



Premier stade du frittage des dioxydes de lanthanides et d'actinides : une étude in situ par MEBE à haute température

Galy Ingrid Nkou Bouala

► To cite this version:

Galy Ingrid Nkou Bouala. Premier stade du frittage des dioxydes de lanthanides et d'actinides : une étude in situ par MEBE à haute température. Autre. Université Montpellier, 2016. Français. NNT : 2016MONTT220 . tel-02894886

HAL Id: tel-02894886

<https://theses.hal.science/tel-02894886>

Submitted on 9 Jul 2020

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

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

THÈSE

Pour obtenir le grade de
Docteur

Délivré par l'**Université de Montpellier**

Préparée au sein de l'école doctorale 459 : Sciences Chimiques
Balard

Et de l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule

Spécialité : Sciences des matériaux

Présentée par **Galy Ingrid Nkou Bouala**

Premier stade du frittage des dioxydes de lanthanides et d'actinides : Une étude *in situ* par MEBE à haute température

Soutenue le 07 novembre 2016 devant le jury composé de

Pr. Olivier Cambon, Université de Montpellier

Président du Jury

Pr. Anne Leriche, Université de Valenciennes

Rapporteur

Pr. François Valdivieso, Ecole des Mines de St-
Etienne

Rapporteur

Dr. Bernard Bonin, CEA/DEN/DS

Examineur

Dr. Thierry Epicier, INSA Lyon

Examineur

Dr. Nicolas Clavier, ICSM

Codirecteur de thèse

Dr. Renaud Podor, ICSM

Codirecteur de thèse

Dr. Jacques Léchelle, CEA/DEN/DEC

Encadrant, Invité

Dr. Philippe Steyer, INSA Lyon

Invité



*Po na bino baboti, bandeko pe ba ninga na gna;
Botodi mingi po na bolingo na bino !!!*

*« Les hommes construisent trop de murs et pas assez de ponts »
Isaac Newton*

Remerciements

J'adresse mes premiers remerciements à Anne Leriche et à François Valdivieso qui m'ont fait l'honneur de rapporter mon travail de thèse. Je remercie également Olivier Cambon, Bernard Bonin, Thierry Epicier et Philippe Steyer d'avoir pris part à ce jury de thèse.

Ce travail de thèse a été financé par le Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives (CEA) et soutenu par différents projets. Je tiens donc à remercier le CEA, le projet AFCOE, NEEDS Matériaux et le projet METSA pour les financements qui nous ont été accordés.

Pour la suite âme sensible s'abstenir ! Les quelques paragraphes qui vont suivre vont, je l'espère, être représentatifs de toute la gratitude que je ressens, mais aussi de la tristesse qui m'anime à l'idée de tourner cette page extraordinaire que fut la thèse.

J'ai fait mes premiers pas à l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule (ICSM) en 2012 lors de mon stage de Master et si je devais décrire l'institut, je dirais que plus qu'un lieu de travail, c'est un environnement chaleureux dans lequel je me suis rapidement sentie comme chez moi. J'y ai rencontré des personnes formidables qui m'ont permis, par leurs connaissances scientifiques mais également leur bonne humeur et leur humour parfois décalé, de vivre une belle aventure scientifique et humaine. C'est donc avec une nostalgie grandissante, que je remercie Stéphane Pellet-Rostaing, directeur de l'ICSM, de m'avoir permis de réaliser mon projet de thèse dans cet environnement d'une qualité rare. Merci également à tous le personnel de l'ICSM, en particulier les membres du L2ME et LIME (permanents et non permanents) de m'avoir accueilli au sein de l'institut.

Ma reconnaissance revient à Nicolas Dacheux pour différentes raisons. Tout d'abord pour m'avoir encadré lors d'un projet de L3 qui a suscité en moi un grand intérêt pour la chimie des actinides. De par ses qualités scientifiques, pédagogiques et humaines, il fait partie des personnes qui m'ont inspiré dans mon choix de carrière et pour cela je le remercie sincèrement. Ensuite, en tant que directeur du LIME (Laboratoire des Interfaces de Matériaux en Evolution), je tiens à le remercier de m'avoir accueilli au sein de son équipe, dans laquelle seuls quelques privilégiés sont admis.

C'est maintenant que les mots ne sont plus suffisant pour les remercier et leur témoigner ma gratitude pour tout ce qu'ils m'ont apporté au cours de ces trois années (ou plutôt cinq années), sans eux rien n'aurait été pareil. Cette aventure aurait été bien différente, moins d'encouragements, moins de positive attitude et surtout moins de blagues et de fous rires. Nicolas et Renaud, pour m'adresser directement à vous, je n'aurais pas pu souhaiter meilleurs encadrements ou meilleurs directeurs de thèse je tiens à vous remercier, ce fut à la fois un honneur et un plaisir de travailler avec vous.

De façon plus singulière, je remercie Nicolas Clavier, pour son apport scientifique au cours de cette thèse, pour m'avoir énormément appris sur la physico-chimie des matériaux et avoir été d'une aide inestimable lors du traitement des résultats présentés dans ce manuscrit. Merci également pour m'avoir transmis le gout de la rigueur (dommage pour mes futurs étudiants) et m'avoir poussé à me dépasser en toutes circonstances (même si j'avoue n'avoir pas toujours accepté la critique avec le sourire). L'enthousiasme est le fleuret de l'initiation à la recherche, cette valeur ajoutée dont tu as toujours su faire preuve m'a éclairée tout au long de cette aventure, de ce fait je tiens à te remercier de m'avoir encouragé à chaque étape.

Et c'est plein de nostalgie que je remercie Renaud Podor, directeur du L2ME (Laboratoire d'Etude de la Matière en Mode Environnemental) aussi connu sous le nom de GLM, de m'avoir accueilli au sein du laboratoire mais aussi de son bureau pendant plusieurs mois. Pour la partie professionnelle, je tiens à le remercier d'avoir dirigé ce travail de thèse et de m'avoir formée à l'utilisation du MEBE, compétence qui me sert encore aujourd'hui. Merci pour son soutien au quotidien, pour sa patience à toute épreuve, pour m'avoir appris à voir le bon côté des choses (ce qui n'était pas gagné) et permis de développer mon humour (pour le meilleur et pour le pire). De manière plus personnelle, je te remercie

Remerciements

tout simplement d'être toi car même si je n'ai pas eu l'occasion de te le dire, tu es de loin l'une des personnes les plus gentilles et les plus soucieuses de son prochain que j'ai été amené à rencontrer au cours de ma courte existence. Tes qualités humaines sont incommensurables et j'espère être partie de l'ICSM en ayant appris à être un peu plus comme toi.

Cette thèse a été réalisée en étroite collaboration avec le Département d'Etude du Combustible (DEC) du CEA de Cadarache, représenté entre autres par Jacques Léchelle et Sylvain Martin. Je tiens donc à les remercier pour leur contribution lors de la modélisation de nos systèmes. De plus, je remercie particulièrement Jacques pour son encadrement et son apport scientifique.

Nombreuses sont les personnes qui ont contribué à ce travail, j'espère donc n'oublier de remercier personne et si c'est le cas je m'en excuse d'avance. Je remercie Julien Favrichon, sans qui le traitement d'images aurait été un travail de longue haleine ; merci pour les journées, les nuits et les vacances que tu as passées à développer ImageJu. Je tiens également à remercier Henri-Pierre Brau et Xavier Le Goff pour leur contribution inestimable lors du traitement des images MEBE, leur bonne humeur quotidienne a rendu cette collaboration encore plus agréable. Merci à Julien Cambedouzou, Jérôme Maynadie, Johann Ravaux, Joseph Lautru et Adel Mesbah pour leurs apports lors de la synthèse et la caractérisation des matériaux utilisés dans le cadre de ce travail.

Les déplacements durant cette thèse ont été nombreux, et la logistique que cela demande a été réalisée avec beaucoup d'efficacité et de bienveillance, je ne remercie Vainina Russelo, Helene Martin, Aurélie Menasria, Alice Vidal et tout le service administratif de l'ICSM pour l'aide apportée lors de la préparation de chacun de mes déplacements.

Cette aventure scientifique a pris une véritable dimension humaine grâce aux personnes formidables que j'ai pu rencontrer, dont certains sont devenus de très bons copains. Je pense en particulier aux membres de la grotte, à savoir Benoit Gouze dit l'homme au chapeau, Regis Mastretta en apparence le plus gentil d'entre nous, Nathalie Bangoy la plus sensé (ce qui reste à vérifier), Hajer Draouil alias miaou (ne me demandez pas pourquoi), Laure Philippeau qui on a sorti de belles, Julia Hidalgo alias bébé, Alizée Simoes notre belle tête blonde, Johann Salacroup, Dorian Travers ... Merci à vous d'avoir apporté de la joie et de la bonne humeur dans le bureau, ce qui a beaucoup aidé lors de la rédaction. Aujourd'hui encore, je pense à vous tous avec un grand sourire en relisant notre très beau tableau. Merci à Témim Ouerhani, Marjorie Laszczyk, Théo Cordara, Clémence Gausse, Danwen Qin, Karima Sini, Bertrant Breband, Yu Lou, Clémentine Mansas, Susan Sananes, Tamir Sukhbaatar et tous les autres thésards et non permanents de l'ICSM pour les moments partagés ensemble.

Je n'oublie pas les stagiaires qui ont travaillé d'arrache-pieds sur ce sujet, Aurelie, Julien, Romain, votre contribution a été précieuse. Merci la rigueur, la volonté et la bonne humeur que vous avez mise au travail.

Parce que les vrais AMIS sont précieux, je tiens à remercier ceux qui ont œuvré dans les coulisses et sans qui ces années n'auraient pas été les mêmes. Merci les amis pour votre soutien sans failles et les moments de détente que l'on partage ensemble depuis des années, en espérant que ça dure encore et encore. Ma petite Sarah, que dire ? Merci tout simplement d'être toi et d'avoir toujours le sourire pour nous deux. Ma Chloé, si on avait dix-sept ans je dirai ma Partner In Crime, merci de toujours répondre présente. Merci également à Wilfried qui trouve toujours les mots qu'il faut quand il faut. Je remercie aussi Dieuleine pour cette amitié qui a traversé le temps. Merci également à ceux que je n'ai pas cités...

Enfin, je tiens à clôturer ces remerciements par une douce pensée pour ceux qui me soutiennent et surtout me supportent sans brancher depuis des années, ma chère Famille. Merci papa et maman, sans vous je ne serai tout simplement pas là. Tantine Dorothee, je voudrais te dire plus qu'un merci, tu m'as aidé à grandir et à devenir cette jeune femme. Merci à mes grands Amours, Gabi et Exaucé et à mon grand frère Rossy.

Introduction	1
Chapitre I : Etat de l'art	7
1. Généralités	10
1.1. Aspect thermodynamique du frittage en phase solide	12
1.2. Aspect cinétique du frittage en phase solide	13
2. Simulation numérique du stade initial du frittage	17
2.1. Méthodes de simulation numérique du frittage	17
2.1.1. La dynamique moléculaire (DM)	18
2.1.2. Les méthodes déterministes	19
2.1.3. La méthode de Monte Carlo (MC)	19
2.2. Application à l'étude du frittage de deux grains	20
2.3. Application au frittage des oxydes d'actinides	23
3. Etude expérimentale du stade initial du frittage	24
3.1. Techniques expérimentales utilisées pour mener l'étude du stade initial du frittage	25
3.1.1. Microscopie électronique en transmission (MET)	25
3.1.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)	26
3.1.3. Tomographie à rayons X	28
3.2. Application à l'étude du stade initial du frittage	29
Références	36
Chapitre II : Synthèse et caractérisation de poudres d'oxydes de lanthanide et d'actinides de morphologie contrôlée	43
1. Synthèse de microsphères d'oxyde de cérium (IV)	46
2. Synthèse de poudres d'oxydes d'actinides de morphologie contrôlée	50
2.1. Oxyde de thorium	50
2.2. Synthèse de poudres d'oxyde d'uranium	54
2.2.1. Influence des conditions hydrothermales sur la morphologie et la taille des grains	

Sommaire

2.2.2.	Mécanisme d'agrégation des sphères	58
2.2.3.	Comportement en température	61
2.2.4.	Protocole de synthèse alternatif	65
Références		70
Chapitre III : Méthodes expérimentales		73
1.	Préparation des échantillons	76
2.	Etude du frittage par MEBE	77
2.1.	MEBE-HT <i>in situ</i>	77
2.2.	Procédures <i>ex situ</i>	81
3.	Traitement d'images	83
4.	Détermination des incertitudes associées	86
Références		91
Chapitre IV : Etude de l'évolution microstructurale d'un grain isolé		93
1.	Evolution microstructurale	96
2.	Détermination des paramètres d'intérêt	99
2.1.	Détermination de la taille moyenne des cristallites par DRX	101
2.2.	Effet de la taille des microsphères sur la croissance des cristallites	103
3.	Cinétique de croissance des cristallites	104
3.1.	Cas de CeO_2	105
3.2.	Cas de ThO_2	110
4.	Contrôle de la microstructure du grain	112
Références		117
Chapitre V : Etude expérimentale du stade initial du frittage de CeO_2 et de ThO_2		121
1.	Frittage des microsphères de CeO_2	124
1.1.	Evolution microstructurale	124

