 8, p. 865-871, 2002.
- [130] Y. Jia, Y. Kanno, et Z. Xie, « New gel-casting process for alumina ceramics based on gelation of alginate », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 22, n° 12, p. 1911-1916, nov. 2002.
- [131] J. Ma, Z. Xie, H. Miao, B. Zhang, X. Lin, et Y. Cheng, « Gelcasting of alumina ceramic components in nontoxic Na-alginate–CaIO₃–PVP systems », *Mater. Des.*, vol. 26, n° 4, p. 291-296, 2005.
- [132] A. J. Millán, R. Moreno, et M. I. Nieto, « Thermogelling polysaccharides for aqueous gelcasting—part I: a comparative study of gelling additives », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 22, n° 13, p. 2209-2215, déc. 2002.
- [133] S. M. Olhero, G. Tari, M. A. Coimbra, et J. M. F. Ferreira, « Synergy of polysaccharide mixtures in gelcasting of alumina », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 20, n° 4, p. 423-429, avr. 2000.
- [134] A. J. Millán, M. I. Nieto, C. Baudín, et R. Moreno, « Thermogelling polysaccharides for aqueous gelcasting—part II: influence of gelling additives on rheological properties and gelcasting of alumina », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 22, n° 13, p. 2217-2222, déc. 2002.
- [135] I. Santacruz, M. I. Nieto, et R. Moreno, « Alumina bodies with near-to-theoretical density by aqueous gelcasting using concentrated agarose solutions », *Ceram. Int.*, vol. 31, n° 3, p. 439-445, 2005.
- [136] Y. Chen, Z. Xie, J. Yang, et Y. Huang, « Alumina casting based on gelation of gelatine », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 19, n° 2, p. 271-275, 1999.
- [137] A. J. Millán, M. I. Nieto, et R. Moreno, « Aqueous Gel-Forming of Silicon Nitride Using Carrageenans », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 84, n° 1, p. 62-64, janv. 2001.

- [138] S. B. Johnson, D. E. Dunstan, et G. V. Franks, « Rheology of cross-linked chitosan-alumina suspensions used for a new gelcasting process », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 85, n° 7, p. 1699-1705, 2002.
- [139] Y. Sun, S. Shimai, X. Peng, G. Zhou, H. Kamiya, et S. Wang, « Fabrication of transparent Y2O3 ceramics via aqueous gelcasting », *Ceram. Int.*, vol. 40, n° 6, p. 8841-8845, juill. 2014.
- [140] X. Qin *et al.*, « Gelcasting of transparent YAG ceramics by a new gelling system », *Ceram. Int.*, vol. 40, n° 8, Part B, p. 12745-12750, sept. 2014.
- [141] K. Prabhakaran, S. Ananthakumar, et C. Pavithran, « Gel Casting of Alumina using Boehmite as a Binder », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 19, n° 16, p. 2875-2881, déc. 1999.
- [142] M. H. Bocanegra-Bernal et B. Matovic, « Dense and near-net-shape fabrication of Si3N4 ceramics », *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 500, n° 1-2, p. 130-149, 2009.
- [143] M. D. M. Innocentini, R. K. Faleiros, J. Pisani, I. Thijs, J. Luyten, et S. Mullens, « Permeability of porous gelcast scaffolds for bone tissue engineering », *J. Porous Mater.*, vol. 17, n° 5, p. 615-627, 2010.
- [144] M. Potoczek, A. Zima, Z. Paszkiewicz, et A. Ślósarczyk, « Manufacturing of highly porous calcium phosphate bioceramics via gel-casting using agarose », *Ceram. Int.*, vol. 35, n° 6, p. 2249-2254, 2009.
- [145] F. S. Ortega, F. A. O. Valenzuela, C. H. Scuracchio, et V. C. Pandolfelli, « Alternative gelling agents for the gelcasting of ceramic foams », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 23, n° 1, p. 75-80, janv. 2003.
- [146] R. Chen, Y. Huang, C.-A. Wang, et J. Qi, « Ceramics with ultra-low density fabricated by gelcasting: An unconventional view », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 90, n° 11, p. 3424-3429, 2007.
- [147] P. Sepulveda, F. S. Ortega, M. D. M. Innocentini, et V. C. Pandolfelli, « Properties of highly porous hydroxyapatite obtained by the gelcasting of foams », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 83, n° 12, p. 3021-3024, 2000.
- [148] Y.-F. Liu, X.-Q. Liu, H. Wei, et G.-Y. Meng, « Porous mullite ceramics from national clay produced by gelcasting », *Ceram. Int.*, vol. 27, n° 1, p. 1-7, 2001.
- [149] C. Strozi, P. Colombo, et M. Raymundo, « Geopolymer foams by gelcasting », *Ceram. Int.*, vol. 40, n° 4, p. 5723-5730, 2014.
- [150] Y. Rabinovitch, R. Boulesteix, et A. Maitre, « Procédé de fabrication de céramiques de yag polycristallin et utilisation des céramiques obtenues », FR3039829A1, 10-févr-2017.
- [151] X. Mao, S. Shimai, M. Dong, et S. Wang, « Gelcasting and Pressureless Sintering of Translucent Alumina Ceramics », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 91, n° 5, p. 1700-1702, mai 2008.
- [152] W. Xu, J. Yang, Y. Jin, et T. Qiu, « Aqueous gelcasting of yttrium iron garnet », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 33, n° 5, p. 1023-1028, mai 2013.
- [153] W. Chen, Y. Kinemuchi, K. Watari, T. Tamura, et K. Miwa, « Grain-oriented Bi4Ti3O12 ferroelectric ceramics prepared by magnetic alignment », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 89, n° 2, p. 490-493, 2006.
- [154] J.-M. Wu, W.-Z. Lu, W. Lei, et X.-C. Wang, « Preparation of ZnAl2O4-based microwave dielectric ceramics and GPS antenna by aqueous gelcasting », *Mater. Res. Bull.*, vol. 46, n° 9, p. 1485-1489, 2011.
- [155] Y. Gu, X. Liu, G. Meng, et D. Peng, « Porous YSZ ceramics by water-based gelcasting », *Ceram. Int.*, vol. 25, n° 8, p. 705-709, déc. 1999.
- [156] L. Zhang, Y. Zhang, Y. D. Zhen, et S. P. Jiang, « Lanthanum Strontium Manganite Powders Synthesized by Gel-Casting for Solid Oxide Fuel Cell Cathode Materials », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 90, n° 5, p. 1406-1411, mai 2007.
- [157] Y. Yin, W. Zhu, C. Xia, et G. Meng, « Gel-cast NiO-SDC composites as anodes for solid oxide fuel cells », *J. Power Sources*, vol. 132, n° 1-2, p. 36-41, 2004.
- [158] J.-G. Cheng, S.-W. Zha, J. Huang, X.-Q. Liu, et G.-Y. Meng, « Sintering behavior and electrical conductivity of Ce0.9Gd0.1O1.95 powder prepared by the gel-casting process », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 78, n° 3, p. 791-795, févr. 2003.
- [159] M. Molenda *et al.*, « Application of gelcasting process in ceria membranes formation », *Solid State Ion.*, vol. 188, n° 1, p. 135-139, avr. 2011.

- [160] D. Guo, K. Cai, L. Li, et Z. Gui, « Application of gelcasting to the fabrication of piezoelectric ceramic parts », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 23, n° 7, p. 1131-1137, 2003.
- [161] I. Ganesh, S. M. Olhero, P. M. C. Torres, et J. M. F. Ferreira, « Gelcasting of Magnesium Aluminate Spinel Powder », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 92, n° 2, p. 350-357, févr. 2009.
- [162] M. Takahashi, K. Adachi, R. L. Menchavez, et M. Fuji, « Fabrication of semi-conductive ceramics by combination of gelcasting and reduction sintering », *J. Mater. Sci.*, vol. 41, n° 7, p. 1965-1972, 2006.
- [163] P. Melard, M. Peltier, et F. TASTU, « Nouvelle composition de polissage a base de cerium et son procede de fabrication », FR2549846B1, 26-déc-1986.
- [164] P. Melard et F. L. L. T. TASTU, « Composition de polissage à base de cérium et son procédé de fabrication », EP0126675A1, 28-nov-1984.
- [165] F. TASTU et P. Melard, « Composition de polissage a base de cerium destinee au polissage des verres organiques », FR2604443A1, 01-avr-1988.
- [166] L. J.-L. Le et F. TASTU, « Composition de polissage perfectionnée à base de cérium et son procédé de préparation », EP0320338B1, 12-août-1992.
- [167] C. Gourlaouen, J.-M. Heintz, C. Magnier, P. Maestro, J.-C. Bernier, et P. Poix, « Nouvel oxyde cerique, son procede de fabrication et ses applications », FR2583034A1, 12-déc-1986.
- [168] W. W. Wendlandt, « Thermal Decomposition of Scandium, Yttrium, and Rare Earth Metal Oxalates », *Anal. Chem.*, vol. 30, n° 1, p. 58-61, 1958.
- [169] V. V. Subba Rao, R. V. G. Rao, et A. B. Biswas, « Thermogravimetric analysis of La, Ce, Pr and Nd oxalates in air and in carbon dioxide atmosphere », *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 27, n° 12, p. 2525-2531, déc. 1965.
- [170] K. G. Nair, V. V. Sreerajan, V. S. V. Nayar, et C. G. R. Nair, « Thermal decomposition studies. Part XIII. Kinetics of the thermal decomposition of the oxalates of the rare earths, yttrium and titanium », *Thermochim. Acta*, vol. 39, n° 3, p. 253-266, août 1980.
- [171] W. Ollendorff et F. Weigel, « The crystal structure of some lanthanide oxalate decahydrates, $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, with Ln = La, Ce, Pr, and Nd », *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, vol. 5, n° 4, p. 263-269, avr. 1969.
- [172] P. Boch et J.-C. Nièpce, *Ceramic Materials: Processes, Properties, and Applications*. John Wiley & Sons, 2010.
- [173] S. J. Lukaszewicz et J. S. Reed, « Character and Compaction Response of Spray-Dried Agglomerate », *Am. Ceram. Soc. Bull.*, vol. 57, p. 798-801, 805, sept. 1978.
- [174] D. BERNACHE-ASSOLLANT et J.-P. BONNET, « Frittage : aspects physico-chimiques - Partie 1 : frittage en phase solide », juill. 2005.
- [175] M. N. Rahaman, *Ceramic Processing and Sintering*. CRC Press, 2003.
- [176] M. Caisso, R. Boulesteix, S. Picart, A. Maître, T. Delahaye, et A. Ayrat, « Investigation of the Sintering Mechanisms for (U,Am)O₂ Pellets Obtained by CRMP Process », *Procedia Chem.*, vol. 21, p. 357-364, janv. 2016.
- [177] G. A. Parks et P. L. de Bruyn, « THE ZERO POINT OF CHARGE OF OXIDES I », *J. Phys. Chem.*, vol. 66, n° 6, p. 967-973, juin 1962.
- [178] G. A. Parks, « The Isoelectric Points of Solid Oxides, Solid Hydroxides, and Aqueous Hydroxo Complex Systems », *Chem. Rev.*, vol. 65, n° 2, p. 177-198, avr. 1965.
- [179] R. H. Yoon, T. Salman, et G. Donnay, « Predicting points of zero charge of oxides and hydroxides », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 70, n° 3, p. 483-493, juill. 1979.
- [180] L. A. De Faria et S. Trasatti, « The Point of Zero Charge of CeO₂ », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 167, n° 2, p. 352-357, oct. 1994.
- [181] M. Olsson, A.-M. Jakobsson, et Y. Albinsson, « Surface Charge Densities of Two Actinide(IV) Oxides: UO₂ and ThO₂ », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 256, n° 2, p. 256-261, déc. 2002.
- [182] M. Kosmulski, *Surface Charging and Points of Zero Charge*. CRC Press, 2009.
- [183] A. Pringuet, « Granulation d'une poudre d'anatase par voie colloïdale : étude de formulations pour l'élaboration de sphères poreuses millimétriques », 2010.
- [184] H. Sarraf et R. Herbig, « Electrokinetic sonic amplitude measurement of concentrated alumina suspensions: Effect of electrosteric stabilization », *J. Ceram. Soc. Jpn.*, vol. 116, n° 1357, p. 928-934, 2008.