Sommaire

1.2.	Evolution des différents paramètres d'intérêt	125
1.3.	Mécanismes de croissance du pont et énergies d'activation associées	127
1.4.	Mécanismes de diffusion de matière	132
1.5.	Comparaison avec les données obtenues par simulation numérique	135
2.	Frittage des microsphères de ThO_2	137
2.1.	Evolution microstructurale des microsphères	137
2.2.	Variation des paramètres d'intérêt au cours du traitement thermique	141
2.3.	Energie d'activation et mécanismes associés	143
	Références	151
	 Chapitre VI : Etude du stade initial du frittage des oxydes d'uranium	155
1.	Optimisation des conditions expérimentales	158
2.	Evolution des microsphères lors du traitement thermique	160
3.	Variation des paramètres d'intérêt	161
4.	Cinétique de croissance du pont	163
5.	Frittage en condition oxydante	165
5.1.	Modification de la morphologie des grains	165
5.2.	Frittage des microsphères d' UO_2 sous atmosphère oxydante	166
	Références	173
	 Conclusions et perspectives	175
	Conclusions générales	177
	Perspectives	180
	 Annexes	181
1.	Préparation des solutions d'uranium et de cérium	183
2.	Techniques relevant de la caractérisation des échantillons	184

Liste des figures

Figure 1 : Les différents types de frittage [5].	10
Figure 2 : Evolution de la densité relative au cours des étapes de densification [5]	11
Figure 3 : Evolution microstructurale d'un agglomérat pulvérulent durant le traitement thermique [4].	13
Figure 4 : Types de contraintes suivant la nature de la courbure du grain [3].	14
Figure 5 : Chemins de diffusion entre la surface des grains et le pont entre les grains au cours du frittage de deux sphères [20].	14
Figure 6 : Schéma présentant le rayon du grain (r) et le rayon du pont entre deux sphères en contact [11].	15
Figure 7 : Exemple d'évolution de poudres de granulométrie différente [5].	16
Figure 8 : Modélisation du premier stade du frittage par dynamique moléculaire à partir de nanoparticules d'aluminium constituées de 1014 à 300K [40].	18
Figure 9 : Simulation du frittage de particules amorphes de tailles identiques obtenue en appliquant les méthodes déterministes [44].	19
Figure 10 : Modélisation du frittage de deux grains par simulation Monte Carlo à partir (a) du modèle de Potts (indexation de 1 à 2) et (b) d'un modèle utilisant le maillage triangulaire [48].	20
Figure 11 : (a) Evolution de la taille du système constitué de deux sphères jusqu'à un état d'équilibre [54].	21
Figure 12 : Frittage de deux nanoparticules d'aluminium de tailles différentes (a) 2439 atomes et (b) 1014 atomes modélisés par dynamique moléculaire à une température de 300K et pour un même temps de calcul [39].	21
Figure 13 : Modélisation du frittage de deux grains de tailles différentes : (a) rapport des rayons égal à 0,5, (b) rapport des rayons égal à 0,1 [60].	22
Figure 14 : Image d'une cellule haute température pour microscope électronique à transmission (a) porte échantillon équipé d'une platine chauffante ; (b) schéma décrivant la platine chauffante et sa membrane en céramique ; (c) Vue en coupe de la platine chauffante [83].	25
Figure 15 : Chambre d'un MEB environnemental équipée d'une platine haute température à $T=1100^{\circ}\text{C}$ [91]	27
Figure 16 : Exemple de fours utilisés en tomographie X : (a) four rotatif, (b) four fixe [103].	28
Figure 17 : (A) Observation par microscopie optique de la formation d'un pont entre deux sphères de glace à $T=-5^{\circ}\text{C}$ pendant (a) : $t=0$ min, (b) : $t=33$ min, (c) : $t=64$ min. (B) Détermination par la loi de croissance du pont ($x/r \approx t^{1/n}$ d'une valeur de $n \approx 4$ représentative de la diffusion en volume [118].	30
Figure 18 : Observation MEB de l'évolution de sphères d'oxyde de zirconium polycristallines et monocristallines d'environ $1,7 \mu\text{m}$ après un traitement thermique à 1400°C pendant réalisé ex situ (A,B) : $t=0,3$ h, (C,D) : $t=4$ h, (E,F) : $t=12$ h [75].	31
Figure 19 : Observation in situ par MET de la formation du pont entre deux grains en contact lors du frittage de nanosphères d'Ag d'environ 40nm à $T=400^{\circ}\text{C}$ [130].	32
Figure 20 : Détermination de paramètres d'intérêt lors du frittage de deux nanoparticules d'Ag in situ par MET à 400°C avec Matlab et Digital Micrograph : (a) rayon du grain, (b) taille du pont [130].	33
Figure 21 : Schéma de la croissance des particules au cours d'un traitement thermique par réorientation des plans cristallins (OA) [131].	33

Liste des figures

- Figure 22 : Images MEBE de précurseurs d'oxyde de cérium (IV) présentant des grains de morphologie sphérique et répartition statistique du diamètre moyen de ces grains déterminée à partir de deux poudres synthétisées dans les mêmes conditions en utilisant le (a) Protocole 1, (b) Protocole 2. _____ 47
- Figure 23 : (A) Diffractogrammes de rayons X des deux précurseurs d'oxyde de cérium $\text{Ce}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (a) Protocole 1 et (b) Protocole 2 (fiche de référence JCPDS n° 43-0602); (B) Diffractogrammes de rayons X des poudres d'oxyde de cérium obtenues par conversion thermique des précurseurs synthétisés à 450 °C pendant 1 h (fiche de référence JCPDS n° 43-1002). _____ 48
- Figure 24 : Analyse thermogravimétrique de la conversion thermique des précurseurs $\text{Ce}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ en oxyde réalisée lors d'une montée en température de 10 °C.min⁻¹ sous air. _____ 48
- Figure 25 : Variation du diamètre d'une microsphère de $\text{Ce}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ au cours de sa conversion thermique en oxyde à 450 °C pendant 1 h sous air (a) avant conversion thermique et (b) après conversion thermique. _____ 49
- Figure 26 : (a) Image MEBE d'un précurseur d'oxyde de thorium constitué de microsphères d'environ 300 nm de diamètre et (b) répartition statistique du diamètre moyen des grains déterminée à partir de deux poudres synthétisées dans les mêmes conditions (120 °C, 32 h). _____ 50
- Figure 27 : Observations MEBE des précurseurs de ThO_2 obtenus par synthèse hydrothermale à 120°C et pour différents temps de traitement à 120°C (a) 10 h ; (b) Image MET des microsphères obtenues après 10 h de traitement hydrothermal à 120°C ; (c) 24 h ; (d) 32 h et (e) Evolution du diamètre des grains en fonction de la durée du traitement hydrothermal. _____ 51
- Figure 28 : (a) Diffractogrammes de rayons X sur poudre des échantillons d'oxyde de thorium hydraté obtenus après synthèse hydrothermale à 120°C pour différents temps de traitement thermique et (b) Diffractogrammes de rayons X sur poudre de l'oxyde de thorium anhydre obtenu après calcination à 750 °C d'une poudre initialement synthétisée à 120 °C pendant 32 h. (fiche de référence JCPDS n° 65-0475) _____ 52
- Figure 29 : Courbe ATG enregistrée lors du traitement thermique (10 °C.min⁻¹, sous air), de microsphères d'oxyde de thorium $\text{ThO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ obtenues lors d'une synthèse réalisée à 120 °C pendant 32 h. _____ 52
- Figure 30 : (a) Images MEBE de microsphères de ThO_2 après calcination à 750°C pendant 4 h d'un précurseur synthétisé à 120 °C pendant 32 h et constitué de microsphères d'environ 300 nm de diamètre. Evolution de la taille d'une microsphère (b) avant conversion thermique et (c) après conversion thermique à 750 °C. _____ 53
- Figure 31 : Observations MEBE de l'évolution des particules à base d'U(IV) et d'U(VI) en fonction de la durée de traitement hydrothermal à 100° C. _____ 55
- Figure 32 : Diffractogrammes de rayons X des échantillons obtenus à partir (a) d'U(IV) et (b) d'U(VI) en fonction du temps de murissement à 100°C. Comparaison avec les diffractogrammes de référence d' UO_2 (JCPDS 071-6416) [31]. _____ 56
- Figure 33 : Observations MEBE des précurseurs préparés à partir d'uranium (IV) et U(VI). _____ 57
- Figure 34 : Profils SAXS d'un échantillon d'uranium (IV), enregistrés toutes les 20 minutes (a) entre 0 et 120 minutes et (b) entre 120 et 300 minutes. Le profil à $t = 0$ min a été enregistré à température ambiante. _____ 59
- Figure 35 : Evolution de la concentration en volume des sphères d' $\text{UO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (diamètre = 17 nm) (■) et du diamètre moyen des sphères (○) dans le milieu de synthèse. _____ 60

Liste des figures

Figure 36 : Observations par MET haute résolution des échantillons à base d'U(IV) composés de particules d'environ 15 nm de diamètre et obtenus lors d'une synthèse à 90°C pendant 2h30. (a) Agrégat de particules, cercle bleu – une nanoparticule, cercle vert – cristallites d'environ 3 nm, rectangle orange – carbone résiduel présent entre les cristallites et (b) nanoparticule isolée d'environ 20 nm. _____	60
Figure 37 : Analyses thermogravimétriques enregistrées durant la décomposition thermique des précurseurs à base (a) d'U(IV) et (b) d'U(VI) sous Ar / H ₂ (noir) ou sous air (rouge). _____	62
Figure 38 : Diffractogrammes de rayons X des poudres d'oxyde d'uranium obtenues après calcination de précurseurs à base (a) d'U(IV) et (b) d'U(VI) sous Ar / H ₂ (noir) et sous air (rouge) _____	63
Figure 39 : Images MEBE de microsphères d'oxyde d'uranium obtenues après calcination de précurseurs dans différentes conditions de traitement thermique (a) précurseurs d'oxyde d'uranium (IV) et (b) précurseurs d'oxyde d'uranium (VI). _____	64
Figure 40 : Images MEBE de précurseurs d'oxyde d'uranium obtenus pour différentes quantité d'acide aspartique (a) rapport molaire U / Asp. = 1 / 3 ; (b) rapport molaire U / Asp. = 1 / 4,5 et (c) répartition du diamètre moyen des grains pour chaque condition de synthèse. _____	65
Figure 41 : Diffractogrammes de RX des précurseurs d'oxyde d'uranium de morphologie sphérique préparés avec un rapport molaire U / Asp. = 1 / 4,5 (noir) et rapport molaire U / Asp. = 1 / 3 (rouge). _____	66
Figure 42 : Courbe ATG enregistrée lors du traitement thermique de précurseurs d'oxyde d'uranium UO ₂ .3H ₂ O [51]. _____	67
Figure 43 : Images MEBE de poudres d'oxyde d'uranium préparées après adaptation du protocole décrit par Yang et al. [51] pour CeO ₂ , obtenues après calcination à 800, 1000 et 1200°C. _____	67
Figure 44 : Microsphères d'oxocarbonate de cérium dispersées à la surface d'un support en alliage platine-or : (a) Vue d'ensemble, (b) système de deux grains en contact et (c) système de trois grains en contact. _____	77
Figure 45 : (a) Schéma simplifié de l'amplification du signal électronique émis suite à une réaction en cascade entre les électrons secondaires et les molécules du gaz et (b) Détecteur utilisé pour la collecte des électrons secondaires à haute température. _____	78
Figure 46 : (a) Vue schématique du four associé au MEB : 1 – porte échantillon, 2 – isolant thermique, 3 – thermocouple associé au four, 4 – module de chauffe, 5 – enveloppe métallique et (b) Vue schématique du creuset associé au four : 1 – thermocouple associé au porte échantillon. _____	79
Figure 47 : Procédure de suivi in situ du frittage par MEBE-HT : (a) transfert du support dans le four associé au MEBE et (b) Rampe de montée en température et image de la chambre du microscope à une température de 1100 °C. _____	80
Figure 48 : Représentation schématique des protocoles ex situ développés au cours de ce travail : (a) méthode ex situ et (b) méthode statistique. _____	82
Figure 49 : Evolution de la taille moyenne des cristallites au cours du traitement thermique de microsphères de CeO ₂ à T = 1100 °C, déterminée en utilisant le mode in situ du MEBE-HT (■), la méthode ex situ (●) et la méthode statistique (▲). _____	83

Liste des figures

Figure 50 : Traitement d'images des systèmes à un grain isolé (a) microsphère de CeO_2 après un traitement à 1100 °C pendant 10 min, (b) détermination manuelle du nombre de cristallites vues à la surface de la sphère et (c) extraction automatique du contour du grain avec Fiji. _____	84
Figure 51 : Détermination de la taille moyenne et du nombre de cristallites par exploitation mathématique des données obtenues à l'aide du logiciel Fiji. _____	84
Figure 52 : Segmentation automatique des images MEBE à partir du plugin Trainable Weka Segmentation disponible dans Fiji [19] (a) sélection de différentes classes de textures et contrastes sur l'image, (b) exemple d'images segmentées obtenues après calcul et (c) contour des grains obtenu après segmentation. _____	85
Figure 53 : Exploitation des images segmentées avec le logiciel ImageJu (a) interface du logiciel après importation des images, (b) calque obtenu après calcul et (c) paramètres caractéristiques déterminés après calcul rapportés sur l'image initiale. _____	86
Figure 54 : Variation de l'erreur relative associée au nombre de cristallites (■) et de l'erreur absolue associée à la taille des cristallites pour un grain d'environ 250 nm de diamètre (●) en fonction du logarithme décimal du nombre de cristallites. _____	87
Figure 55 : Images MEBE enregistrées à des vitesses de balayage différentes au cours du frittage in situ de deux microsphères de CeO_2 à 1150 °C (a) 2 μs par pixel et (b) à 10 μs par pixel. _____	88
Figure 56 : Images MEBE enregistrées en mode BSED au cours du traitement thermique d'un système constitué d'une microsphère isolée : (a) microsphère de CeO_2 à $T = 1100$ °C et (b) microsphère de ThO_2 à $T = 1275$ °C. _____	97
Figure 57 : Image MET enregistrées lors du suivi in situ de l'évolution microstructurale de nanosphères de ThO_2 d'environ 50 nm à $T = 1100$ °C (a) sphère polycristalline avec transformée de Fourier associée (carré rouge) et (b) sphère monocristalline avec transformée de Fourier associée (carré bleu). _____	98
Figure 58 : Images MEBE enregistrées après traitement thermique d'un système constitué d'une microsphère isolée (a) microsphère de CeO_2 après 260 min à 1100°C et (b) microsphère de ThO_2 après 20 min à 1275°C. _____	99
Figure 59 : Evolution de la taille moyenne des cristallites au cours du traitement thermique d'une microsphère isolée à différentes températures : (a) microsphères de CeO_2 et (b) microsphères de ThO_2 . _____	100
Figure 60 : Evolution du rayon relatif du grain (r/r_0) au cours du traitement thermique des microsphères de CeO_2 à 1100 °C (■) et des microsphères de ThO_2 à 1275 °C (●). _____	101
Figure 61 : Diffractogrammes de rayons X enregistrés sur des poudres d'oxyde de cérium traitées thermiquement à 1100°C : (a) diffractogrammes enregistrés entre 1 min et 45 min et (b) zoom sur la raie (111). * raies du support. _____	102
Figure 62 : Evolution de la taille moyenne des cristallites dans une microsphère de CeO_2 d'environ 400 nm de diamètre au cours d'un traitement thermique à 1100 °C : observations MEBE-HT in situ (■), méthode dite « ex situ statistique » (●), et affinement Rietveld des diffractogrammes de rayons X (▲). _____	103
Figure 63 : Variation du volume moyen des microsphères de CeO_2 en fonction du nombre de cristallites ($T = 1050^\circ\text{C}$, $t = 2,5$ min) _____	104
Figure 64 : Evolution du nombre de cristallites au sein des microsphères de CeO_2 (a) et de ThO_2 (b) pour différentes températures de traitement thermique. _____	105

Liste des figures

- Figure 65 : Ajustement mathématique des courbes montrant l'évolution du nombre de cristallites au sein d'une microbille de CeO_2 à 1100 °C en utilisant (a) une loi exponentielle simple ($N = N_0 - A \cdot \exp(-k \cdot t)$) et (b) une loi en double exponentielle ($N = N_0 - A_1 \cdot \exp(-k_1 \cdot t) - A_2 \cdot \exp(-k_2 \cdot t)$). 107
- Figure 66 : Diagrammes d'Arrhenius associés à la croissance des cristallites dans une microsphère de CeO_2 entre 900 °C et 1155 °C pour (a) les temps courts de traitement thermique et (b) les temps longs de traitement thermique. 108
- Figure 67 : Schéma représentant les mécanismes intervenant lors de la croissance des cristallites contenues dans une microsphère de CeO_2 : (a) réorientation mécanique des plans cristallins (OA) et (b) diffusion de matière entre cristallites. 109
- Figure 68 : Ajustement mathématique des courbes montrant l'évolution du nombre de cristallites au sein d'une microbille de ThO_2 en fonction de la durée de traitement thermique à 1275 °C en utilisant une loi en double exponentielle ($N = N_0 - A_1 \cdot \exp(-k_1 \cdot t) - A_2 \cdot \exp(-k_2 \cdot t)$). 110
- Figure 69 : Diagrammes d'Arrhenius déterminés durant la croissance des cristallites dans une microsphère de ThO_2 entre 1200°C et 1300°C pour (a) les temps courts de traitement thermique et (b) les temps longs de traitement thermique. 111
- Figure 70 : Carte de l'évolution nanostructurale des microsphères d'oxyde de cérium durant des traitements thermiques réalisés à 1050 °C (■), 1100 °C (●), 1150 °C (▲) et 1200 °C (▼). 113
- Figure 71 : Observation in situ par MEBE-HT du frittage de deux microsphères de CeO_2 à 1050 °C : (a) grains polycristallins et (b) grains monocristallins 124
- Figure 72 : Evolution de différents paramètres d'intérêt durant le frittage des microsphères polycristallines (■) et monocristallines (■) de CeO_2 à 1100 °C : (a) taille du pont, (b) angles dièdres, (c) rayon des grains et (d) distance entre les centres des grains. 126
- Figure 73 : Evolution de l'avancement du frittage ($\lambda = x/r$) durant le traitement thermique de deux grains polycristallins (■) et monocristallins (■) de CeO_2 à 1100 °C. L'ajustement mathématique de ces courbes a été réalisé à l'aide d'une loi exponentielle pour les grains polycristallins et en utilisant la loi de croissance des ponts pour les grains monocristallins. 128
- Figure 74 : Diagramme d'Arrhenius établis à partir des données issues du frittage des microsphères de CeO_2 entre 1050 °C et 1225 °C. (a) grains monocristallins (■) et (b) grains polycristallins (■). 130
- Figure 75 : Avancement du frittage (x/r) durant le traitement thermique à 1200 °C de systèmes composés de deux microsphères polycristallines de CeO_2 en contact : (■) microsphères de rayon moyen $r_1 = 395$ nm (■) microsphères de rayon moyen $r_2 = 225$ nm. 134
- Figure 76 : Comparaison entre les résultats issus de la modélisation et les données expérimentales obtenues lors du frittage de deux microsphères de CeO_2 à 1100 °C : (■) grains polycristallins, (■) grains monocristallins et (■) données fournies par le modèle SALAMMBO. 136
- Figure 77 : Images MEBE en mode BSE enregistrées au cours d'expériences ex situ et montrant les modifications morphologiques ayant lieu lors du frittage de deux microsphères de ThO_2 dispersées sur un support en PtAu5 à 1275 °C : (a) grains polycristallins et (b) grains monocristallins 138

Liste des figures

- Figure 78 : Observations in situ par MET-HT du frittage de deux nanoparticules de ThO_2 en contact : (a) grains monocristallins, (b) Vue d'ensemble de deux grains polycristallins et (c) Images haute résolution du pont formé entre les grains polycristallins. _____ 139
- Figure 79 : Evolution de la taille moyenne des cristallites au cours du traitement thermique de grains polycristallins à 1250 °C : (●) système composé d'une microsphère isolée et (●) système composé de deux microsphères en contact. _____ 140
- Figure 80 : Images MEBE en mode BSE enregistrées lors du suivi ex situ de l'évolution microstructurale de deux microsphères polycristallines de ThO_2 dispersées sur un support en PtAu5 à 1250 °C. _____ 140
- Figure 81 : Evolution de différents paramètres d'intérêt durant le frittage des microsphères polycristallines (●) et monocristallines (●) de ThO_2 à 1250 °C : (a) taille du pont, (b) angles dièdres, (c) rayon des grains et (d) distance entre les centres des grains. Les points creux (○) sont ceux déterminés après formation d'un troisième grain entre les deux microsphères polycristallines. _____ 142
- Figure 82 : Evolution de l'avancement du frittage ($\lambda = x/r$) durant le traitement thermique de deux grains polycristallins (●) et monocristallins (●) de ThO_2 à 1250 °C. L'ajustement mathématique de ces courbes a été réalisé à l'aide d'une loi linéaire (pour $x/r < 0,6$) pour les grains polycristallins et en utilisant la loi de croissance du pont pour les grains monocristallins. _____ 144
- Figure 83 : Diagrammes d'Arrhenius associés à la cinétique de frittage des microsphères de ThO_2 entre 1175 °C et 1300 °C : (a) grains monocristallins (●) et (b) grains polycristallins (●). _____ 146
- Figure 84 : Frittage des microsphères d' UO_2 dispersées sur un support en PtAu5 à 1100 °C : (a) évolution morphologique de deux microsphères, (b) Vue d'ensemble du support après traitement thermique sous $\text{He}+4\%\text{H}_2$ et (c) Vue d'ensemble du support après traitement thermique sous vide. _____ 158
- Figure 85 : Frittage des microsphères d' UO_2 dispersées sur un support en alumine à 1200 °C. Images enregistrées après une heure de traitement thermique et montrant la région de contact entre les microsphères et le support. 159
- Figure 86 : Microsphères de dioxyde d'uranium dispersées à la surface d'un support en alumine : (a) vue d'ensemble, (b) système de deux grains en contact et (c) système d'un grain isolé. _____ 160
- Figure 87 : Observation in situ par MEBE-HT du frittage de deux microsphères polycristallines d' UO_2 sur un support en alumine à une température de 1200 °C sous vide. _____ 161
- Figure 88 : Evolution de différents paramètres d'intérêt durant le frittage des microsphères polycristallines d' UO_2 à 1200 °C : (a) taille du pont, (b) angles dièdres, (c) rayon des grains et (d) distance entre les centres des grains. _____ 162
- Figure 89 : Evolution de l'avancement du frittage ($y = x/r$) durant le traitement thermique de deux microsphères d' UO_2 polycristallins (a) à différentes températures de traitement thermique et (b) ajustement mathématique des courbes à l'aide d'une loi exponentielle de premier ordre. _____ 163
- Figure 90 : Diagramme d'Arrhenius déterminé après frittage des microsphères d' UO_2 entre 1175 °C et 1225 °C avec des grains polycristallins. _____ 164
- Figure 91 : Suivi in situ par MEBE-HT de la calcination d'une microsphère d'oxyde d'uranium sous vide (a) 25 °C, (b) 800 °C et (c) modification morphologique après passage sous air (200 Pa). _____ 166

Liste des figures

- Figure 92 : Diffractogrammes de rayons X enregistrés après calcination des microsphères d' UO_2 à 800°C sous air et montrant l'obtention d' U_3O_8 (Fiche de référence JCPDS 031-1424). _____ 166
- Figure 93 : Observation in situ par MEBE-HT du frittage de deux microsphères polycristallines d'oxyde d'uranium sur un support en alumine à 1000 °C sous 200 Pa d'air. _____ 167
- Figure 94 : Evolution de différents paramètres d'intérêt durant le frittage des microsphères polycristallines d'oxyde d'uranium à 1000 °C sous 200 Pa d'air : (a) taille du pont, (b) angles dièdres, (c) rayon des grains et (d) distance entre les centres des grains. _____ 168
- Figure 95 : Evolution de l'avancement du frittage ($\lambda = x/r$) durant le traitement thermique de deux microsphères polycristallines d'oxyde d'uranium ; (a) sous vide à 1200 °C et sous 200 Pa d'air à 1000 °C et (b) ajustement mathématique réalisé à l'aide d'une loi exponentielle de premier ordre. _____ 169
- Figure 96 : Diagramme d'Arrhenius déterminé après frittage des microsphères d'oxyde d'uranium entre 800 °C et 1000 °C sous 200 Pa d'air (soit 40 Pa environ d'oxygène) avec des grains polycristallins. _____ 170

Liste des tableaux

Tableau 1 : Ordre de grandeur des tensions superficielles [6].	12
Tableau 2 : Valeurs des exposants n et m de la loi de croissance du pont [25].	16
Tableau 3 : Paramètres de maille des phases oxydes obtenues après traitement thermique des précurseurs d'oxyde d'uranium à 1000 °C.	63
Tableau 4 : Résultats des affinements Rietveld obtenus à partir des diffractogrammes des poudres de CeO ₂ après différentes durées de traitement thermique à 1100 °C.	102
Tableau 5 : Constantes de vitesse déterminées à partir des données obtenues lors du traitement thermique d'une microsphère de CeO ₂ entre 900°C et 1155°C, en utilisant une loi en double exponentielle ($N = N_0 - A_1 \cdot \exp(-k_1 \cdot t) - A_2 \cdot \exp(-k_2 \cdot t)$).	107
Tableau 6 : Constantes de vitesse obtenues lors du traitement thermique d'une microsphère de ThO ₂ entre 1200 °C et 1300 °C en utilisant une loi en exponentielle double ($N = N_0 - A_1 \cdot \exp(-k_1 \cdot t) - A_2 \cdot \exp(-k_2 \cdot t)$).	110
Tableau 7 : Valeurs des constantes de vitesse obtenues durant le frittage de grains monocristallins en utilisant la loi de croissance des ponts ($\lambda^n = k \cdot t/r^m$) et pour les grains polycristallins en utilisant une loi exponentielle ($\lambda = a_0 \cdot \exp(kt) + \lambda_0$).	129
Tableau 8 : Valeurs des exposants n déterminées durant le frittage de grains monocristallins de CeO ₂ à différentes températures, en utilisant la loi cinétique de croissance des ponts ($\lambda^n = (k \cdot t)^{1/n}$).	132
Tableau 9 : Valeurs des exposants m déterminées durant le frittage des grains monocristallins à différentes températures, en utilisant la loi de similitude de Herring ($t_1/t_2 = (r_1^3/r_2^3)^m$).	134
Tableau 10 : Données d'entrée utilisées pour la modélisation du frittage de deux grains monocristallins de CeO ₂ .	135
Tableau 11 : Valeurs des constantes de vitesse obtenues durant le frittage de grains monocristallins en utilisant la loi de croissance des ponts ($\lambda^n = k \cdot t/r^m$) et, pour les grains polycristallins, en utilisant une loi linéaire ($\lambda = k \cdot t + y_0$).	145
Tableau 12 : Valeurs des exposants n déterminées durant le frittage des grains monocristallins de ThO ₂ aux températures étudiées, en utilisant la loi cinétique de croissance des ponts ($\lambda^n = k \cdot t/r^m$).	146
Tableau 13 : Mécanismes mis en jeu lors du frittage des microsphères de CeO ₂ et de ThO ₂	149
Tableau 14 : Valeurs des constantes de vitesse obtenues durant le frittage d'UO ₂ avec des grains polycristallins en utilisant une loi exponentielle ($\lambda = a_0 \cdot \exp(kt) + \lambda_0$).	164
Tableau 15 : Valeurs des constantes de vitesse obtenues durant le frittage des microsphères d'oxyde d'uranium sous air (200 Pa) en utilisant une loi exponentielle ($\lambda = a_0 \cdot \exp(kt) + \lambda_0$).	169

Introduction

Le frittage peut être défini comme un procédé permettant d'obtenir un matériau cohésif à partir d'un compact pulvérulent, sous l'effet d'un traitement thermique à haute température. Il s'agit d'une technique très ancienne aux applications variées, employée lors de l'élaboration de céramiques techniques utilisées dans divers domaines industriels. Dans le cycle du combustible nucléaire, le frittage est employé lors de l'élaboration des pastilles de combustible de type UOx et MOx (oxyde mixte U et Pu) utilisées dans les réacteurs à eau pressurisée (REP). Lors du frittage de ces pastilles, les poudres d'UOx ou de MOx ($M = \text{U et Pu}$) sont, dans un premier temps, mises en forme par pressage uniaxial, puis les compacts crus obtenus sont traités thermiquement afin d'obtenir des pastilles denses. Ce traitement thermique se fait à des températures comprises entre 1700 °C et 1750 °C pendant environ 4 h, sous atmosphères réductrices (H_2 pour UO_2 et $\text{Ar}+\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}$ pour $(\text{U, Pu})\text{O}_2$) afin de maintenir la stœchiométrie proche de 2.