- [185] J. Davies et J. G. P. Binner, « The role of ammonium polyacrylate in dispersing concentrated alumina suspensions », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 20, n° 10, p. 1539-1553, sept. 2000.
- [186] L. H. Luo, A. I. Y. Tok, et F. Y. C. Boey, « Aqueous tape casting of 10mol%-Gd₂O₃-doped CeO₂ nano-particles », *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 429, n° 1, p. 266-271, août 2006.
- [187] A. Akbari-Fakhrabadi, R. V. Mangalaraja, F. A. Sanhueza, R. E. Avila, S. Ananthakumar, et S. H. Chan, « Nanostructured Gd–CeO₂ electrolyte for solid oxide fuel cell by aqueous tape casting », *J. Power Sources*, vol. 218, p. 307-312, nov. 2012.
- [188] X. Mao, S. Shimai, S. Wang, M. Dong, et L. Jin, « Rheological characterization of a gelcasting system based on epoxy resin », *Ceram. Int.*, vol. 35, n° 1, p. 415-420, janv. 2009.
- [189] F. La Lumia, « Développement de procédés de fabrication de combustibles UO₂-PuO₂ par voie liquide », Limoges, 2019.
- [190] A. Costagliola, « Évaluation du comportement sous rayonnement alpha de la butyraldoxime, substituant potentiel au nitrate d'hydrazinium dans le procédé PUREX », 2015.
- [191] J. W. T. Spinks et R. J. Woods, « AN INTRODUCTION TO RADIATION CHEMISTRY », p. 72.
- [192] L. Caër et Sophie, « Water Radiolysis: Influence of Oxide Surfaces on H₂ Production under Ionizing Radiation », *Water*, vol. 3, n° 1, p. 235-253, févr. 2011.
- [193] M. FONTANILLE et J.-P. VAIRON, « Polymérisation », *Tech. Ing. Plastochimie Anal. Phys.-Chim.*, vol. base documentaire : TIB139DUO., n° ref. article : am3040, 2009.
- [194] G. Czapski, B. H. J. Bielski, et N. Sutin, « The kinetics of the oxidation of hydrogen peroxide by cerium(IV) », *J. Phys. Chem.*, vol. 67, n° 1, p. 201-203, 1963.
- [195] M. Kitagawa et Y. Tokiwa, « Polymerization of vinyl sugar ester using ascorbic acid and hydrogen peroxide as a redox reagent », *Carbohydr. Polym.*, vol. 64, n° 2, p. 218-223, mai 2006.
- [196] D. Arizmendi-Cotero, R. M. Gómez-Espinosa, O. Dublán García, V. Gómez-Vidales, et A. Dominguez-Lopez, « Electron paramagnetic resonance study of hydrogen peroxide/ascorbic acid ratio as initiator redox pair in the inulin-gallic acid molecular grafting reaction », *Carbohydr. Polym.*, vol. 136, n° Supplement C, p. 350-357, janv. 2016.
- [197] M. B. Davies, « Reactions of L-ascorbic acid with transition metal complexes », *Polyhedron*, vol. 11, n° 3, p. 285-321, janv. 1992.
- [198] B. Zümreoglu-Karan, « The coordination chemistry of Vitamin C: An overview », *Coord. Chem. Rev.*, vol. 250, n° 17, p. 2295-2307, sept. 2006.

Annexes



Annexe 1. Techniques expérimentales

1.A. Caractérisations des poudres, des crus et des frittés

1.A.1. Pycnométrie hélium

Cette technique de caractérisation non destructive permet de déterminer la masse volumique vraie des poudres et des solides frittés (poreux) dont l'unité dans le système international est le $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$, par le principe de déplacement d'un gaz (hélium). La manipulation consiste à remplir au 2/3 une cellule de mesure, de volume V_c , de poudre, de masse m_e et de volume théorique V_e . La cellule est ensuite placée sous vide dans le pycnomètre à hélium (*Micrometrics, accupyc 1340*), et mise en relation avec une cellule vide de volume de référence V_r . Le système est rempli d'hélium jusqu'à la pression atmosphérique. La cellule est ensuite isolée et la pression va augmenter jusqu'à atteindre une valeur $P_1 > P_a$. La communication entre la cellule et le volume de référence est faite, c'est-à-dire que le gaz se détend entre les deux volumes, pour atteindre une pression d'équilibre P_2 . Une démonstration théorique permet d'aboutir au volume de poudre selon la relation suivante :

$$V_e = V_c - \frac{(P_1 - P_2)}{P_2} \times V_r$$

Enfin d'après la quantité de poudre, on remonte à la masse volumique de l'échantillon selon :

$$\rho_e = \frac{m_e}{V_e}$$

1.A.2. Mesure de surface spécifique par la méthode BET

La surface spécifique d'un solide caractérise la surface de contact entre le solide et son environnement extérieur (gaz). Plus elle est élevée, plus elle est réactive. Elle correspond à la surface (m^2) développée par unité de masse (g), la porosité fermée n'est cependant pas prise en compte. La surface spécifique ($S_{\text{BET}} = S/m$) est exprimée en $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. La mesure repose sur le phénomène d'adsorption en multicouches de molécules d'azote selon la théorie de BRUNAUER, EMETT et TELLER (B.E.T). Ce dernier consiste en la fixation d'un gaz à la surface d'un solide par liaisons de Van Der Waals : interactions électriques de faibles intensités. L'appareil utilisé est un (*Micrometrics, ASAP 2020*) et travaille sur la méthode BET 8pts. Il permet de déterminer la quantité de gaz nécessaire à la formation de la monocouche de molécules de gaz à la surface du solide. La connaissance du volume gazeux fixé permet de remonter à la surface recouverte et à terme à l'aire spécifique du matériau. Les mesures sont effectuées sous azote après un dégazage de la poudre à 350°C pendant 10h.

1.A.3. Diffraction des rayons X

Le montage utilisé est un diffractomètre de géométrie de type Bragg-Brentano (*Bruker D8 Advance*). La diffraction consiste en une diffusion élastique dans des directions discrètes de l'espace. Un échantillon polycristallin est irradié avec un rayonnement issu d'un tube à rayons X (cuivre). Ce dernier émet plusieurs longueurs d'onde mais seulement une ou deux raies sont sélectionnées par un monochromateur ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Ensuite un rayonnement diffracté est émis et l'intensité de ce dernier est mesurée par un détecteur placée sous un angle de 2θ . Par la suite, une courbe représentant l'intensité des raies en fonction de l'angle 2θ est créée. Elle est appelée diffractogramme. L'information principale est stockée dans les pics de diffraction. Ils sont caractérisés par leur position, leur intensité (aire de la raie), la largeur de la raie ainsi que sa forme. Les positions des raies sont liées au réseau cristallin et à sa symétrie. L'indexation des pics à partir d'une maille cubique s'effectue selon les équations suivantes (loi de Bragg) :

$$\lambda = 2d * \sin \theta$$

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

avec λ la longueur d'onde monochromatique du cuivre (0,15406 nm), d la distance inter-réticulaire (distance entre 2 plans d'atomes voisins), θ l'angle de diffraction, a le paramètre de la maille de CeO_2 (0,5411 nm) et h, k, l les indices de Miller. Les réflexions pourront être caractérisées grâce à cette distance inter-réticulaire $d(hkl)$ qui représente la distance entre les plans d'atomes d'un composé. Le logiciel est configuré pour effectuer une mesure de 20° à 90° avec un pas de $0,030^\circ$ et une mesure d'1,5 s par pas. Pour finir, le logiciel EVA va permettre une identification de phases d'après le diffractogramme obtenu. Les pics de diffraction ont été indexés à partir de fiches d'indexation PDF de la base de données ICDD. La poudre est placée sur un porte échantillon en PVC. Le surplus de matière est ôté à l'aide d'une plaque de verre afin d'obtenir une surface plane. Il est cependant essentiel de ne pas passer la poudre avec afin d'éviter une quelconque orientation préférentielle des grains.

1.A.4. Analyses chimiques : GDMS et IGA

Certains échantillons solides ont été analysés par Spectrométrie de Masse à Décharge Luminescente (GDMS, abréviation de l'anglais « *Glow Discharge Mass Spectrometry* ») et/ou par l'Analyse Instrumentale des Gaz (IGA, abréviation de l'anglais « *Instrumental Gas Analysis* »).

L'analyse GDMS est une technique analytique qualitative et quantitative des éléments chimiques présents dans le tableau périodique, sauf éléments légers. L'échantillon est exposé à une décharge de gaz ou à une atomisation par plasma/source d'ionisation. Cette décharge est produite lorsqu'une différence de potentiel est appliquée entre deux électrodes placées dans une enceinte sous pression réduite d'argon. Ce champ électrique va provoquer l'ionisation des atomes d'argon et former un plasma.

Ce dernier va engendrer la pulvérisation cathodique de l'échantillon. Les éléments vont être excités et ionisés par transfert d'énergie puis analysés par spectrométrie de masse qui va pouvoir identifier les molécules en fonction de leur masse par séparation en phase gazeuse.

L'analyse IGA permet la détermination des éléments légers (C, H, O, N et S) présents dans les matériaux solides, dans des ordres de grandeur allant de la ppm (partie par million) jusqu'à des niveaux de pourcentage. On se sert d'un four à haute température pour chauffer rapidement les échantillons et convertir ainsi certains éléments en formes volatiles pour les séparer et les mesurer. En particulier, le carbone est mesuré par détection infrarouge après combustion sous oxygène pur. La méthode analytique se fonde sur l'oxydation complète de l'échantillon solide par combustion dans un plasma d'oxygène (au-delà de 2000 °C). L'échantillon est placé dans le creuset en céramique d'un four à induction à haute fréquence, où il est chauffé. La combustion de l'échantillon libère divers gaz qui se mesurent par quatre détecteurs infrarouges. L'analyse du CO et du CO₂ détermine la teneur en carbone.

1.A.5. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Cette technique de caractérisation utilise les interactions entre une sonde électronique et la surface de l'échantillon qui génère en partie des électrons primaires et secondaires. Ces électrons sont accélérés vers un détecteur qui délivre un signal dont l'intensité dépend à la fois de la composition chimique et de sa topographie. Il est ainsi possible d'obtenir une micrographie du relief de la zone balayée par le faisceau d'électrons.

L'observation d'un échantillon pulvérulent permet d'identifier la morphologie de la poudre à l'échelle submicrométrique. L'observation de suspensions, de crus et de frittés permet de déterminer la distribution des particules, l'homogénéité microstructurale et la taille de grains de surfaces polies. Les échantillons frittés sont polis (papier SiC et suspensions diamantées) avec une polisseuse *Presi Mecatech 334* puis « recuits » sous air ($T^{\circ}_{\text{recuit}} = T^{\circ}_{\text{frittage}} - 100^{\circ}\text{C}$) afin de révéler les joints de grains puis métallisés sur un métalliseur platine (fine couche < 10 nm) *Agar* afin de rendre le matériau conducteur. Les observations des poudres et des crus sont effectuées sur un microscope à émission de champ *Quanta ESEM-FEG 450* (FEG, abréviation de l'anglais « *Field Emission Gun* ») et sur un microscope *JEOL IT300 LV* dans le cas des matériaux frittés.

1.A.6. Microscopie électronique en transmission (MET)

Dans ce cas, le faisceau d'électrons est transmis à travers une lame d'échantillon très mince. Un capteur, placé à l'arrière de l'échantillon, permet d'obtenir une image du faisceau d'électrons transmis dont la résolution peut atteindre le dixième de nanomètre. Les particules, résultant des collisions électrons-matière, sont majoritairement constituées d'électrons mais aussi de rayons X dont les caractéristiques dépendent de la composition chimique et de la zone analysée. Les poudres ont été

dispersées dans de l'éthanol puis une goutte a été déposée sur une couche mince de cuivre de 4 mm². Les observations sont faites sur un microscope à émission de champ ultra haute résolution **JEOL 2100F**.

1.A.7. Granulométrie des particules

La granulométrie d'une poudre représente la distribution en taille des particules qui la constituent. Le diamètre moyen des particules a été déterminé selon deux manières différentes :

- A partir de la valeur de la surface spécifique BET et de la masse volumique théorique (ρ) en assimilant les particules à des sphères selon la formule suivante :

$$\varphi_{BET} = \frac{6}{\rho \times S_{BET}}$$

- A partir de mesures réalisées par un granulomètre laser **Horiba, LA950** sur des suspensions aqueuses diluées. Le principe de cette technique est basé sur les phénomènes de diffusion et de diffraction de la lumière par des particules immergées dans un milieu d'indice de réfraction différent (particules d'oxydes dans l'eau). Au cours de cette étude, 500 mg de poudre sont dispersés dans 10 mL d'eau distillée en présence de dispersant Darvan 821A. La suspension est ensuite désagglomérée par un traitement aux ultrasons pendant 20 secondes (sonotrode). Quelques gouttes de cette suspension sont introduites dans la cellule de mesure du granulomètre laser qui donne accès à la répartition en taille et au diamètre moyen des particules en suspension sur une gamme d'intervalle de 0,04 à 3000 μm .

1.A.8. Porosimétrie mercure

La mesure de la porosité par intrusion de mercure est basée sur la pénétration d'un liquide dans un matériau poreux par immersion et augmentation progressive de la pression. Le diamètre des pores suit alors la loi de Washburn :

$$D = \frac{-4\gamma\cos\theta}{P}$$

où γ est la tension superficielle du mercure ($\gamma = 0,485 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$), θ l'angle de contact du mercure ($\theta = 140^\circ$) et P la pression appliquée. Le mercure pénètre donc sous l'effet d'une pression croissante des pores de taille de plus en plus faible. Dans le cadre de cette étude, la mesure de répartition en taille de pores dans les crus déliantés obtenus par pressage uniaxial et coulage-gélification a été réalisée au CTTC (Centre de Transfert et Technologies Céramiques) à Limoges. L'appareil utilisé est un porosimètre **Micrometrics, Autopore IV 9510** qui détecte des pores de 4 nm à 400 μm environ (porosité ouverte).