Le frittage est donc une étape clé du cycle du combustible nucléaire qui permet de contrôler les propriétés finales des pastilles et ainsi de s'assurer d'une bonne tenue mécanique lors de leur séjour en réacteur. En effet, l'étape de frittage permet généralement de définir les propriétés microstructurales des matériaux (taille des grains, porosité, densité) qui sont fortement liées à leurs propriétés mécaniques. Par exemple, l'obtention d'une densité proche de 95 % de leur densité théorique est nécessaire car la présence de pores fermés (environ 5 %) permet de contenir les gaz de fission produits lors de l'irradiation de ces pastilles. Le frittage permet également de définir d'autres propriétés telles que le rapport O/M et l'homogénéité de la distribution cationique pour les oxydes mixtes, qui peuvent également influencer l'évolution des pastilles de combustible au sein du réacteur. Pour toutes ces raisons, les conditions opératoires lors du frittage du combustible sont contrôlées de manière précise pour obtenir des matériaux ayant toutes les propriétés finales souhaitées.

Dans le cadre du développement des réacteurs de Génération IV, en particulier les SFR (Sodium Fast Reactor) qui seront développés par la France, le même type de combustible (UOx et MOx) sera utilisé et élaboré dans des conditions similaires (par frittage). Toutefois, les conditions au sein de ces réacteurs étant différentes de celles rencontrées au sein des REP, notamment à cause de la présence d'un flux de neutrons rapides, une optimisation du procédé de frittage pourrait être à envisager. En effet, un contrôle plus précis des conditions de traitement thermique pourrait s'avérer nécessaire pour obtenir des pastilles ayant les caractéristiques souhaitées, notamment en termes de microstructure. Pour optimiser au mieux ce procédé, il est donc important, dans un premier temps, de comprendre les processus physico-chimiques qui interviennent au cours des différentes étapes conduisant à la densification des matériaux.

Des études expérimentales et de simulations numériques, basées sur la compréhension des mécanismes de frittage, ont ainsi été réalisées depuis de nombreuses années afin de comprendre les différents processus intervenant au cours de la densification d'un matériau céramique. Elles ont notamment permis d'identifier trois étapes successives lors du traitement thermique de frittage, à savoir :

- la formation de ponts entre les grains ;
- l'élimination de la porosité ouverte ;

— l'élimination de la porosité fermée.

Les deux dernières étapes du frittage (stades intermédiaire et final) ont fait l'objet de nombreuses études, aussi bien expérimentales que par simulation numérique, qui ont permis de mettre en évidence la densification des matériaux et dans certains cas d'observer la croissance granulaire. L'une des techniques expérimentales les plus couramment utilisées pour étudier ces deux étapes est probablement la dilatométrie. Cette technique est également mise en œuvre pour déterminer les conditions optimales, en termes de température et de durée de traitement thermique, pour la densification des matériaux céramiques. Plus récemment, l'utilisation de la microscopie électronique à balayage *in situ* a également permis d'évaluer la microstructure finale des matériaux frittés et d'observer la croissance granulaire qui intervient au cours des deux dernières étapes du frittage.

La première étape du frittage, qui se produit à l'échelle microscopique, est généralement étudiée par simulation numérique, en utilisant des méthodes telles que la dynamique moléculaire et les méthodes déterministes qui seront détaillées dans le premier chapitre de ce manuscrit, dédié à des rappels bibliographiques. Les modèles utilisés pour décrire cette étape font généralement intervenir deux grains sphériques et monocristallins en contact et permettent entre autres de simuler l'élaboration puis la croissance d'un pont entre ces sphères. A l'heure actuelle, il n'existe que très peu d'études expérimentales décrivant le comportement des matériaux durant cette étape. Ces études ont été dans la plupart des cas réalisées en utilisant des techniques d'imageries, telles que la microscopie électronique à balayage et la microscopie électronique en transmission, ainsi que des matériaux métalliques du fait de la facilité d'obtention d'objets de morphologie contrôlée (sphérique) et de leur température de frittage relativement basse en comparaison à celles des céramiques. Il n'existe donc à ce jour pas d'étude expérimentale portant sur la première étape du frittage pour des matériaux céramiques. Ce travail se propose donc de réaliser les premières observations expérimentales de l'étape initial du frittage des matériaux céramiques, en particulier concernant des matériaux d'intérêt pour le domaine du nucléaire, en utilisant des systèmes de morphologie proche de celle prise en compte dans les systèmes modèles.

Pour cela, il a été dans un premier temps nécessaire de synthétiser des poudres d'oxydes de lanthanide (Ce) et d'actinides (Th, U) de morphologie sphérique. Les oxydes retenus pour cette étude (CeO_2 , ThO_2 et UO_2) trouvent de nombreuses applications dans divers domaines industriels et plus particulièrement dans l'industrie nucléaire, soit comme combustible, soit comme simulant permettant d'approcher le comportement de matériaux présentant une forte activité spécifique. En particulier, l'oxyde de cérium a été choisi lors de cette étude du fait de sa large gamme d'applications allant de la catalyse hétérogène à son utilisation comme simulant du comportement de PuO_2 dans l'industrie nucléaire. Par ailleurs, le thorium, grâce à son seul degré d'oxydation stable (IV) permet de s'affranchir de l'effet des réactions redox et constitue également fréquemment un modèle simplifié pour investiguer les propriétés physico-chimiques des dioxydes d'actinides. Ces synthèses, détaillées dans le Chapitre II seront réalisées en utilisant ou en adaptant différents protocoles disponibles dans la littérature.

Par la suite, un microscope électronique à balayage environnemental en mode haute température (MEBE-HT) a été utilisé comme outil d'investigation pour le suivi *in situ* de la première étape du frittage. En effet, ce type de microscope permet d'observer des échantillons de taille submicrométrique sans préparation préalable, en particulier sans nécessité de rendre leur surface conductrice par métallisation. L'échantillon peut donc être observé dans son état naturel. L'utilisation d'une platine haute température, qui permet de réaliser des traitements thermiques à des températures pouvant atteindre jusqu'à 1400°C tout en enregistrant des images, a conduit à suivre le frittage de ces matériaux dans des conditions proches de celles rencontrées dans un four classique. Différentes atmosphères ont pu également être utilisées au cours de ces expériences, ce qui a conduit à étudier le frittage dans des conditions similaires à celles utilisées pour un compact (atmosphère réductrice lors du frittage d'UO₂, par exemple). L'ensemble des procédures expérimentales développées pour mener à bien cette étude est décrit dans le Chapitre III.

Des méthodes de traitements d'images ont été développées en utilisant différents logiciels. Elles ont permis de quantifier les modifications morphologiques observées au cours des traitements thermiques. Par exemple, l'énergie d'activation mise en jeu lors de l'évolution microstructurale des échantillons a pu être déterminée en utilisant des lois mathématiques simples permettant de décrire les phénomènes observés lors du traitement thermique de ces échantillons. Les données mathématiques obtenues lors de cette étude pourront être utilisées comme données d'entrées lors du développement ou de la validation de modèles mathématiques menant à la description de l'évolution microstructurale de ces échantillons au cours du frittage.

Au cours des observations MEBE, deux systèmes ont été choisis pour être étudiés, à partir des microsphères de dioxydes de lanthanide (Ce) et d'actinides (Th, U) préalablement synthétisées.

- Un système composé d'une sphère polycristalline isolée qui a permis de comprendre le comportement d'un grain seul au cours du traitement thermique et de ce fait d'obtenir les outils nécessaires à la compréhension de systèmes «plus complexes», c'est à dire composés de deux à plusieurs grains en contact. Les résultats obtenus lors des études réalisées avec les sphères de CeO₂ et de ThO₂ seront détaillés dans le chapitre IV de ce manuscrit.
- Puis des systèmes composés de deux sphères poly- ou monocristalline en contact, similaires à ceux utilisés lors de la modélisation du stade initial du frittage, qui ont permis d'observer l'élaboration puis la croissance d'un pont entre les sphères en contact. Les résultats obtenus lors du frittage des sphères de CeO₂ et de ThO₂ seront exposés dans le Chapitre V de ce manuscrit. Dans le cas de l'oxyde d'uranium, compte tenu du comportement redox complexe de l'uranium, une adaptation du protocole expérimental utilisé pour le suivi *in situ* du frittage de CeO₂ et de ThO₂ sera réalisée, les résultats préliminaires obtenus lors de cette étude seront détaillés dans le chapitre VI.

Chapitre I :

Etat de l'art

Lors de l'élaboration du combustible nucléaire (UOx ou MOx), le frittage est une étape clé qui va permettre de définir la microstructure finale des pastilles (taille des grains, densité ...) et donc de conditionner leur comportement et leur tenue mécanique lors du passage en réacteur. De ce fait, il est important de comprendre les différents processus physico-chimiques qui interviennent durant ce procédé. Pour cela, de nombreuses études basées sur la compréhension des mécanismes de frittage ont été réalisées depuis plus de 60 ans. Cependant, la première étape du frittage, qui conduit à la consolidation du matériau suite à la formation de ponts entre les grains, reste très peu étudiée de manière expérimentale. Cette étape est généralement décrite par modélisation en utilisant différentes méthodes de simulations numériques (Monte Carlo, dynamique moléculaire ...) et des systèmes modèles simples constitués d'assemblages de deux grains sphériques en contact.

Les études expérimentales décrivant le comportement des matériaux durant cette étape ont été réalisées en utilisant des techniques d'imagerie classiques (microscopie, tomographie ...) permettant de suivre les modifications morphologiques des matériaux pendant ou après un traitement thermique à l'échelle micrométrique. Au cours de ces expériences, les matériaux utilisés sont généralement métalliques, notamment à cause de la facilité d'obtenir des objets de morphologie contrôlée (sphérique) et de leur basse température de frittage. A l'heure actuelle, il n'existe donc pas d'étude expérimentale relative à cette étape du frittage de matériaux céramiques et plus particulièrement sur des matériaux d'intérêt pour le cycle du combustible électronucléaire.

Pour cerner les informations nécessaires à la description expérimentale du frittage de deux grains, ce chapitre bibliographique s'attachera, dans un premier temps, à introduire quelques généralités sur le frittage et plus particulièrement sur son stade initial en phase solide, à en préciser les grandeurs caractéristiques, puis à détailler les diverses grandeurs caractérisant l'avancement du frittage qui peuvent être obtenues par simulation numérique. Par la suite, les techniques d'analyses utilisées lors des études expérimentales basées sur l'observation et la compréhension du comportement des matériaux au cours de cette étape du frittage seront décrites. Enfin, l'état de l'art des différentes études expérimentales portant sur cette étape du frittage sera réalisé.

1. Généralités

Le frittage est défini comme étant un ensemble de processus physico-chimiques par lequel un matériau pulvérulent est consolidé en un matériau cohésif, de meilleure tenue mécanique. Au cours du frittage, la poudre de départ est dans un premier temps mise en forme par des techniques qui définiront ses dimensions, sa forme et sa complexité : parmi celles-ci le pressage uniaxial permet notamment d'obtenir des pièces cylindriques et est généralement utilisé lors de l'élaboration des pastilles de combustible nucléaire. La pièce obtenue, dite pièce en cru, est par la suite densifiée par traitement thermique à haute température, ce qui permet d'obtenir un matériau de densité proche de sa densité théorique (95 % de la densité théorique dans le cas du combustible nucléaire). Ce procédé se fait toujours à une température inférieure à la température de fusion d'au moins l'un des constituants du matériau, donc sans fusion totale de l'échantillon [1,2].

Suivant les conditions de traitement thermique et la nature de la poudre frittée, il existe différents types de frittage. Leur distinction se fait à la fois d'un point de vue technologique et d'un point de vue physico-chimique [3,4] (Figure 1). D'un point de vue technologique, on distingue le frittage naturel, effectué sans contrainte mécanique et le frittage sous charge, effectué en appliquant une pression extérieure simultanément au traitement thermique [5].