1.A.9. Mesures de densité

La masse volumique des pastilles pleines a été déterminée selon deux méthodes non destructives durant ce travail. Dans un premier temps, la compacité relative a été mesurée géométriquement selon la relation suivante :

$$\rho_{géo} = 100 \times \frac{1}{d_{th}} \frac{4m}{\pi D^2 h}$$

où d_{th} est la densité cristallographique théorique de CeO_2 ($7,22 \text{ g.cm}^{-3}$), m est la masse de la pastille, D le diamètre du cylindre et h l'épaisseur. Dans le cas de densités relatives supérieures à 90%, une mesure plus précise est effectuée en parallèle par poussée d'Archimède. Elle consiste à mesurer différentes masses de l'échantillon : la masse sèche (m_1), la masse immergée dans un liquide (m_2) et la masse de la pastille imbibée de liquide (m_3). Les pastilles sont mises sous vide afin de dégazer la pastille et de la remplir de liquide (éthanol : $d_{éth} = 0,805 \text{ g.cm}^{-3}$ à 20°C) afin de remonter à la quantité de porosité ouverte et fermée. La densité relative et la proportion de porosité ouverte sont données par les relations suivantes :

$$\rho_{Archi} = 100 \times \frac{d_{éth}}{d_{th}} \frac{m_1}{(m_3 - m_2)}$$

$$\%_{poro\ ouverte} = 100 \times \frac{(m_3 - m_1)}{(m_3 - m_2)}$$

1.B. Analyses thermiques

1.B.1. Analyse thermogravimétrique et calorimétrie à balayage différentiel

L'analyse thermogravimétrique couplée à la calorimétrie à balayage différentielle (TGA-DSC, abréviation de l'anglais « *Thermogravimetric Analysis* »-« *Differential Scanning Calorimetry* ») va mesurer d'une part le changement de masse d'une poudre ou d'un massif et le flux de chaleur associé en fonction de la température et du temps sous une atmosphère contrôlée. L'appareil utilisé est un analyseur thermique *Netzsch, STA 449 F3* capable d'aller jusqu'à une température de 1600°C . Les informations obtenues permettent de différencier des événements endothermiques (déshydratation, transition de phases, détente de gaz par exemples) et exothermiques (explosion, dégradation de chaînes polymériques par exemples). Les poudres ou les massifs ont été placés dans une nacelle en alumine et traités thermiquement sous air jusqu'à 1000°C avec une montée en température de 5°C.min^{-1} .

1.B.2. Dilatométrie

Cette analyse consiste à mesurer les variations dimensionnelles telles que la dilatation et/ou le retrait d'un matériau en fonction de la température. L'appareil utilisé est un dilatomètre *Setaram, TMA*

setsys evo capable d'aller à une température de 1750°C sous différentes atmosphères. Chaque essai est effectué sous air selon une rampe de 10°C.min⁻¹ jusqu'à 1700°C. Des pastilles cylindriques sont préparées au préalable selon divers procédés de mise en forme. Ces pastilles sont ensuite placées entre deux cales en alumine au contact d'un palpeur relié à un capteur de déplacement qui mesurera les variations dimensionnelles. Une mesure du blanc est d'abord nécessaire pour tenir compte de la dilatation des cales et du palpeur au cours du cycle thermique. Les résultats se présentent sous la forme d'un graphique représentant le retrait selon une direction du matériau en fonction de la température (montée et descente).

Annexe 2. Méthode de mesure de la taille de grains d'échantillons frittés par ImageJ

La taille moyenne de grains des échantillons frittés de céramiques de CeO_2 a été déterminée à l'aide du logiciel ImageJ par la méthode des interceptes. Pour chaque température de frittage, quatre clichés MEB sont utilisés pour mesurer une taille moyenne. Après importation du cliché MEB sur le logiciel, il est nécessaire de fixer l'échelle d'après le grandissement de l'image (*Analyse* → *Set scale* → *Known distance et Unit of length*). La méthode consiste à tracer huit droites sur l'image, de mesurer la distance (*Analyse* → *Measure*) et de compter le nombre de joints de grains traversés. Dans l'exemple de la Figure 2-1, huit joints de grains (jdg) sont traversés par une ligne de 29,852 μm . La taille mesurée est égale à 3,73 μm (rapport distance/nombre de jdg). La taille globale de grains correspond ainsi à la moyenne des 32 tailles mesurées (4 images et 8 droites).

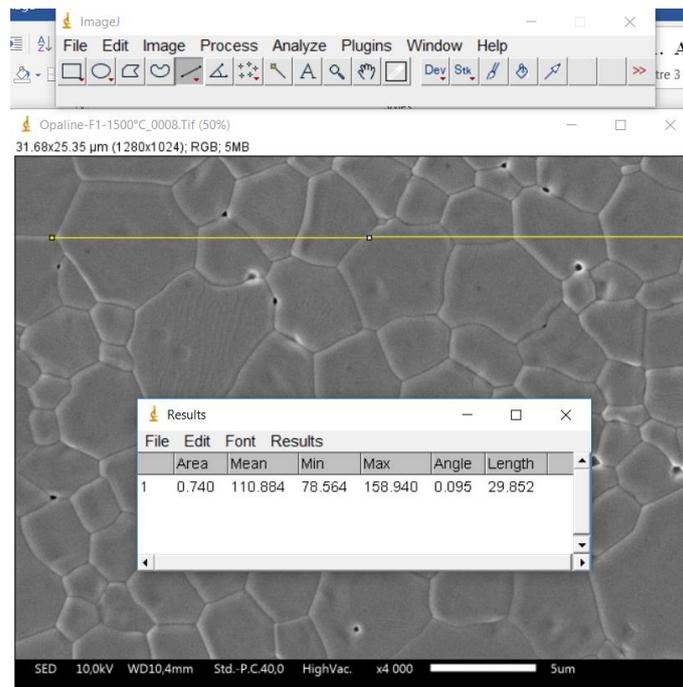


Figure 2-1 : Méthode des interceptes sur ImageJ pour la détermination d'une taille moyenne de grains.

Annexe 3. Méthode de mesure du t_{idle}

Les cinétiques de gélification de solutions organiques et de suspensions de poudre de CeO_2 ont été suivies à l'aide de mesures rhéologiques. De nombreux paramètres, tels que la température, la proportion d'espèces organiques, la fraction volumique de poudre ont été variés afin d'observer leurs impacts sur ces cinétiques. Dès l'ajout du couple initiateur/catalyseur (F1) ou du durcisseur (F3), la suspension est placée entre deux géométries planes du rhéomètre et la mesure débute (Figure 3-1). Pendant un temps spécifique, la viscosité de la suspension reste inchangée et faible puis augmente brutalement de façon exponentielle. Ce temps caractéristique est appelé « temps d'inactivité » ou t_{idle} . Cette valeur est déterminée graphiquement, pour les solutions organiques et les suspensions ayant un taux de charge inférieur ou égal à 20 vol.%, lorsque le module d'élasticité (G') devient supérieur au module visqueux (G''). Pour des suspensions chargées à 30 vol.% et à 40 vol.%, la poudre va influencer sur le module d'élasticité qui sera toujours supérieur au module visqueux. C'est pourquoi cette méthode ne sera pas employée dans ces cas-là.

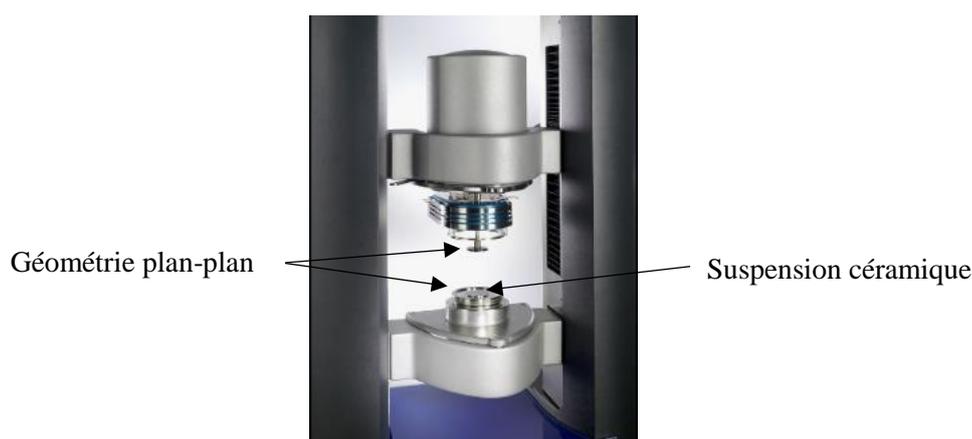


Figure 3-1 : Montage expérimental utilisé pour la détermination du comportement rhéologique de suspensions céramiques de CeO_2 lors de cette étude – Optimum de dispersant et cinétique de gélification

L'exemple présenté concerne la formulation 1 à base de 20% mass de méthacrylamide (MAM) et de méthylène-bis-acrylamide (MBAM). Les essais présentés ont été effectués à température ambiante ($25^\circ C$) et avec la quantité de référence d'APS-TEMED (Figure 3-2 et Figure 3-3).

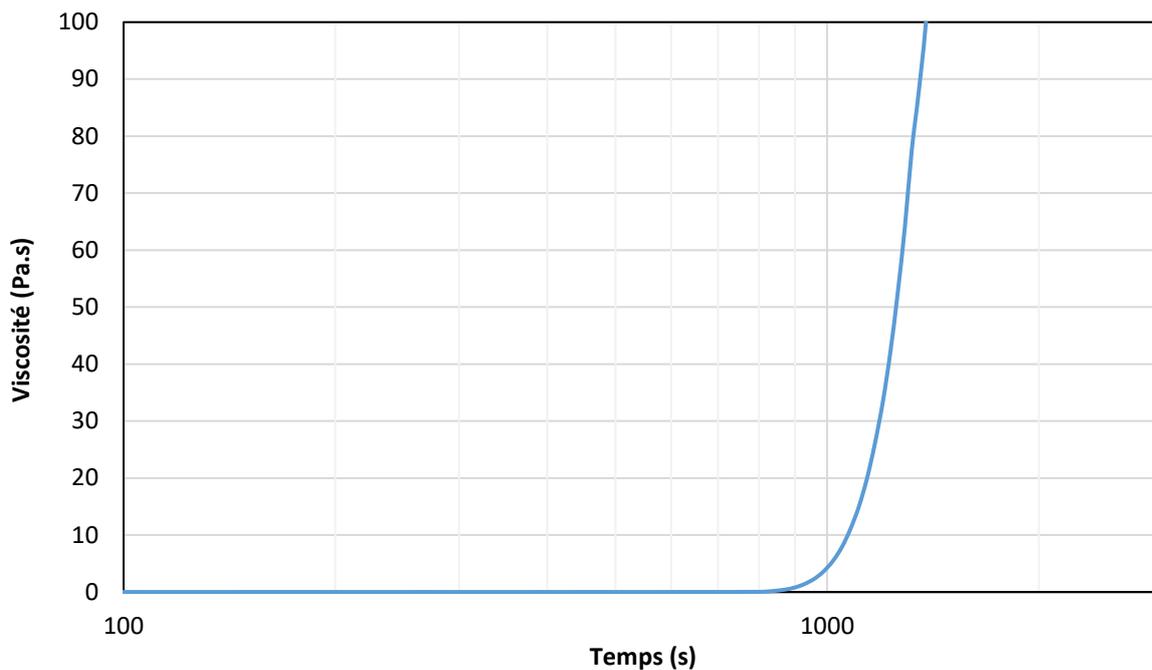


Figure 3-2 : Evolution de la viscosité au cours de la gélification d'une solution organique à base de MAM/MBAM (F1) sans poudre de CeO_2 à 25°C – $t_{\text{idle}} = 840 \text{ s}$ ($G' > G''$)