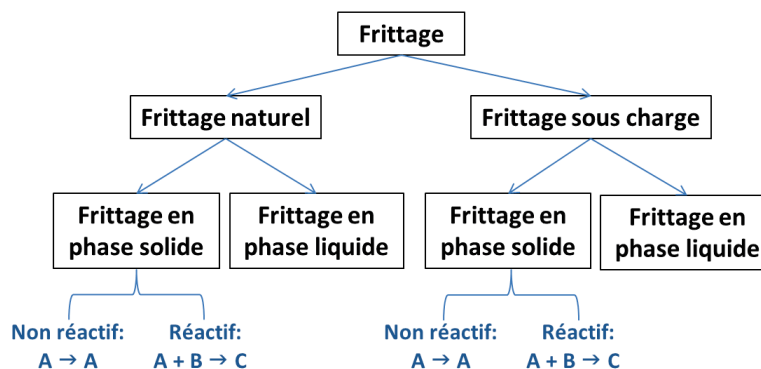


Figure 1 : Les différents types de frittage [5].

D'un point de vue physico-chimique, on distingue également deux types de procédés [6] :

- **le frittage en phase solide**, au cours duquel tous les constituants restent à l'état solide. La densification est produite par la soudure des grains, suite à l'apport d'une quantité d'énergie suffisante pour induire le déplacement des atomes. Lors de ce type de frittage, il est possible d'ajouter des additifs permettant d'accélérer la densification du matériau. Le frittage en phase solide peut par ailleurs être réactif ou non. En effet, si après frittage le matériau a la même composition chimique que la poudre initiale, on parle de frittage non réactif (c'est le cas le plus général). Dans le cas contraire, le frittage est dit réactif [7].
- **le frittage en phase liquide**, au cours duquel il y a apparition d'une phase liquide suite à une réaction chimique ou par fusion de certains des constituants. Le liquide formé

permet le réarrangement et la formation de ponts liquides entre les grains en contact. Les propriétés finales du matériaux dépendent alors de la nature de la phase liquide qui forme les joints de grains au refroidissement [4,6].

Au cours du traitement thermique, la forme initiale du matériau est conservée mais son volume diminue généralement à cause des phénomènes de retrait, suite à la consolidation et à la densification du compact. La consolidation est due à la formation de liaisons entre les grains, par diffusion d'atomes, d'ions ou de molécules et sous l'action de contraintes superficielles induites par la courbure des grains et la température. La densification intervient quant à elle après élimination de la porosité contenue dans la pièce de départ. Lorsque le frittage est réalisé dans des conditions dites isothermes, l'évolution de la densité relative du matériau au cours du temps suit ainsi une courbe analogue à celle représentée dans la **Figure 2** [8].

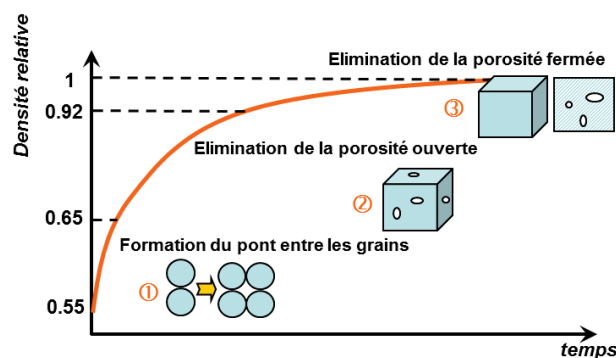


Figure 2 : Evolution de la densité relative au cours des étapes de densification [8]

Au cours du traitement thermique, trois étapes vont donc conduire à la densification du compact cru [9] :

- **La formation des ponts entre les grains**, qui se produit au début du traitement thermique et jusqu'à ce que le compact ait une densité proche de 65% de sa densité théorique. Elle conduit à la consolidation du matériau par formation de liaisons (ou ponts) entre les grains en contact au sein du compact. A la fin de cette étape, le compact se présente sous la forme d'un squelette solide traversé par des pores tubulaires ouverts sur l'extérieur.
- **L'élimination de la porosité ouverte** : elle intervient après la formation des ponts entre les grains et conduit à la densification du matériau suite à l'élimination des pores tubulaires qui le traversent. Ceci va induire progressivement la formation d'une porosité fermée, dans le volume du matériau [10].
- **L'élimination de la porosité fermée** : à la fin du frittage, la porosité fermée est majoritaire. Son élimination est alors plus difficile car les gaz piégés au sein de ces pores devront être évacués par diffusion au sein du solide.

1.1. Aspect thermodynamique du frittage en phase solide

Lors du frittage, l'évolution du système se fait dans le sens de la diminution de son énergie de surface globale. Cette évolution va conduire le système vers un équilibre thermodynamique généralement caractérisé par l'obtention d'un matériau consolidé [11].

En effet, chaque système est caractérisé par une enthalpie libre (G) qui dépend de la nature de ses interfaces, de leur orientation (pour un solide cristallin) et de la température de frittage. Elle s'exprime en fonction de la tension de surface γ (J.m^{-2}) (travail à fournir pour augmenter l'aire du matériau d'une unité) et de l'aire interfaciale A (m^2) (1) [11,12].

$$G (\text{J}) = \gamma (\text{J.m}^{-2}) \times A (\text{m}^2) \quad (1)$$

Suivant la nature des phases en contact, plusieurs types d'interfaces, d'énergies différentes, peuvent être considérés: liquide-gaz, liquide-liquide, liquide-solide, solide-gaz et solide-solide (ou joint de grains). Les interfaces solide-gaz présentes dans un matériau pulvérulent ont une énergie de surface supérieure à celle des interfaces solide-solide présentes dans le matériau consolidé (Tableau 1). Ceci explique que le passage d'un milieu dispersé à un milieu consolidé contribue à la stabilisation du système par diminution de son énergie libre [13].

Tableau 1 : Ordre de grandeur des tensions superficielles [6].

Type d'interface	Tension superficielle (J.m^{-2})
liquide-gaz	0,1 - 1
liquide-liquide	0,01 – 0,1
liquide-solide	0,1 - 1
solide-gaz	0,1 - 1
solide-solide	0,01 - 1

Cette diminution de l'énergie du système au cours du traitement thermique peut se faire suivant deux voies. D'une part, la croissance granulaire va induire via la diminution du nombre de grains une diminution de l'aire globale des interfaces solide-gaz. Ce phénomène est également appelé murissement d'Oswald et conduit à la diminution de l'énergie libre du système sans densification. D'autre part, la diminution de l'aire des interfaces solide-gaz par formation des interfaces solide-solide de faible tension superficielle va entraîner une consolidation du matériau. Ce mécanisme est considéré au sens littéral comme mécanisme de frittage (Figure 3).

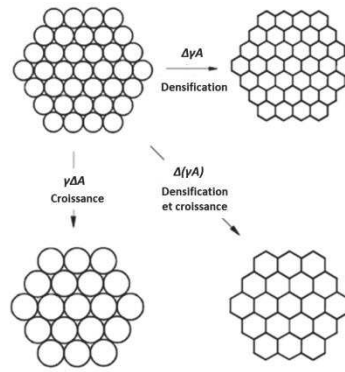


Figure 3 : Evolution microstructurale d'un agglomérat pulvérulent durant le traitement thermique [4].

Toutefois, la densification pure n'étant jamais observée, l'abaissement de l'énergie interfaciale se fait systématiquement par conjugaison de ces deux effets : la densification est ainsi suivie du grossissement granulaire en fin de traitement thermique [2,11,14].

1.2. Aspect cinétique du frittage en phase solide

Le transport de matière pendant le frittage est directement relié aux courbures des surfaces qui génèrent des contraintes à l'intérieur des grains. Ces contraintes s'expriment par la loi de Laplace (2). En effet, si le solide est divisé en grains sphériques de rayon r , la pression à l'intérieur du solide est donnée par la relation suivante [15] :

$$P_i = P_\infty + \frac{2\gamma}{r} \quad (2)$$

Avec γ (J.m^{-2}) la tension superficielle pour une interface donnée, P_i (Pa) la pression dans la phase solide et P_∞ (Pa) la pression dans la phase vapeur.

Dans le cas plus général de grains non sphériques, la contrainte locale à la surface du grain dépend des rayons de courbures principaux. La différence de pression subie par la matière, sous la surface courbe (P_1), par rapport à celle qu'elle subirait sous une surface plane (P_∞), est définie par [16] :

$$\Delta P = P_1 - P_\infty = \gamma_{sg} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (3)$$

Avec r_1 et r_2 les principaux rayons de courbures.

Lorsque le centre de courbure est placé dans la phase solide, la différence de pression est positive ce qui traduit l'existence de forces de compression à laquelle est soumise la surface convexe du grain sphérique. Sous la surface convexe (à l'intérieur du grain) la matière est en compression par rapport à un milieu infini [16] (Figure 4).

Par contre, lorsque le centre de courbure est placé dans la phase gazeuse, la différence de pression est négative ce qui traduit l'existence de forces de tension à laquelle sera soumise la

surface concave. Sous cette surface, qui correspond à celle d'un pont formé entre deux grains sphériques (ou d'un pore dans le cas d'un compact), la matière sera donc en tension [16] (Figure 4).

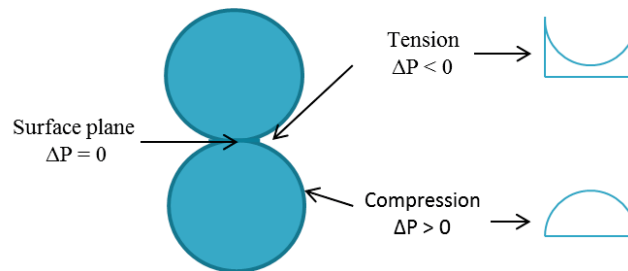


Figure 4 : Types de contraintes suivant la nature de la courbure du grain [3].

Sous l'action de ces deux forces, la matière aura tendance à converger vers la surface du pont. Le transport de matière se fera de la surface en compression et du centre du joint de grain vers la surface en tension (du grain vers le pont entre les grains) par différents chemins de diffusion [17,18] :

- A partir de la surface du grain : la matière peut diffuser par trois chemins différents pour arriver à la surface du pont. Cette diffusion peut se faire à partir de la couche superficielle du matériau par **diffusion en surface (1)**, au travers du volume du grain par **diffusion en volume (2)** et par voie gazeuse suite à un processus d'**évaporation-condensation (3)** [19] (Figure 5).
- A partir du centre du joint de grain : la matière peut cheminer le long du joint de grain et arriver à sa surface, cette diffusion est dite **aux joints de grains (4)** ou diffusion de type Coble. Ce mécanisme est souvent prépondérant car dans la majorité des cas, le coefficient de diffusion aux joints de grains est plus élevé que le coefficient de diffusion en volume. La matière peut également passer par l'intérieur du grain, ce qui correspond à une **diffusion en volume (5, 6)** ou diffusion de type Nabarro-Herring [6,19] (Figure 5).

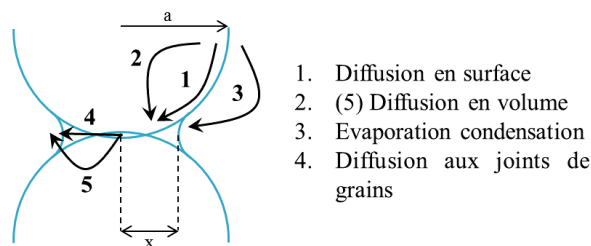


Figure 5 : Chemins de diffusion entre la surface des grains et le pont entre les grains au cours du frittage de deux sphères [20].

Selon la source de la matière (et le chemin de diffusion), l'évolution microstructurale de l'échantillon sera différente. En effet, si la matière provient de la surface du grain (chemins (1), (2) et (3)), le matériau se consolide (formation du pont) sans densification (sans retrait important), ce phénomène est alors qualifié de coalescence à densité constante. Si, par contre, la source de la matière est le centre du joint de grains ou le volume du grain (chemins (4), (5)

et (6)), la cohésion du matériau va induire le rapprochement des centres des grains, et donc sa densification [20,21].

Dans tous les cas, il est possible de déterminer la vitesse d'élaboration du pont en suivant l'évolution d'un paramètre adimensionnel : $\lambda = x/r$ (avec x le rayon du pont et r le rayon du grain). Pour cela, on considère un système constitué de deux grains sphériques en contact et on fait l'hypothèse simplificatrice qu'un seul mécanisme de diffusion de matière intervient au cours du traitement thermique [22] (Figure 6).

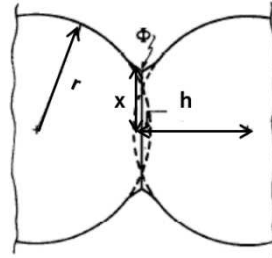


Figure 6 : Schéma représentant le rayon du grain (r) et le rayon du pont entre deux sphères en contact [11].

Si l'on considère la diffusion aux joints de grains comme mécanisme prépondérant au cours du frittage, la loi de croissance du pont peut s'écrire sous la forme [23,24] :

$$\frac{dV_p}{dt} = j_j A \Omega \quad (4)$$

Avec $V_p = \pi x^4/8r$ le volume du pont entre les grains, $A = 2\pi\delta_j$ l'aire de la surface par laquelle le flux de matière pénètre, Ω le volume molaire du matériau et j_i ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) la densité de flux de matière arrivant au niveau du pont. Cette densité (j_i) peut être quantifiée en utilisant la première loi de Fick :

$$j_i = -\frac{D_i}{RT} \text{grad } \sigma \quad (5)$$

Avec $D_i = D_{0i}e^{-E_i/RT}$ ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) le coefficient de diffusion, R ($8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) la constante des gaz parfait, T (K) la température et $\text{grad } \sigma = \gamma_{sv}/\alpha x$ (J.m^{-4}) le gradient de contrainte (ou de pression gazeuse).