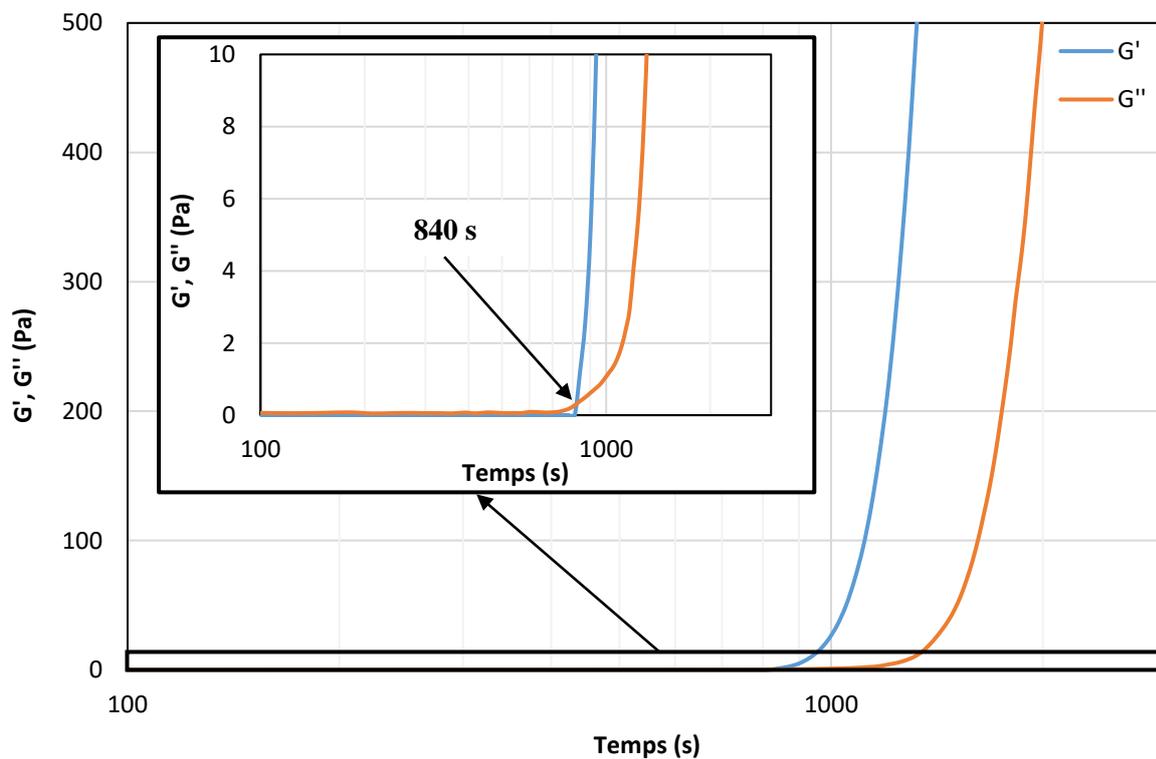


Figure 3-3 : Evolution des modules d'élasticité (G') et visqueux (G'') au cours de la gélification d'une solution organique à base de MAM/MBAM (F1) sans poudre de CeO_2 à 25°C – $t_{\text{idle}} = 840 \text{ s}$ ($G' > G''$)

Annexe 4. Comportements rhéologiques des suspensions céramiques de CeO_2 « Opaline »

4.A. Influence du taux de Darvan 821A

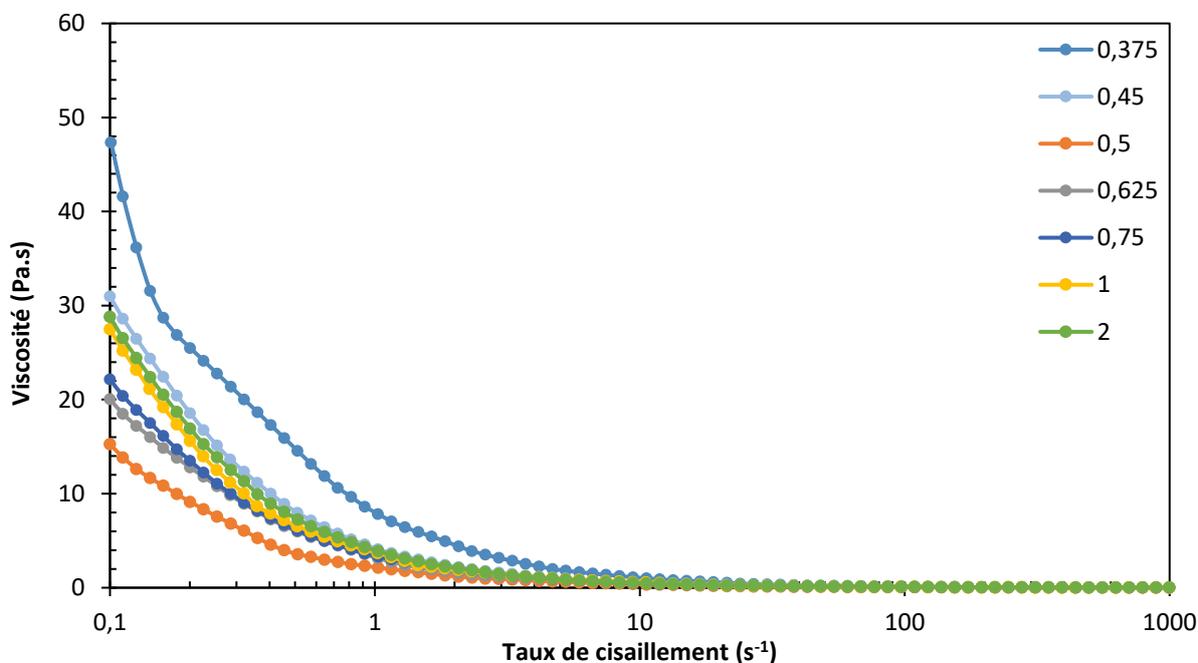


Figure 4-1 : Evolution de la viscosité de suspensions de CeO_2 (30% en volume) en présence de la formulation 1, en fonction du taux de cisaillement ($\dot{\gamma}$) et de la proportion de Darvan 821A en pourcentage massique par rapport à la poudre.

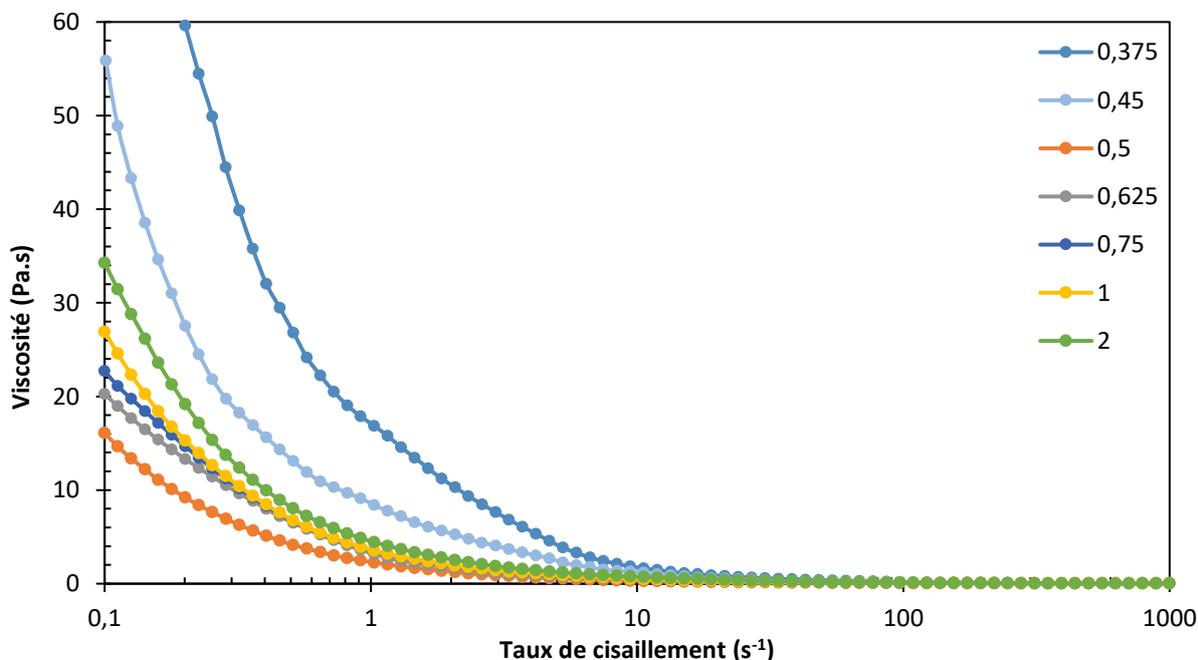


Figure 4-2 : Evolution de la viscosité de suspensions de CeO_2 (30% en volume) en présence de la formulation 2, en fonction du taux de cisaillement ($\dot{\gamma}$) et de la proportion de Darvan 821A en pourcentage massique par rapport à la poudre.

4.B. Influence du taux de Dolapix CE64

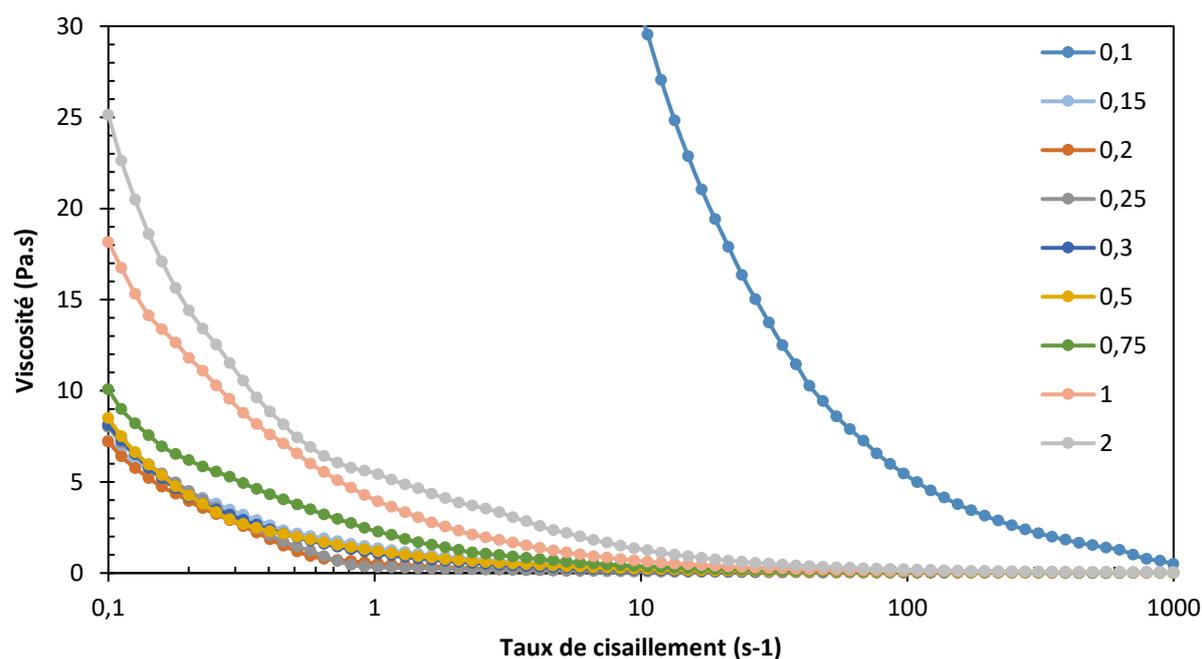


Figure 4-3 : Evolution de la viscosité de suspensions aqueuses de CeO₂ (30% en volume) en fonction du taux de cisaillement ($\dot{\gamma}$) et de la proportion de Dolapix CE64 en pourcentage massique par rapport à la poudre.

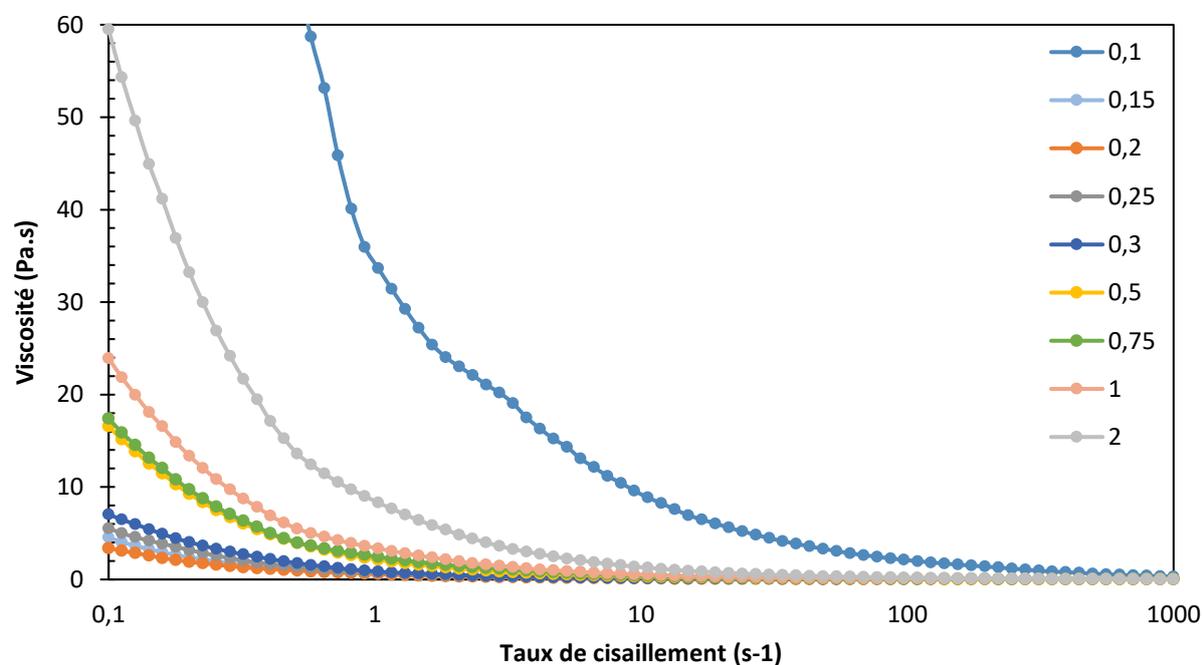


Figure 4-4 : Evolution de la viscosité de suspensions de CeO₂ (30% en volume) en présence de la formulation 1, en fonction du taux de cisaillement ($\dot{\gamma}$) et de la proportion de Dolapix CE64 en pourcentage massique par rapport à la poudre.

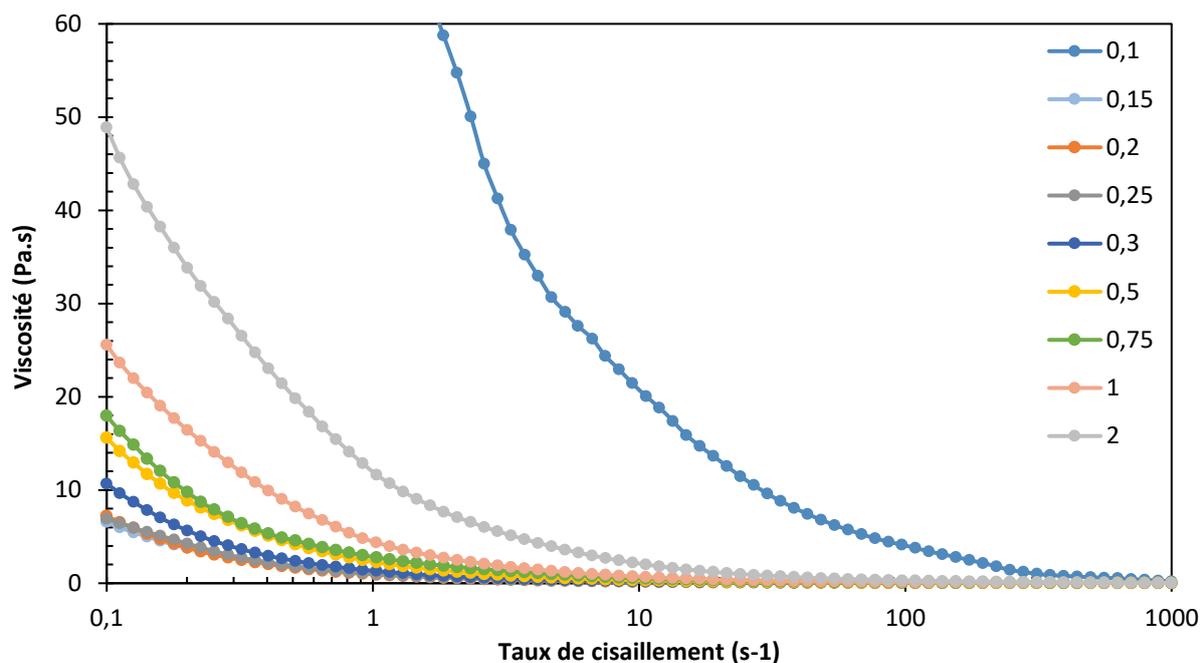


Figure 4-5 : Evolution de la viscosité de suspensions de CeO_2 (30% en volume) en présence de la formulation 2, en fonction du taux de cisaillement ($\dot{\gamma}$) et de la proportion de Dolapix CE64 en pourcentage massique par rapport à la poudre.

4.C. Influence du taux de Synthron B03

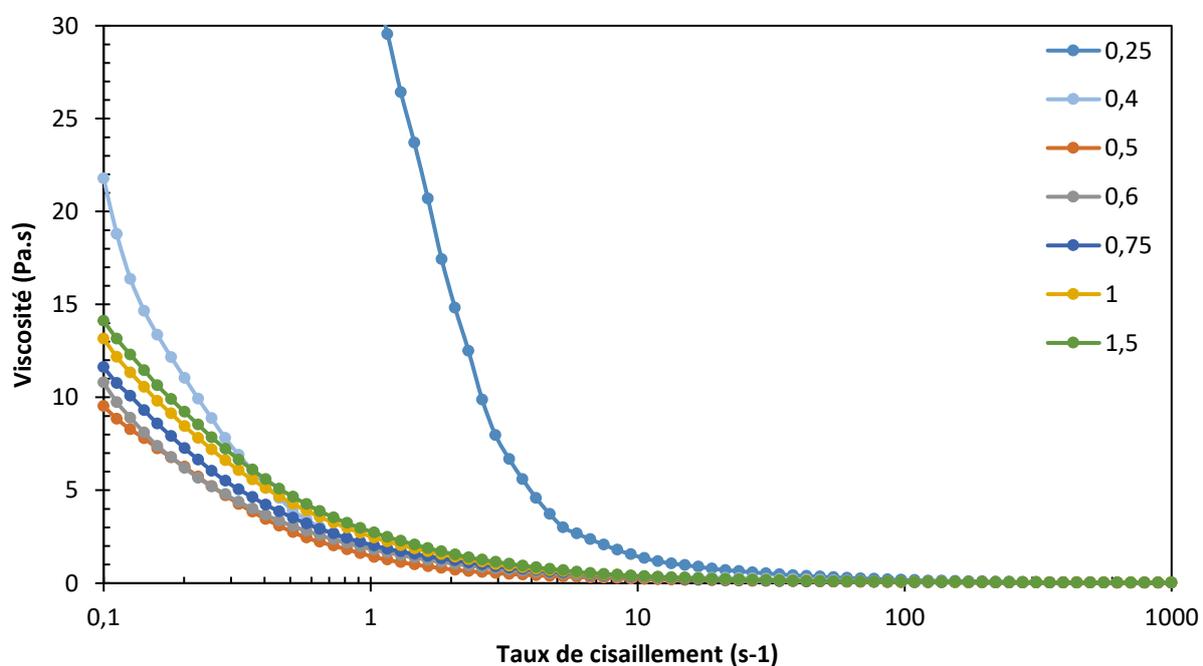


Figure 4-6 : Evolution de la viscosité de suspensions aqueuses de CeO_2 (30% en volume) en fonction du taux de cisaillement ($\dot{\gamma}$) et de la proportion de Synthron B03 en pourcentage massique par rapport à la poudre.

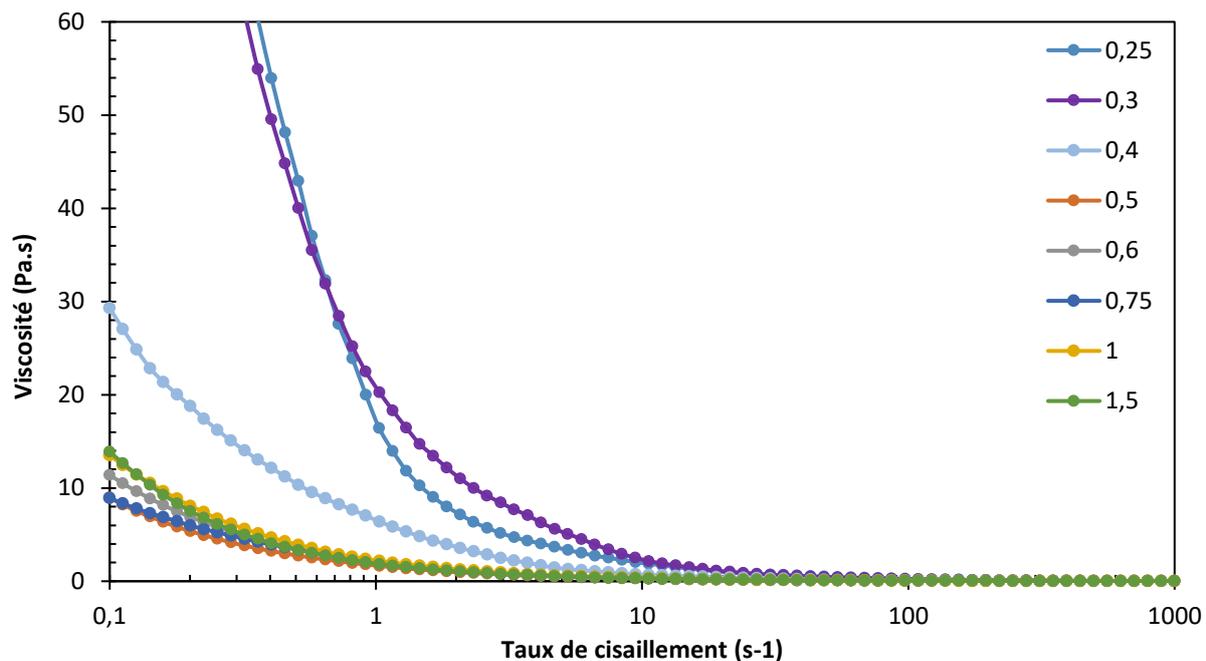


Figure 4-7 : Evolution de la viscosité de suspensions de CeO₂ (30% en volume) en présence de la formulation 1, en fonction du taux de cisaillement ($\dot{\gamma}$) et de la proportion de Synthron B03 en pourcentage massique par rapport à la poudre.

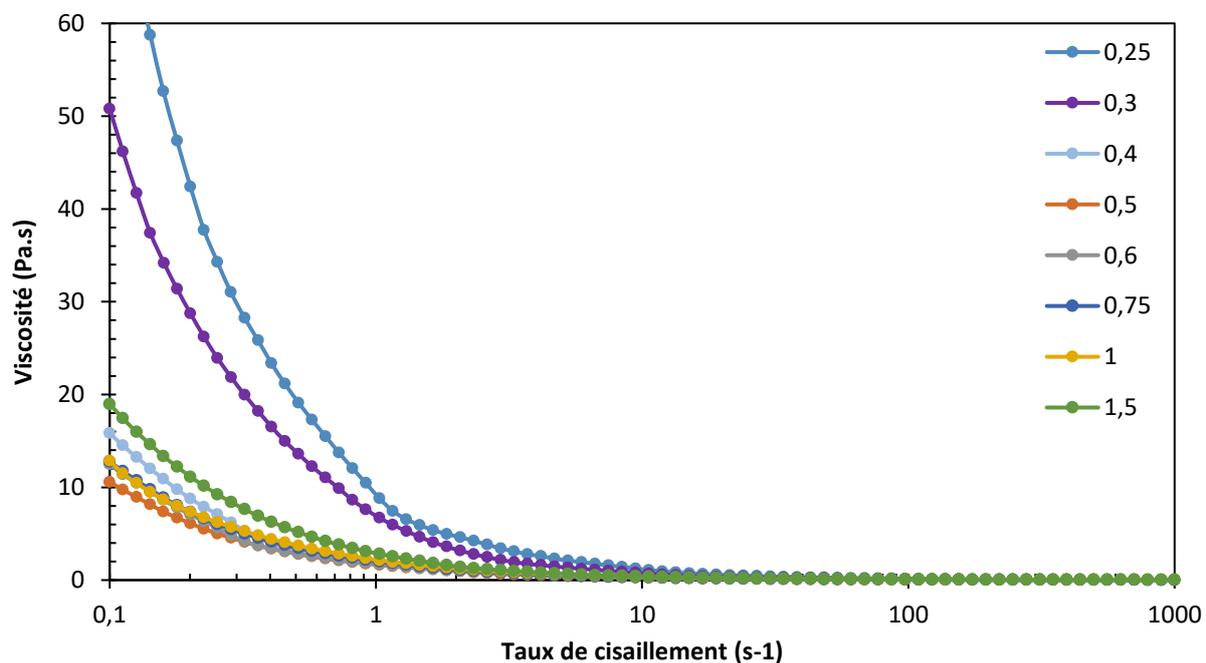


Figure 4-8 : Evolution de la viscosité de suspensions de CeO₂ (30% en volume) en présence de la formulation 2, en fonction du taux de cisaillement ($\dot{\gamma}$) et de la proportion de Synthron B03 en pourcentage massique par rapport à la poudre.

Annexe 5. Conductivités des suspensions mesurées lors de analyses par acoustophorométrie

5.A. Suspensions aqueuses de CeO_2 « Opaline »

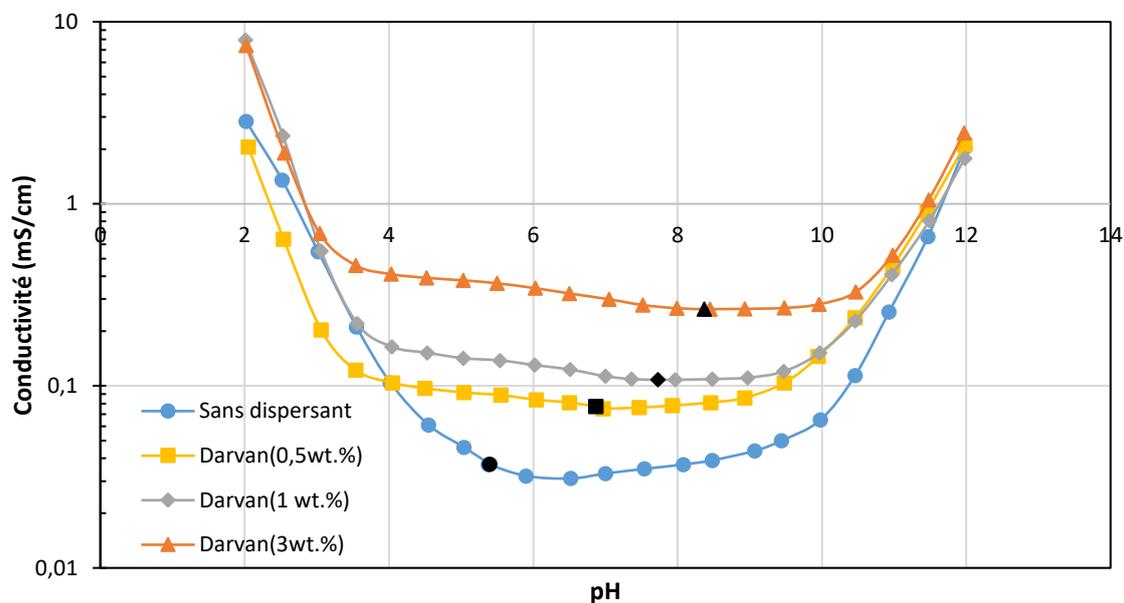


Figure 5-1 : Conductivité de suspensions aqueuses de CeO_2 « Opaline » avec et sans dispersant Darvan 821A – pH naturel représenté par les marqueurs noirs.