En utilisant les équations (4) et (5) il vient :

$$\frac{dV_p}{dt} = -\frac{2\pi \delta_j \gamma_{sv} D_j \Omega}{RT \alpha x} \quad (6)$$

Après intégration et en tenant compte des relations décrites précédemment ($V_p = \pi x^4/8r$ et $\alpha = x^2/4r$), la loi de vitesse correspondant à la diffusion aux joint de grains peut alors être déterminée.

$$\left(\frac{x}{r}\right)^6 = \frac{48 \delta_j D_j \gamma_{sv} \Omega}{RT r^4} t \quad (7)$$

A chaque mécanisme de diffusion va donc correspondre une loi de croissance du pont qui peut se mettre sous la forme générale [25] :

$$\left(\frac{x}{r}\right)^n = k_i \frac{D_i}{r^m} t \quad (8)$$

Les valeurs des exposants n et m dépendent ainsi du mécanisme de diffusion mis en jeu au cours du frittage et sont présentées dans le **Tableau 2** [23].

Tableau 2 : Valeurs des exposants n et m de la loi de croissance du pont [25].

Mécanisme de diffusion	Valeur de n	Valeur de m
Diffusion en surface	7	4
Evaporation – Condensation	3	2
Diffusion en volume	4	3
Diffusion aux joints de grains	6	4

Toutefois, il est important de préciser que d'un point de vue cinétique, ces mécanismes de diffusion peuvent intervenir simultanément et être prépondérants à différents stades du traitement thermique [15,26].

De plus, le taux d'avancement du frittage $\lambda = x/r$ va fortement dépendre, pour un mécanisme donné, de la taille initiale des grains. Si l'on considère deux systèmes constitués de grains de morphologie identique mais de taille différente (rayons r_1 et r_2) et traités thermiquement dans des conditions similaires, le temps nécessaire pour atteindre le même degré d'avancement sera différent pour les deux systèmes (plus lent pour les grains les plus gros). Ce phénomène est décrit par la loi de similitude de Herring (9) [27,28] (**Figure 7**).

$$\frac{t_1}{t_2} = \left(\frac{r_1}{r_2}\right)^m \quad (9)$$

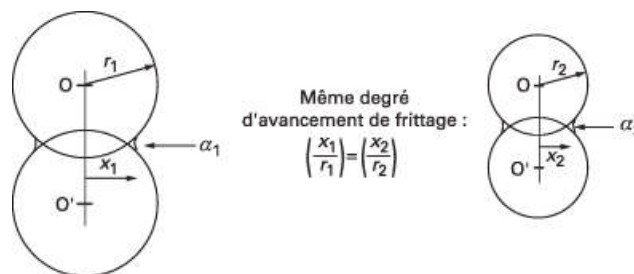


Figure 7 : Exemple d'évolution de poudres de granulométrie différente [5].

L'avancement relatif du frittage peut également être décrit via la loi de retrait $y^n \cdot r^m = k \cdot t$ pour laquelle $y = \Delta L / L_0$ (où L_0 est la taille de l'échantillon à t_0 et L la taille de l'échantillon à un temps t). Cette loi est généralement utilisée à l'échelle macroscopique pour décrire le retrait linéaire lors de la densification d'un compact au cours du frittage. L'application de la loi de retrait, dans le domaine des matériaux céramiques, permet d'identifier les mécanismes de diffusion mis en jeu lors du frittage et de déterminer des données cinétiques en réalisant des mesures macroscopiques. Par exemple, la méthode de Dorn, basée sur l'utilisation de mesures dilatométriques, est probablement l'une des approches les plus courantes utilisant ce type de loi pour la détermination de données cinétiques et mécanistiques lors du frittage d'un compact [29,30,31]. Dans le cas du frittage de deux grains, l'évolution de ce paramètre peut être déterminée à partir de l'évolution du paramètre h/r (avec h la distance entre les centres des grains et r le rayon moyen des grains).

Les lois détaillées précédemment sont soumises à de nombreuses hypothèses, notamment sur la forme des grains (grains sphériques), la forme du pont et la nature du mécanisme de diffusion. Lors de leur exploitation pour la détermination des mécanismes de frittage, les données obtenues seront donc fortement dépendantes de ces différentes hypothèses.

2. Simulation numérique du stade initial du frittage

Comme mentionné précédemment, le stade initial du frittage est à l'heure actuelle peu étudié de manière expérimentale notamment à cause de la difficulté que représente le suivi de l'évolution d'échantillons de taille submicrométrique au cours d'un traitement thermique. Par conséquent, cette étape est généralement étudiée par le biais de simulations numériques, qui ont permis de comprendre l'évolution du matériau à l'échelle microscopique et son impact sur sa densification.

La simulation numérique du frittage se fait généralement en utilisant des lois analytiques simples pouvant décrire les cinétiques de densification aussi bien à l'échelle du grain qu'à l'échelle macroscopique. Le modèle classique à deux grains est l'un des modèles permettant de décrire l'évolution des contacts entre les grains au cours du frittage, pour différents mécanismes de diffusion. Les méthodes de simulation appliquées à ce modèle peuvent être classées en trois grandes familles : la dynamique moléculaire, les méthodes déterministes et la méthode stochastique de Monte Carlo [32,33]. Dans tous les cas, l'objectif de ces méthodes est de prédire en fonction d'éléments caractéristiques (taille des grains et forme des grains, mécanismes de diffusion ...) l'évolution microstructurale du matériau au cours du frittage.

2.1. Méthodes de simulation numérique du frittage

La description du frittage par l'utilisation des méthodes de simulation numérique se fait en résolvant des lois mathématiques décrivant le mouvement des particules lors de l'application d'une contrainte extérieure (température). Ces lois dépendent de la dimension (2D ou 3D) et des caractéristiques du système simulé (taille des grains, nombre d'atomes, nombre de contact

entre grains ...). En effet, suivant les caractéristiques du système et la loi de simulation appliquée, les informations obtenues après simulation seront différentes.

2.1.1. La dynamique moléculaire (DM)

La dynamique moléculaire est une méthode de simulation permettant de prédire l'évolution temporelle (dynamique) d'un système moléculaire [34]. Elle repose sur l'utilisation de la relation fondamentale de la dynamique (loi de Newton) pour décrire le mouvement des atomes dans un système de taille nanométrique [35]. En dynamique moléculaire, chaque atome est considéré comme une particule et son mouvement dépend de l'ensemble des forces exercées sur lui par les autres atomes [36]. Dans le cas des modèles décrivant le frittage, la relation fondamentale de la dynamique est appliquée à chaque grain, la prédiction du comportement du système dépendant alors de la résolution de l'équation suivante [37,38] :

$$F_i = m_i \frac{d^2x_i}{dt^2}, i = 1 \dots N \quad (10)$$

Avec N le nombre de grains dans la simulation, m_i (kg) la masse du grain i , x_i (m) la position du grain i et F_i (N) la force exercée sur ce grain.

L'utilisation de la relation fondamentale de la dynamique permet une modélisation du frittage en deux ou trois dimensions. Dans les deux cas, chaque grain de taille nanométrique est constitué de quelques milliers d'atomes (considérés comme des particules) pouvant être de même nature ou de nature différente [39,40] (Figure 8). Cette méthode permet donc de simuler le mouvement des particules et de mettre en évidence la réorientation de grains au cours du frittage.

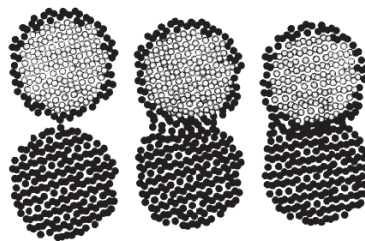


Figure 8 : Modélisation du premier stade du frittage par dynamique moléculaire à partir de nanoparticules d'aluminium constituées de 1014 atomes à 300K [40].

Toutefois, cette méthode ne permet de simuler que des systèmes constitués de particules de taille nanométrique, avec des boîtes de simulation comprenant un nombre limité d'atomes. Son utilisation pour la simulation du frittage de systèmes plus complexes, c'est-à-dire de taille micrométrique (nombre d'atomes élevé) ou comprenant plusieurs dizaines de grains, nécessiterait donc des temps de calculs extrêmement longs et le système convergerait difficilement vers un résultat.

2.1.2. Les méthodes déterministes

Les méthodes déterministes telles que les éléments finis, les différences finies et les éléments de frontières reposent sur la résolution d'un ensemble d'équations aux dérivées partielles sur un domaine dont les conditions aux bords sont spécifiées. Ces méthodes peuvent être utilisées à la fois à l'échelle microscopique et à l'échelle macroscopique pour résoudre des problèmes de diffusion pour lesquels l'écoulement de matière est généré par une contrainte mécanique extérieure [41].

La simulation du frittage de deux grains à partir de ces méthodes se fait généralement en utilisant un modèle en 2D et mettant en jeu des grains de taille identique. En effet, si la taille des grains est différente, il sera moins aisé de représenter la courbure des grains à l'interface solide/solide. De plus, ces méthodes sont fréquemment utilisées pour la simulation du frittage de particules amorphes (verres ou polymères) en considérant un écoulement visqueux de type Newtonien [42,43,44] (Figure 9).

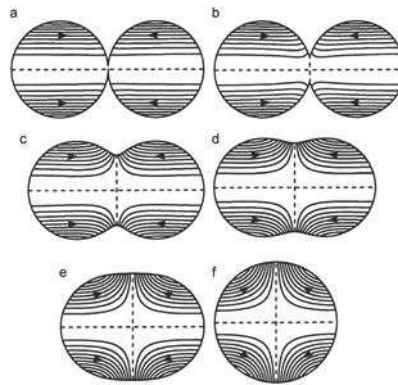


Figure 9 : Simulation du frittage de particules amorphes de tailles identiques obtenue en appliquant les méthodes déterministes [44].

2.1.3. La méthode de Monte Carlo (MC)

La méthode Monte Carlo est une méthode développée dans les années 1950 pour simuler la diffusion des neutrons dans un matériau fissile [45]. Elle est basée sur une approche probabiliste, caractérisée par l'utilisation de tirages aléatoires de nombres pour résoudre des problèmes centrés sur un calcul [46].

L'application des simulations Monte Carlo classiques à l'étude du frittage peut se faire en utilisant différents modèles. Son application à l'étude de l'évolution d'une microstructure fut réalisée par Hassold et Srolovitz en 1984 pour simuler la cinétique de croissance des grains en utilisant le modèle énergétique de Potts [47]. Ce modèle permet, après indexation d'un réseau de sites discrets (considérés comme des atomes ou groupes d'atomes) par des indices allant de 1 à Q, de calculer un potentiel aidant à différencier les interfaces solide/solide des interfaces solide/gaz au sein du système simulé. La modification aléatoire de ces indices (1 à Q), par minimisation du potentiel calculé, va permettre de prédire l'évolution microstructurale du système. L'inconvénient majeur de ce modèle est dû au fait que la diffusion de matière se fait

de manière aléatoire et ne tient pas compte des gradients de potentiel chimique générés par les gradients de courbure des grains [48,49] (Figure 10-a).

D'autres modèles, dits non discrets, qui prennent en compte les gradients de courbure des grains et donnent une signification physique à la température de frittage ont, par la suite, été développés [48]. Lors de l'application de ces modèles, les grains sont représentés par un maillage triangulaire remplaçant le réseau discret, ce qui permet de quantifier les interfaces présentes au sein du système, et de rendre compte de la relation entre la diffusion et les gradients de contraintes générés par la présence de différentes interfaces [18,50] (Figure 10-b).

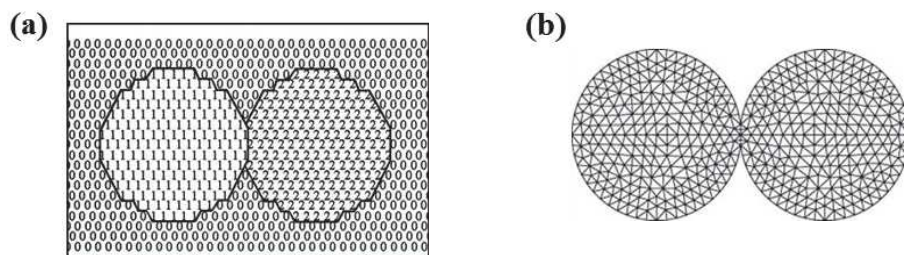


Figure 10 : Modélisation du frittage de deux grains par simulation Monte Carlo à partir (a) du modèle de Potts (indexation de 1 à 2) et (b) d'un modèle utilisant le maillage triangulaire [48].

La modélisation de la première étape du frittage se fait donc généralement en utilisant des modèles numériques qui se basent sur les mécanismes de transport de matière pour mettre en évidence le frittage. En somme, la simulation par dynamique moléculaire permet d'étudier des systèmes de taille nanométrique en se basant sur les lois d'interactions pour décrire les phénomènes de diffusion, les méthodes déterministes de rendre compte notamment de l'écoulement visqueux lors du frittage de systèmes amorphes et la méthode Monte Carlo d'étudier des systèmes de taille supérieure au nanomètre en tentant de se rapprocher le plus possible du comportement réel du matériau [36,51].

2.2. Application à l'étude du frittage de deux grains

Les études par simulation numérique ont permis de prédire l'évolution de différents systèmes au cours de la première étape du frittage, en tenant compte de la taille des grains, de la composition chimique et dans certains cas, du nombre de coordination des grains [52]. Dans la majorité des cas, quelques simplifications du système modélisé peuvent être nécessaires pour pouvoir facilement converger vers un résultat lors de la simulation.

Pour cela, certains auteurs ont tout d'abord considéré que seuls deux mécanismes de diffusion interviennent au cours du frittage : la diffusion aux joints de grains et la diffusion en surface. En faisant cette simplification, Zhang et Schneibel ont pu prédire l'évolution d'un système composé de deux particules sphériques en contact (de composition non définie dans le modèle car constante) durant le frittage, en prenant comme paramètres d'entrée le vecteur de surface, le temps, la courbure des grains et la position initiale du joint de grains. Ce modèle leur a permis d'observer entre autres la diminution progressive de la taille du système et le rapprochement des centres des grains au cours du traitement thermique [53,54,55].

Le rapprochement des centres des grains étant lié à la densification du système, des études similaires ont démontré que dans ces conditions de simulation, la densification peut être le résultat de deux phénomènes : le mouvement des particules et le déplacement des centres des grains [33]. En effet, les centres des grains vont se déplacer progressivement suite à une redistribution de la matière qui conduit à une modification de la forme des grains, qui ne sera alors plus totalement sphérique. Le système va atteindre un état d'équilibre. La vitesse de mise en équilibre du système dépendra de l'état du contact initial entre les grains, et donc du gradient de courbure des grains : plus ce gradient sera élevé plus l'équilibre sera atteint rapidement [54] (Figure 11).

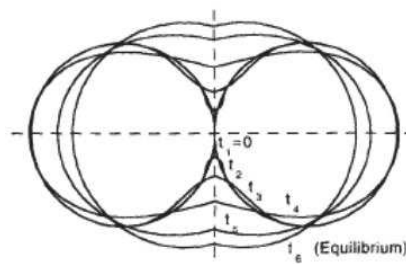


Figure 11 : (a) Evolution du système constitué de deux sphères jusqu'à un état d'équilibre [54].

Dans le but de simuler le comportement d'un matériau donné, d'autres modèles ont permis de prendre en compte la nature chimique du matériau ainsi que l'influence de différents paramètres sur la vitesse d'équilibre du système [53]. Raut *et al.* [39], par exemple ont simulé par dynamique moléculaire, le frittage de deux nanoparticules d'aluminium (monocristallines) de taille équivalente et étudié l'effet de la température, de la taille des particules, mais aussi de l'orientation des plans cristallins sur l'avancement du frittage. Cette étude a pu mettre en évidence, comme démontré par la loi de Herring [27], que la cinétique de croissance du pont va fortement dépendre de la taille initiale des particules simulées. En effet, pour des systèmes de tailles différentes, la formation du pont débute en même temps mais l'état d'équilibre sera plus rapidement atteint pour le système constitué des particules de plus petites tailles. Le temps nécessaire pour que les systèmes atteignent un même degré d'avancement ($y = x/r$) sera donc plus long pour le système constitué du plus grand nombre d'atomes [39] (Figure 12).

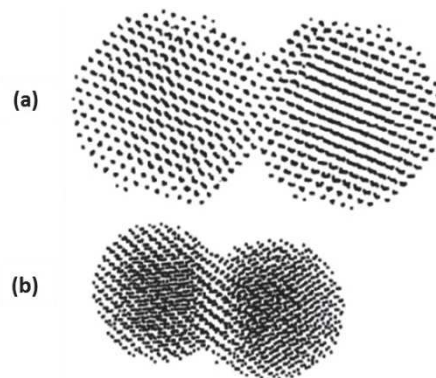


Figure 12 : Frittage de deux nanoparticules d'aluminium de tailles différentes (a) 2439 atomes et (b) 1014 atomes modélisés par dynamique moléculaire à une température de 300K et pour un même temps de calcul [39].

De même, la cinétique de croissance du pont entre les grains va fortement dépendre de la température de traitement thermique : plus la température est élevée, plus la croissance du pont et la densification du système (rapprochement des centres des grains) seront rapides. En effet, à haute température, la mobilité des atomes dans les particules étant plus grande, la diffusion de matière vers le joint de grain sera plus rapide qu'à basse température [39].

Enfin, l'influence de l'orientation des plans cristallins sur l'évolution du système a été examinée. Il ressort de cette étude que ce paramètre va fortement influencer l'évolution de la taille du pont entre les grains. Suivant l'orientation des particules les unes par rapport aux autres, la diffusion de matière sera plus ou moins rapide et le gradient de courbure entre les grains plus ou moins grand.

Les simulations numériques réalisées en utilisant le modèle à deux grains sphériques de tailles équivalentes aident donc à prédire l'évolution de différents paramètres au cours du frittage, en prenant en compte les conditions rencontrées expérimentalement. Toutefois, lors du frittage d'un compact, la poudre est généralement constituée de grains de tailles différentes, ce qui va également influencer l'évolution du système au cours du stade initial du frittage [56,57]. De ce fait, il est important de prendre en compte cette différence pour développer des modèles plus représentatifs du comportement expérimental d'un matériau [58,59].

En intégrant la différence de taille entre les grains dans leur modèle, Pan *et al.* [60] ont observé qu'elle n'affecte pas le retrait relatif au cours du frittage si elle est inférieure à 50%. En effet, pour un rapport $0,5 < r_1/r_2 < 2$, la densification induite par le rapprochement des centres des grains et la formation du pont entre les grains se fera de la même manière que pour un système constitué de grains de tailles équivalentes. Dans tous les cas, lorsque les grains sont de tailles différentes, la matière utilisée lors de la formation du pont proviendra en grande partie du grain le plus petit, cela notamment par diffusion en surface au début du traitement thermique. Par la suite, d'autres mécanismes vont induire une redistribution de la matière conduisant au rapprochement des centres des grains.

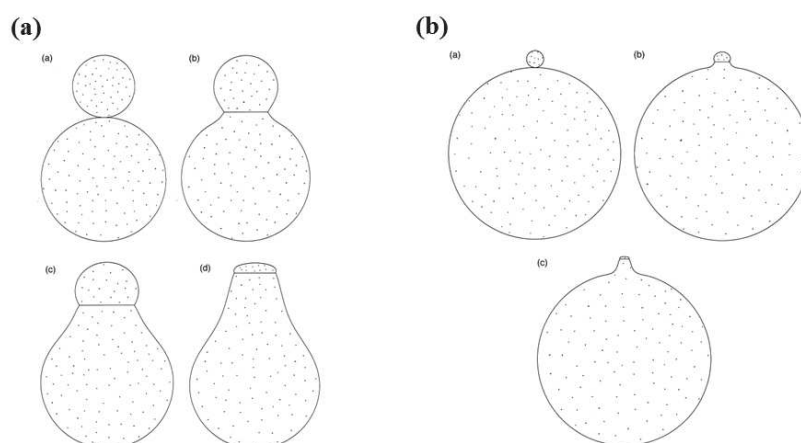


Figure 13 : Modélisation du frittage de deux grains de tailles différentes : (a) rapport des rayons égal à 0,5, (b) rapport des rayons égal à 0,1 [60].

De plus, la différence de taille entre les deux grains aura une influence significative sur le comportement du joint de grains durant le traitement thermique. En effet, le joint de grains va

migrer progressivement vers le plus petit grain puis disparaître lorsque le système aura atteint un état d'équilibre (obtention d'un seul grain). Plus cette différence sera faible, plus le grain le plus gros va perdre sa forme sphérique afin de favoriser la migration du joint de grains vers le grain le plus petit (Figure 13) [54].

Cette migration peut, dans certains cas, être induite par le réarrangement progressif, au niveau du joint de grain, des atomes constituant le petit grain dans le même plan que ceux constituant le gros grain. Ce phénomène se produit si la migration du joint de grains conduit à une réduction de l'énergie libre du système et que les atomes ont une mobilité suffisante au sein de la particule. La mobilité des atomes étant en partie contrôlée par la température de frittage, la migration du joint de grains sera donc plus facilement observable à haute température [61].

Les différentes études de simulation numérique, présentées précédemment à travers quelques exemples, ont permis d'obtenir des informations sur le comportement général des matériaux durant le stade initial du frittage. Le développement des outils de calcul permet aujourd'hui de développer des modèles plus complexes pouvant prendre en compte plusieurs paramètres capables d'influencer l'avancement du frittage (nature chimique, taille des grains, nombre de coordination des grains, ...). Parmi ces paramètres, l'influence du nombre de coordination des grains a été largement étudiée par simulation numérique [62,63]. En effet, pour aller au-delà du modèle à deux grains et se rapprocher des conditions au sein d'un compact cru, des modèles à plusieurs grains, de même taille ou de tailles différentes, ont été développés. La particularité de ces modèles est qu'ils vont permettre de simuler l'évolution de la porosité ouverte présente entre les grains et de comprendre l'influence du nombre de grains en contact sur les mécanismes mis en jeu durant cette étape du frittage [64].

Toutefois, la modélisation présente des limites lors de la description des phénomènes mis en jeu dans le cas particulier du stade initial du frittage de matériaux céramiques. En effet, de manière générale les matériaux céramiques sont élaborés à partir de poudres composées de grains polycristallins, ce qui n'est pas le cas des grains généralement modélisés toujours considérés comme étant monocristallins. Ce paramètre n'est donc actuellement pas pris en compte lors de la simulation à cause de la complexité que représente le développement de modèles à deux grains sphériques et polycristallins (grains constitués de plusieurs particules d'orientations cristallographiques différentes). De plus, dans le cas des céramiques d'intérêt pour le domaine nucléaire, certains paramètres relatifs à la chimie des actinides (notamment le comportement redox) doivent être pris en compte lors du développement des modèles pour prédire l'évolution des systèmes durant le stade initial du frittage.

2.3. Application au frittage des oxydes d'actinides

Certaines des méthodes de simulations numériques détaillées précédemment ont été utilisées pour la modélisation du frittage des céramiques d'intérêt pour le cycle du combustible électronucléaire (UO_2 , PuO_2 et ThO_2) à l'échelle macroscopique, avec pour système modèle un compact de grains. En utilisant ce type de modèles, l'évolution du compact au cours des deux dernières étapes du frittage peut être simulée. Cela a notamment permis de comprendre le

comportement de ces matériaux au cours du frittage et de mettre en évidence l'influence de différents paramètres (composition chimique, comportement redox ...) sur les mécanismes de densification de ces oxydes [65,66]. En utilisant les méthodes déterministes, et plus particulièrement la méthode des éléments finis, Léchelle *et al.* [65] ont développé un code de simulation (code SALAMMBO) permettant de simuler l'évolution du combustible MOx (oxyde mixte (U,Pu)O₂) au cours du frittage. Ce code permet de prendre en compte la microstructure du matériau (taille des grains de départ), sa composition chimique et la contribution de différents phénomènes physiques tels que la diffusion en volume et la diffusion superficielle [67]. Il est donc possible en utilisant cette méthode de simuler entre autres l'évolution des concentrations des éléments (U, Pu, O, ...) au cours du traitement thermique et d'obtenir des informations macroscopiques telles que l'évolution de la densité d'un compact cru lors du frittage. D'autres méthodes de simulation ont également été utilisées pour décrire l'évolution du combustible nucléaire au cours du frittage et tenter de prédire l'influence des conditions d'élaboration sur les caractéristiques des pastilles frittées [68,69,70]. Par exemple, en combinant un modèle de type Master Sintering Curve à la méthode des éléments finis, les modifications morphologiques des pastilles à combustible nucléaire au cours d'un traitement thermique ont été simulées. Cette étude a en effet permis de prédire l'évolution de la forme des pastilles au cours de la densification en utilisant des données expérimentales [70].

En revanche, la simulation numérique du stade initial du frittage des oxydes d'actinides, en utilisant des systèmes à deux grains sphériques en contact, n'a à l'heure actuelle pas encore été réalisée notamment à cause de leur comportement chimique complexe. Toutefois, le développement de nouveaux outils expérimentaux permet aujourd'hui d'envisager la réalisation d'études expérimentales de cette étape du frittage à partir des poudres utilisées lors de l'élaboration des matériaux céramiques. Ceci va permettre, d'une part, de dépasser les limites parfois rencontrées au cours de la modélisation et d'autre part d'apporter des données supplémentaires pouvant être utilisées pour affiner les modèles existants. En utilisant des outils d'imagerie, des études expérimentales de l'étape initiale du frittage ont pu être réalisées en utilisant dans la plupart des cas des particules métalliques de forme sphérique. La suite de ce chapitre s'attachera donc à décrire les différents outils pouvant être mis en œuvre pour réaliser le suivi expérimental du frittage.

3. Etude expérimentale du stade initial du frittage

Les microscopies électroniques à balayage et en transmission, ainsi que la tomographie à rayons X sont les principales techniques utilisées lors du suivi du frittage de deux grains. Ces techniques ont été utilisées pour suivre le comportement de billes métalliques [71,72] ou de différents matériaux céramiques [73]. Certaines de ces études ont ainsi permis, en plus de l'observation expérimentale de la formation du pont entre les grains, d'obtenir des informations sur les mécanismes mis en jeu au cours de cette étape du frittage.

Dans cette partie, nous nous attacherons donc dans un premier temps à détailler les différentes techniques expérimentales permettant l'observation de la première étape du frittage. Les conditions nécessaires pour obtenir les informations sur l'évolution de plusieurs paramètres

d'intérêt, mais aussi les avantages et inconvénients de chaque technique, seront abordés. Dans un second temps, l'état de l'art des différentes études réalisées en utilisant ces techniques et les principaux résultats obtenus dans chaque cas seront rapportés.