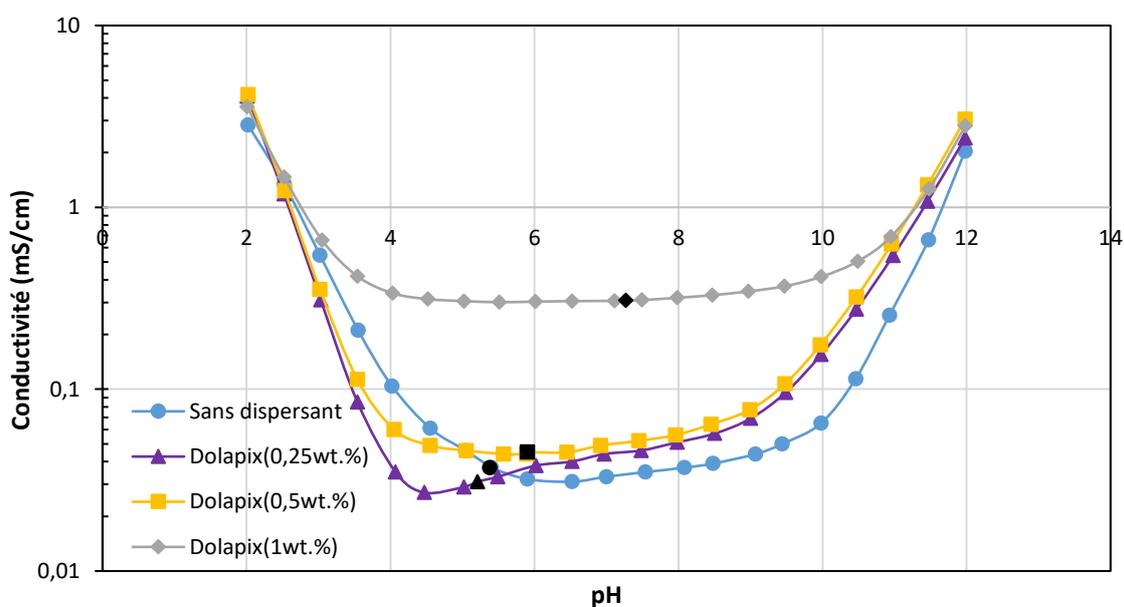


Figure 5-2 : Conductivité de suspensions aqueuses de CeO_2 « Opaline » avec et sans dispersant Dolapix CE64 – pH naturel représenté par les marqueurs noirs.

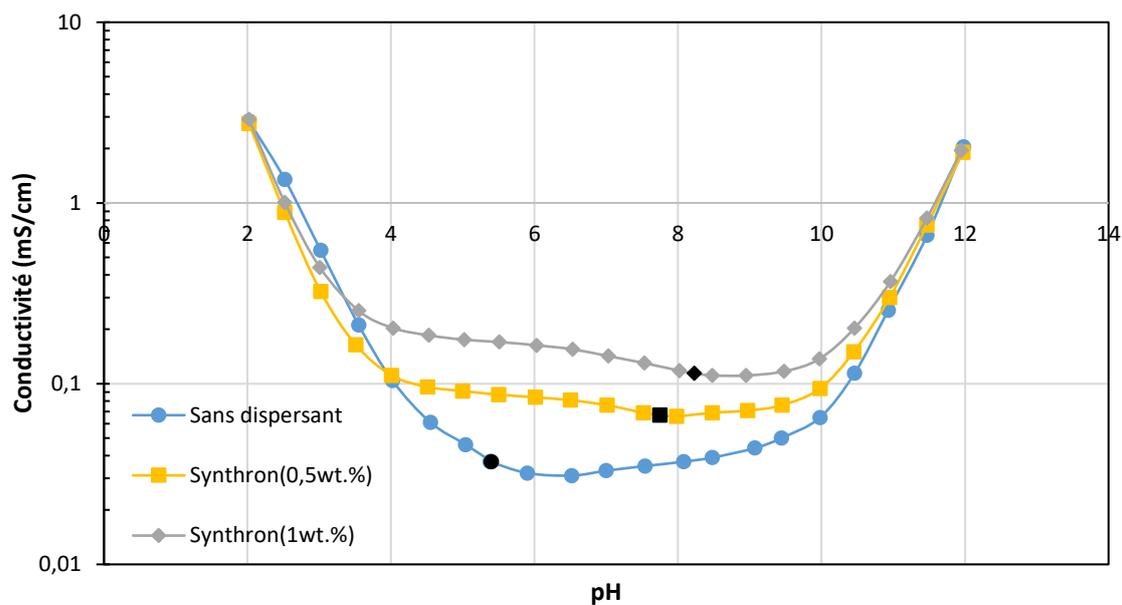


Figure 5-3 : Conductivité de suspensions aqueuses de CeO_2 « Opaline » avec et sans dispersant Synthron B03 – pH naturel représenté par les marqueurs noirs.

5.B. Suspensions de CeO_2 « Opaline » avec agents gélifiants

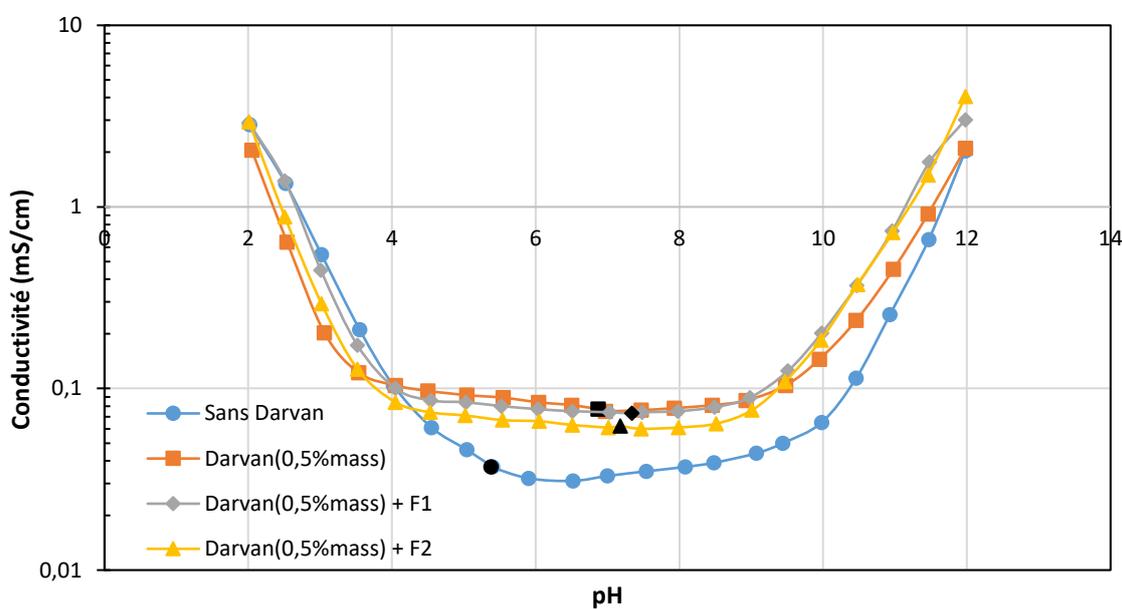


Figure 5-4 : Conductivité de suspensions de CeO_2 « Opaline » avec et sans dispersant Darvan 821A et agents organiques – pH naturel représenté par les marqueurs noirs.

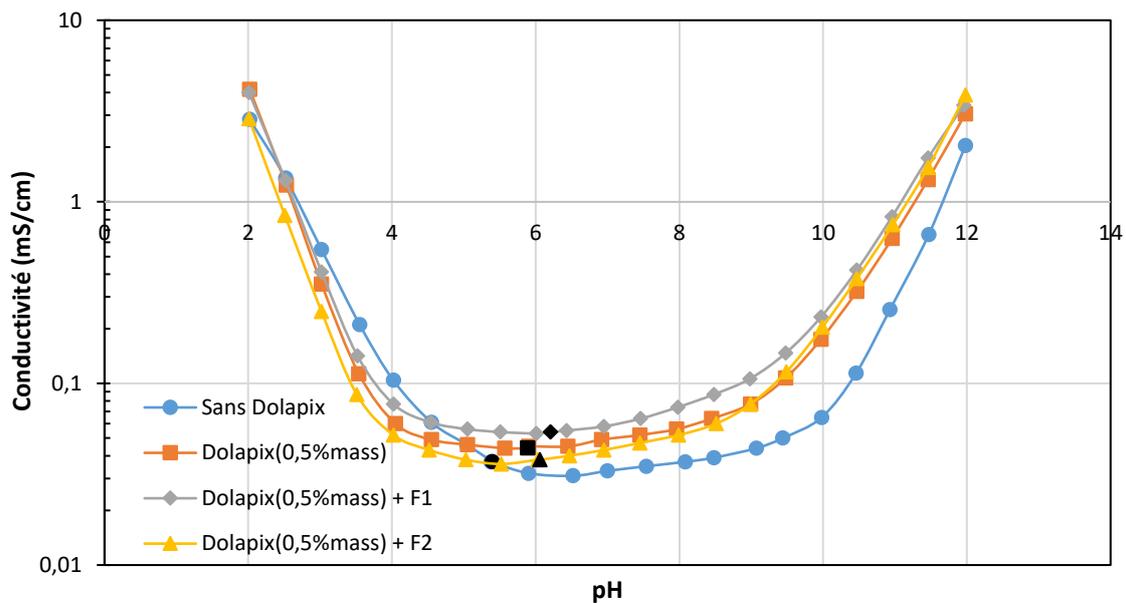


Figure 5-5 : Conductivité de suspensions de CeO_2 « Opaline » avec et sans dispersant Dolapix CE64 et agents organiques – pH naturel représenté par les marqueurs noirs.

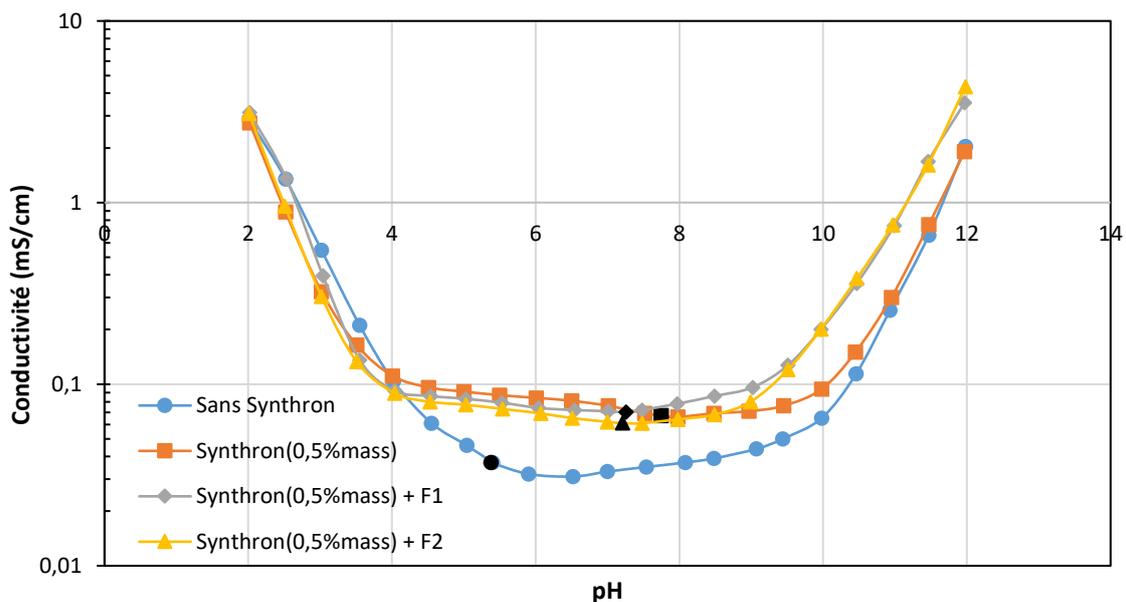


Figure 5-6 : Conductivité de suspensions de CeO_2 « Opaline » avec et sans dispersant Synthron B03 et agents organiques – pH naturel représenté par les marqueurs noirs.

Annexe 6. Suivi de la gélification des suspensions céramiques de CeO_2 « Opaline »

6.A. Cas de la formulation 1

6.A.1. Influence de la proportion de monomère

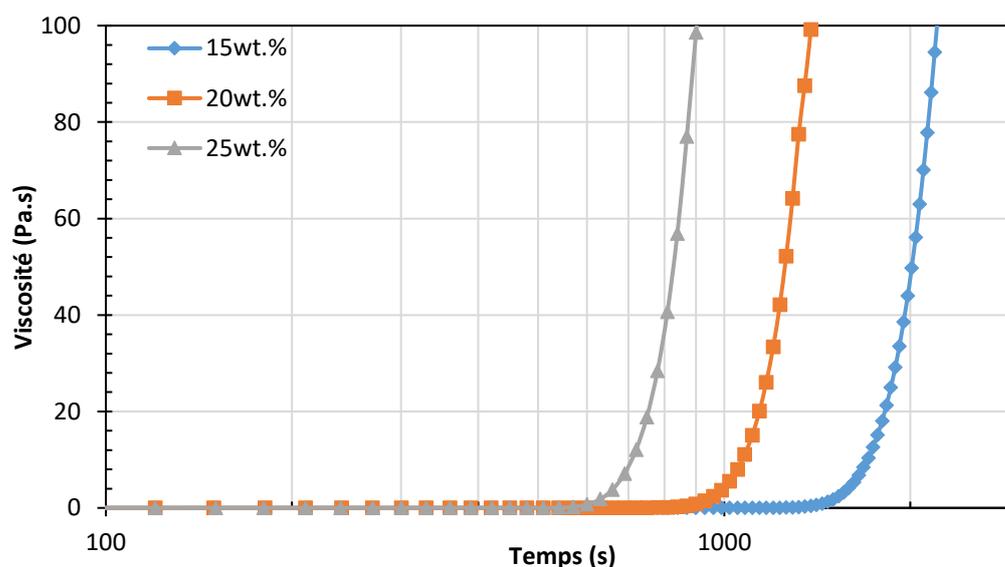


Figure 6-1 : Influence de la proportion en masse de monomère sur les cinétiques de gélification de solutions F1 à 25°C (Référence APS-TEMED).

6.A.2. Influence de la proportion d'initiateur-catalyseur

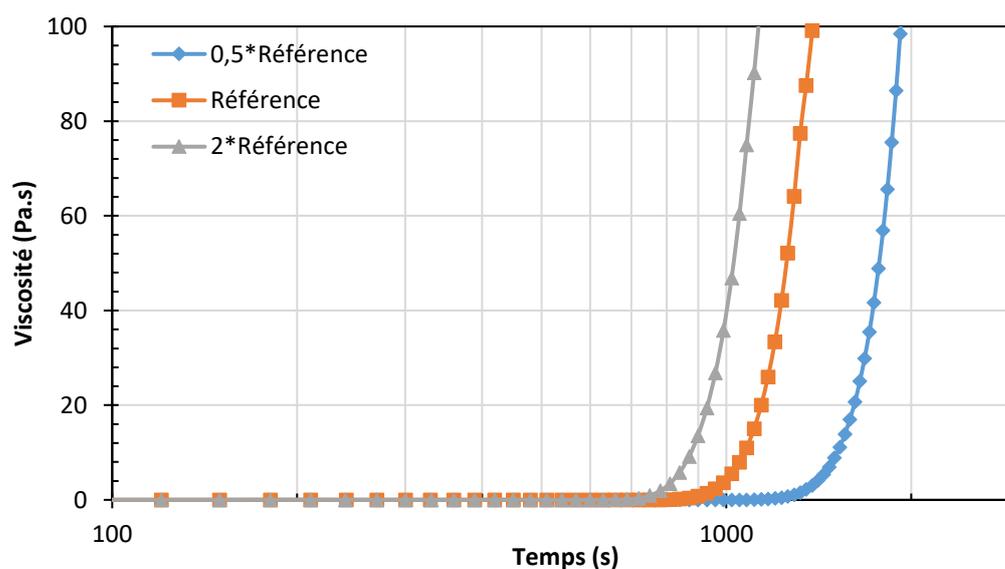


Figure 6-2 : Influence de la proportion d'APS-TEMED sur les cinétiques de gélification de solutions F1 (20%mass) à 25°C.

6.A.3. Influence de la température sans catalyseur (TEMED)

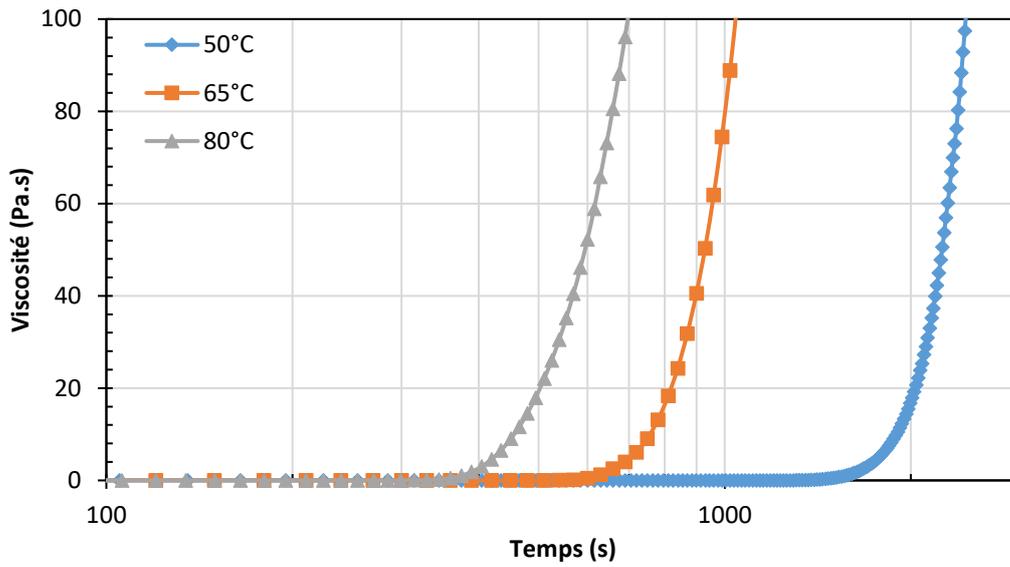


Figure 6-3 : Influence de la température sur les cinétiques de gélification de solutions F1 (20%mass) sans TEMED (Référence APS).

6.A.4. Influence de la fraction volumique de poudre

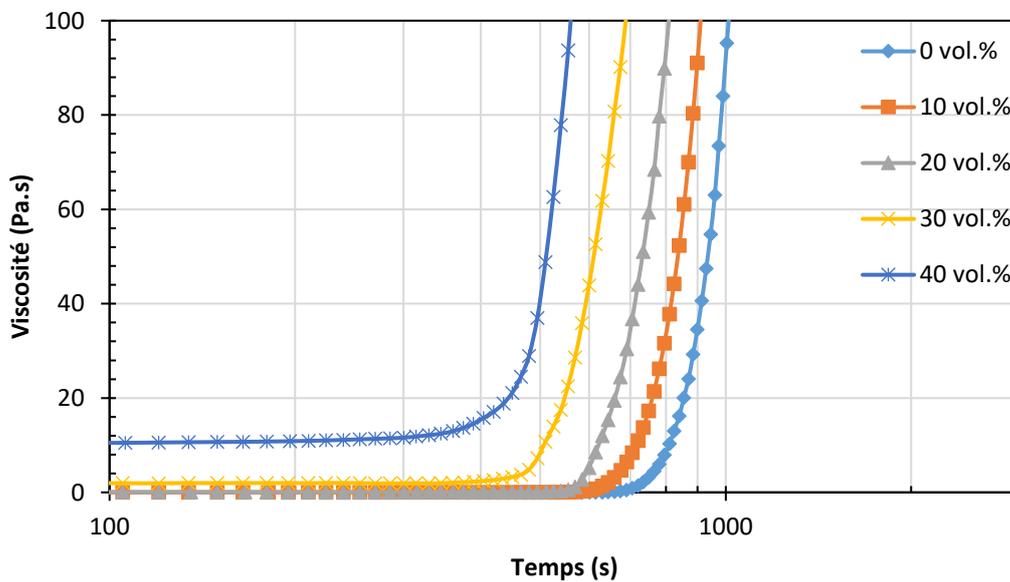


Figure 6-4 : Influence de la fraction volumique de poudre de CeO_2 sur les cinétiques de gélification de suspensions F1 (20%mass et Référence APS-TEMED) à 30°C

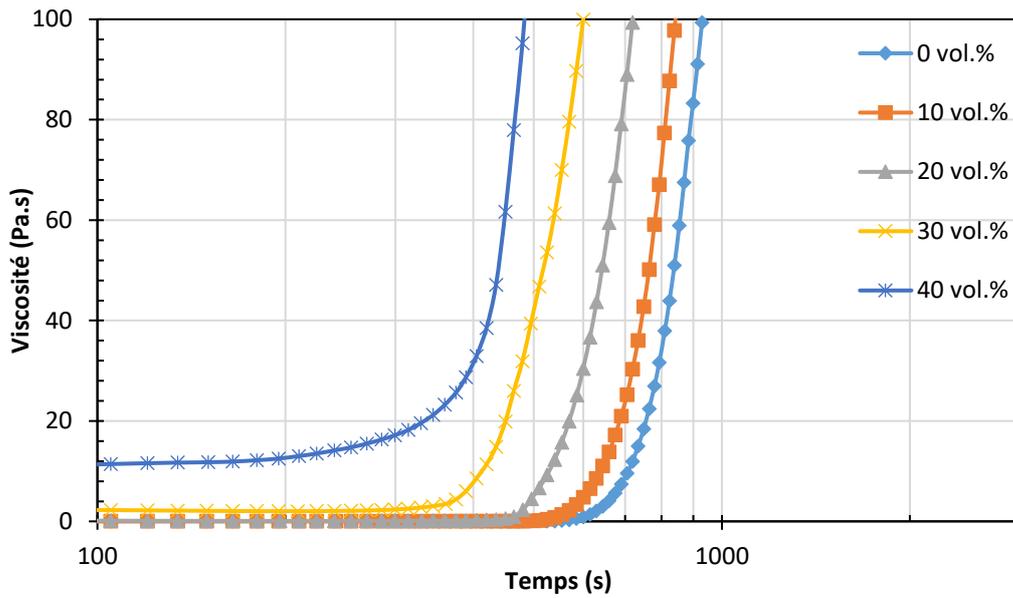


Figure 6-5 : Influence de la fraction volumique de poudre de CeO_2 sur les cinétiques de gélification de suspensions F1 (20%mass et Référence APS-TEMED) à 35°C

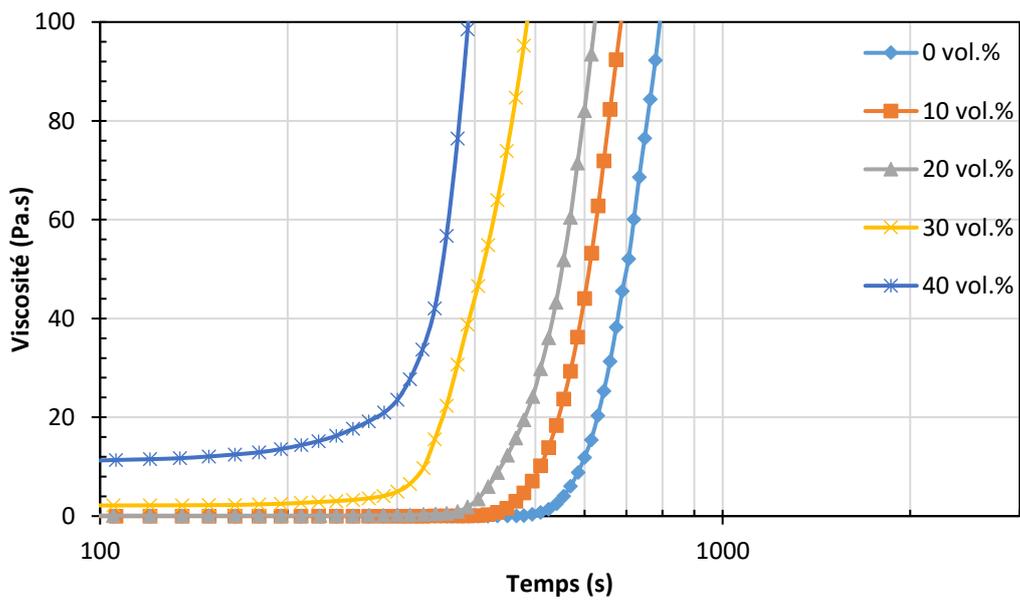


Figure 6-6 : Influence de la fraction volumique de poudre de CeO_2 sur les cinétiques de gélification de suspensions F1 (20%mass et Référence APS-TEMED) à 40°C

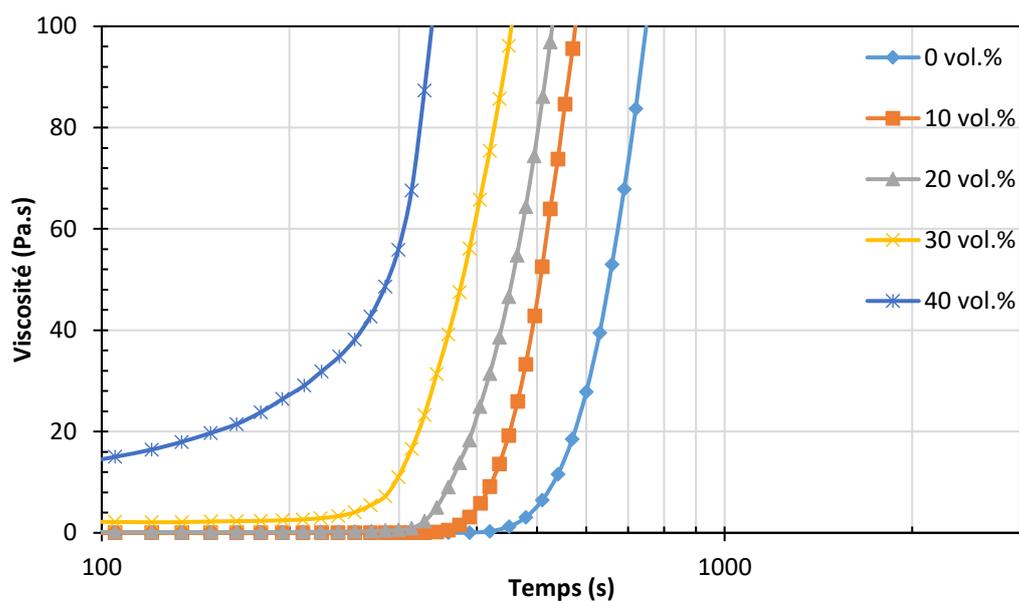


Figure 6-7 : Influence de la fraction volumique de poudre de CeO_2 sur les cinétiques de gélification de suspensions F1 (20%mass et Référence APS-TEMED) à 45°C

6.B. Cas de la formulation 2

6.B.1. Influence de la fraction volumique de poudre

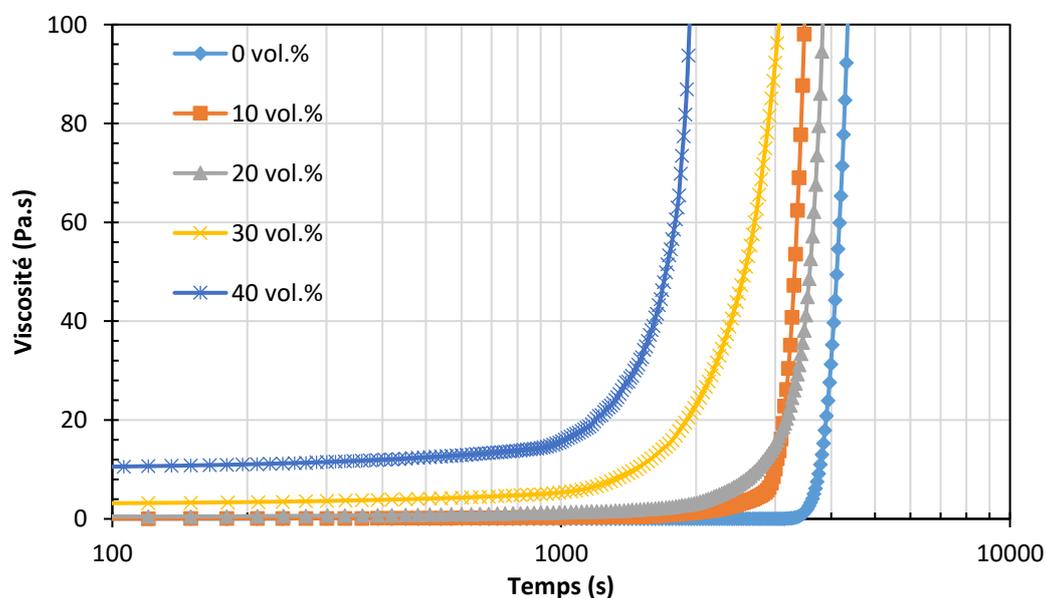


Figure 6-8 : Influence de la fraction volumique de poudre de CeO_2 sur les cinétiques de gélification de suspensions F2 (20%mass et Référence DPTA) à 35°C.

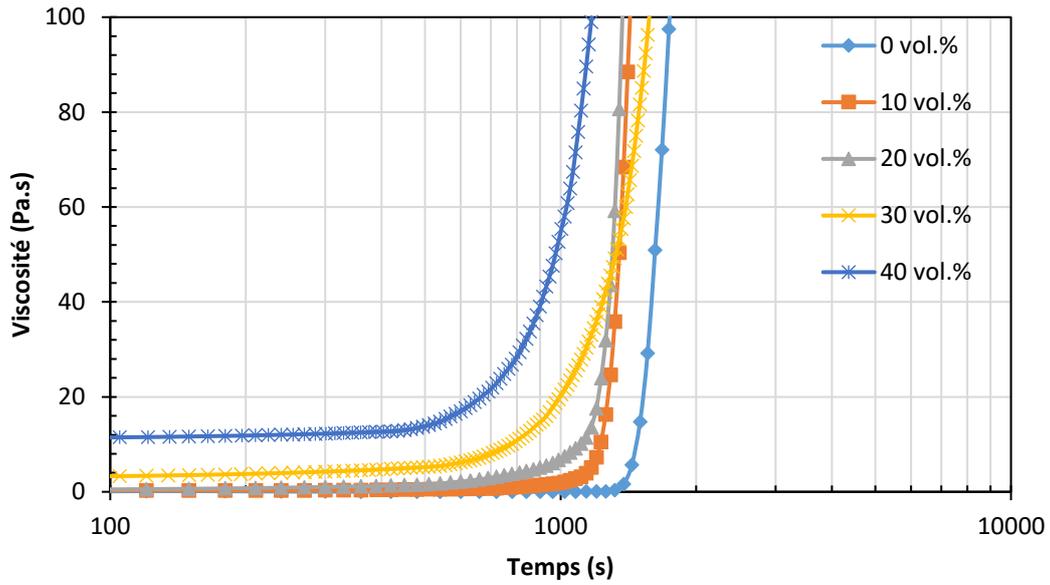


Figure 6-9 : Influence de la fraction volumique de poudre de CeO_2 sur les cinétiques de gélification de suspensions F2 (20%mass et Référence DPTA) à 45°C.

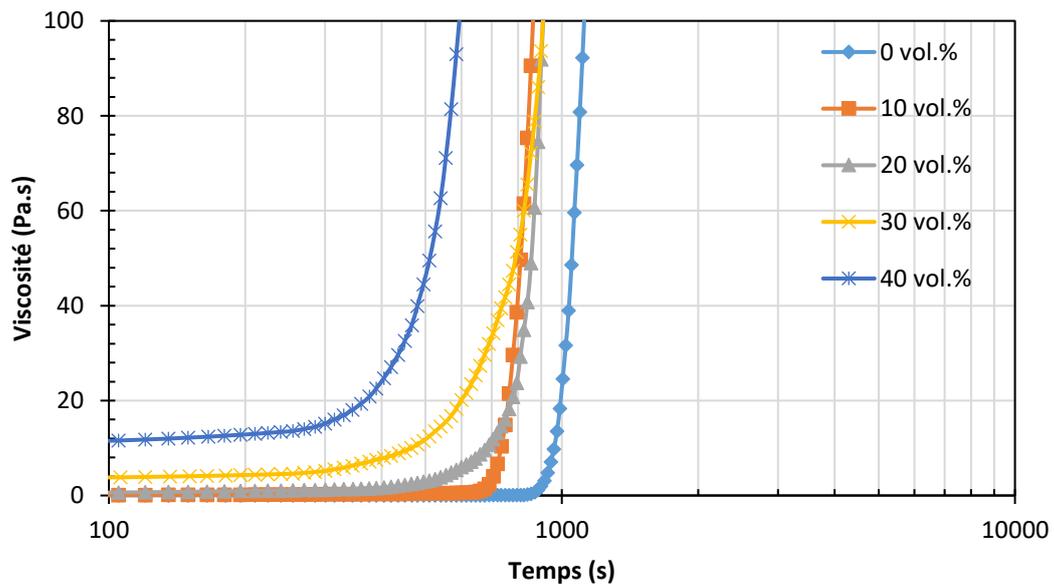


Figure 6-10 : Influence de la fraction volumique de poudre de CeO_2 sur les cinétiques de gélification de suspensions F2 (20%mass et Référence DPTA) à 50°C.

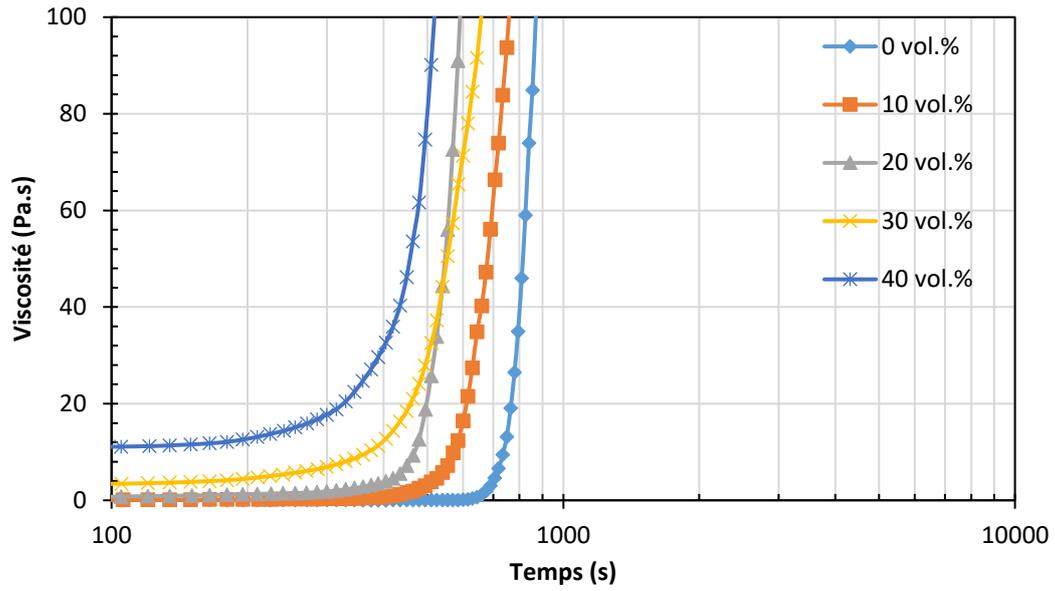


Figure 6-11 : Influence de la fraction volumique de poudre de CeO_2 sur les cinétiques de gélification de suspensions F2 (20%mass et Référence DPTA) à 55°C.





Etude de la mise en forme des combustibles céramiques nucléaires par le procédé de coulage-gélification. Application à l'oxyde de cérium et à des systèmes à base d'uranium

Ce travail se place dans le cadre du traitement-recyclage des combustibles usés pour des réacteurs nucléaires de Génération IV. Ce travail s'est focalisé sur l'étape de mise en forme du combustible en étudiant plus spécifiquement les potentialités du procédé de coulage-gélification. Cette étude a porté dans un premier temps sur un simulant non radioactif de l'oxyde mixte (U,Pu)O₂, à savoir l'oxyde de cérium CeO₂. Des formulations de suspensions ont été identifiées permettant leur gélification dans des moules non poreux. Ce processus de gélification s'appuie sur des réactions de polymérisation. L'étude du comportement thermique des crus a permis de définir des traitements conduisant à l'élimination complète des auxiliaires organiques et à la densification quasi-complète des crus. L'optimisation du procédé de coulage-gélification a permis d'élaborer des céramiques de CeO₂ de forme annulaire répondant au cahier des charges des futurs combustibles.

L'ensemble du procédé de coulage-gélification a pu être transposé à une poudre d'oxyde mixte (U,Ce)O₂ synthétisée par co-précipitation oxalique. Pour cela, les caractéristiques spécifiques de cette poudre ont été prises en compte et ont nécessité le recours à une étape de supplémentaire de désagglomération.

Mots-clefs : Oxyde de cérium, mise en forme, coulage-gélification, combustible nucléaire.

Study of ceramic nuclear fuel shaping by gelcasting process. Application of cerium oxide and uranium-based systems

This work falls within the framework of the reprocessing-recycling of 4th Generation nuclear used fuels. This work was focused on nuclear fuel shaping process by studying more specifically the potential of gelcasting process. This study first examined a non-radioactive surrogate of mixed oxide (U,Pu)O₂, namely the cerium oxide CeO₂. Suspension formulations have been identified allowing gelation in non-porous molds. This gelling process is based on polymerization reactions. The study of green compacts thermal behavior has allowed to define treatments leading to the complete elimination of every organic auxiliaries and to the green compacts densification. Every step of the gelcasting process was optimized to elaborate annular shape CeO₂ ceramics meeting the specification.

The whole gelcasting process has been transposed to a mixed oxide (U,Ce)O₂ powder synthesized by oxalic co-precipitation. To this end, powder characteristics have been taken in consideration and have required an additional deagglomeration step.

Keywords: Cerium oxide, shaping, gelcasting, nuclear fuel.