3.1. Techniques expérimentales utilisées pour mener l'étude du stade initial du frittage

3.1.1. Microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission est une technique basée sur le principe de la détection d'électrons résultant de l'interaction électrons-matière. L'image est formée suite aux interactions entre l'échantillon et un faisceau d'électrons qui le traverse. Cette technique nécessite de disposer d'échantillons suffisamment minces pour être traversés par le faisceau électronique (épaisseur inférieure à $0,2\text{ }\mu\text{m}$). Elle permet de réaliser une analyse morphologique, structurale mais également chimique d'échantillons solides [74]. Le pouvoir séparateur des microscopes électroniques en transmission actuels est de 2 à 3 angströms, ce qui permet d'observer et de caractériser des échantillons à l'échelle atomique [75,76].

Les progrès observés ces dernières années dans le domaine de la microscopie électronique en transmission donnent aujourd'hui accès à des outils spécifiques permettant de suivre *in situ* dans le MET le comportement des matériaux lors de l'application d'une contrainte [77,78]. Par exemple, pour le suivi du comportement en température des matériaux, il est possible d'utiliser une platine chauffante couplée au microscope (Figure 14). Les dernières générations de platines permettent ainsi de travailler à des températures parfois supérieures à 1200°C , en enregistrant en parallèle des images avec une résolution atomique sous différentes atmosphères [79,80].

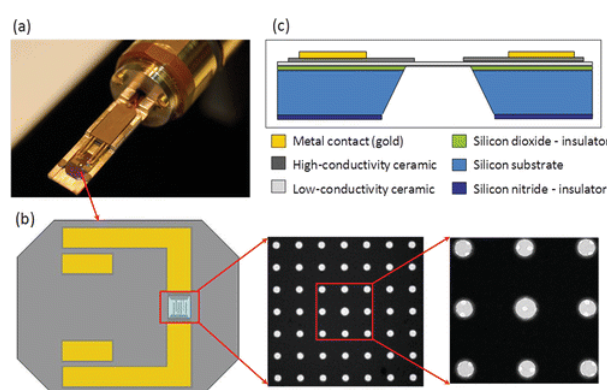


Figure 14 : Image d'une cellule haute température pour microscopie électronique à transmission (a) porte échantillon équipé d'une platine chauffante ; (b) schéma décrivant la platine chauffante et sa membrane en céramique ; (c) Vue en coupe de la platine chauffante [81].

La taille de ce dispositif, d'environ $4\text{ mm} \times 6\text{ mm}$ (la partie chauffée et homogène en température étant d'environ $0,3\text{ }\mu\text{m} \times 0,3\text{ }\mu\text{m}$), permet de réduire de manière significative les fluctuations de température au niveau de l'échantillon et de garder une température stable

durant la chauffe. De plus, la vitesse de montée en température très rapide, jusqu'à 10^6 °C/s, soit un temps de l'ordre de la milliseconde pour atteindre une température de 1000°C, assure une observation rapide des échantillons dans les conditions opératoires sans qu'ils aient subi de modifications durant la montée en température [81].

Dans cette configuration (platine chauffante et vide dégradé), il est en outre possible, en choisissant correctement les conditions opératoires (pression, température ...), de conserver une résolution atomique avec des temps d'acquisition d'images de l'ordre de quelques dizaines de millisecondes à quelques secondes [81,82]. Ces temps d'acquisition sont suffisamment courts pour obtenir des images montrant clairement l'évolution microstructurale de l'échantillon étudié. Cependant, lors de ces expériences, pour avoir des données quantitatives fiables, la durée de réaction ou d'évolution du système doit être plus longue que le temps global d'acquisition et d'enregistrement des images [83,84]. De même, il faut s'assurer que le faisceau d'électrons n'influence pas de manière significative l'évolution de l'échantillon observé. De plus, lors du choix de la température de travail, la fragilité de la membrane du dispositif de chauffe doit être prise en compte en fonction de la durée de l'expérience, car plus la température est élevée plus la membrane va se dégrader rapidement. Pour réaliser des observations *in situ* par HT-MET, une conception soignée des expériences (temps d'acquisition, température de travail, ...) est donc nécessaire pour un bon suivi des changements structuraux, morphologiques et chimiques qui peuvent intervenir au cours du traitement thermique [84].

3.1.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique basée sur le principe de la collecte des émissions résultant de l'interaction électrons-matière (interactions élastiques et inélastiques). Elle permet de produire des images en haute résolution de la surface des échantillons analysés [85]. Le principe du MEB consiste à balayer la surface de l'échantillon avec un faisceau électronique et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique. Le signal détecté va ensuite permettre de reconstituer une image point par point de la surface observée [86].

En pénétrant dans l'échantillon, le faisceau d'électrons constitue un volume d'interaction (poire de diffusion) dont la forme dépend principalement de la tension d'accélération et de la nature chimique de l'échantillon. Dans ce volume, des électrons et des rayonnements électromagnétiques sont produits. Parmi ces électrons, les électrons secondaires, d'assez faible énergie, sont émis par les couches superficielles de l'échantillon et sont essentiellement utilisés pour obtenir des informations sur la topographie de la surface. Les électrons rétrodiffusés, d'énergie plus élevée, proviennent des couches plus profondes et apportent des informations sur la composition chimique et les contrastes de phase dans l'échantillon. D'autres émissions, telles que les photons X et les photons proches du visible, peuvent être utilisées pour obtenir des informations complémentaires sur l'échantillon analysé [87].

En MEB conventionnel, il est possible d'observer n'importe quel type d'échantillons (métallique, minéral, organique ...) qui ne se modifie pas sous vide et résiste à l'impact du

faisceau électronique. Toutefois, les échantillons isolants doivent être métallisés afin de rendre leur surface conductrice. L'utilisation de ce type de microscope nécessite donc une préparation des échantillons avant leur observation [87].

A l'inverse, les MEB dit « environnementaux » (MEBE), permettent d'analyser différents types d'échantillons, sans aucune préparation préalable. En effet, ce type de microscopes permet de travailler sous un vide dégradé (jusqu'à 2400 Pa) en introduisant un gaz dans la chambre du microscope (vapeur d'eau, dioxygène ...). Dans ces conditions de travail, l'utilisation de détecteurs spécifiques est toutefois nécessaire pour enregistrer des images en mode secondaire avec une résolution spatiale de l'ordre du nanomètre [88]. De plus, comme pour le MET, le MEB environnemental peut être associé à un four dédié pour étudier le comportement de matériaux lors de leur traitement thermique opéré directement dans la chambre du microscope [89] (Figure 15).

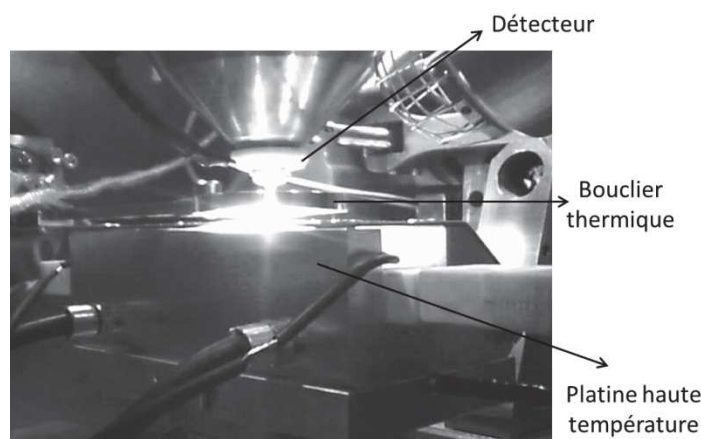


Figure 15 : Chambre d'un MEB environnemental équipée d'une platine haute température à $T=1100^{\circ}\text{C}$ [89].

Les platines chauffantes associées au MEB peuvent atteindre des températures proches de 1500°C [90]. Cependant, lors de leur utilisation au-delà de 1100°C , l'émission thermo-ionique d'électrons devient prépondérante par rapport aux émissions électroniques d'intérêt, secondaires et rétrodiffusés [91]. Ceci conduit à une dégradation importante de la qualité des images enregistrées. Aussi, au-delà de 1100°C , la résolution du microscope va diminuer progressivement avec l'augmentation de la température de travail et le signal d'intérêt devenir difficile à collecter. Pour pallier ce phénomène, un bouclier thermique et un détecteur spécifique sont utilisés pour enregistrer des images ayant une résolution spatiale de quelques nanomètres à des températures pouvant atteindre 1400°C (suivant les conditions de travail) [92].

Le MEBE à haute température (HT-MEBE) peut donc être envisagé comme outil d'investigation pour l'étude du comportement des matériaux au cours du frittage [93]. Toutefois, la durée des phénomènes à observer doit être adaptée aux temps d'acquisition et d'enregistrement des images, généralement de l'ordre de 1 à 30 secondes, ce qui est compatible avec l'observation *in situ* des phénomènes se déroulant au cours du frittage. En effet, si la modification de l'échantillon est plus rapide que le temps nécessaire à l'acquisition et à l'enregistrement des images, il sera impossible d'observer l'évolution réelle de l'échantillon et

d'obtenir des données quantitatives. Au contraire, si la cinétique de réaction est trop faible, le temps nécessaire à la réalisation des expériences sera trop long et ne permettra pas d'observer une évolution significative des échantillons [89].

La limitation principale de cette technique réside dans le fait que la microscopie électronique à balayage ne permet qu'une observation en deux dimensions des échantillons étudiés. Peu d'informations sur l'évolution du volume de l'échantillon au cours du traitement thermique peuvent être ainsi obtenues directement.

3.1.3. Tomographie à rayons X

Développée dans les années 1960, la tomographie par absorption de rayons X est une technique d'imagerie non destructive qui a d'abord été utilisée dans le domaine médical [94,95]. Cette technique est aujourd'hui utilisée dans plusieurs domaines de l'industrie et de la recherche pour la caractérisation des matériaux. Elle permet notamment de localiser très finement toute hétérogénéité ou défauts (pores, inclusions ...) au sein du volume d'un matériau [96]. La tomographie à rayons X repose sur l'analyse multidirectionnelle des interactions produites après la traversée du volume d'un matériau par un faisceau de rayons X. Des images projetées de l'échantillon durant sa rotation complète (sur 180°) sont enregistrées par des détecteurs spécifiques. Une image numérique en 3D de l'objet est ensuite reconstruite après exploitation mathématique de chacune des images projetées [97,98].

La tomographie à rayons X est utilisée lors de l'étude du frittage pour connaître, par exemple, la distribution de la porosité ou de la taille des grains au sein d'un compact [99]. De plus, l'utilisation de fours compatibles (rotatif ou fixe) permet de travailler à des températures pouvant atteindre jusqu'à 1500°C sous vide ou sous atmosphère contrôlée [100]. Avec ce type de dispositif, il est donc possible de réaliser des études *in situ* et d'observer directement les modifications qui interviennent au sein du volume de l'échantillon au cours du traitement thermique [101,102].

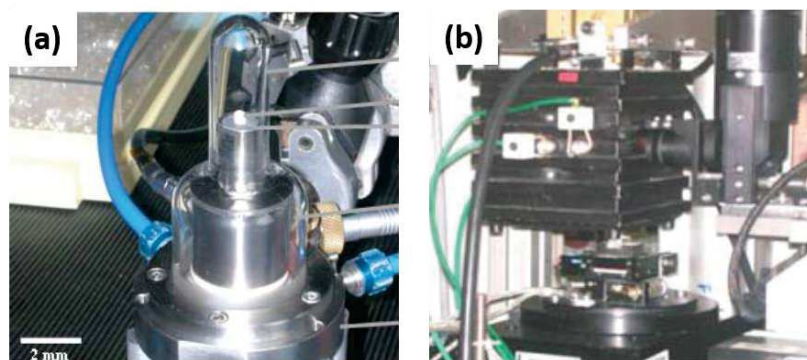


Figure 16 : Exemples de fours utilisés en tomographie X : (a) four rotatif, (b) four fixe [101].

Dans la pratique, ce type d'expériences nécessite l'utilisation des sources synchrotron pour augmenter le rapport signal sur bruit et améliorer la résolution spatiale et temporelle (parfois inférieure au micron et à la milliseconde). Parmi ces sources, on peut notamment citer la ligne

ID-19 de l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) qui permet de réaliser des expériences microtomographie à rayons X jusqu'à 1600°C [103,104].

L'un des principaux avantages de cette technique est de pouvoir observer de manière continue les modifications du volume d'un échantillon lorsqu'il est soumis à une contrainte [99]. Sa principale difficulté réside dans la nécessité d'ajuster précisément les conditions expérimentales afin d'observer tous les phénomènes qui ont lieu en cours d'expérience et de faciliter la reconstruction des images en 3D. En effet, si le temps d'acquisition des images est trop long et les phénomènes observés rapides, la morphologie de l'échantillon va être modifiée durant l'enregistrement des images projetées, ce qui va nettement compliquer la reconstruction des images en 3D et l'interprétation des différents phénomènes [99,105]. De même, la résolution spatiale doit être bien choisie pour visualiser les modifications de l'échantillon à une échelle adaptée aux phénomènes étudiés (millimétrique ou micrométrique) [106]. Le couplage résolution spatiale / résolution temporelle est donc primordial lors de l'utilisation de cette technique et va fortement influencer la qualité des résultats obtenus.

3.2. Application à l'étude du stade initial du frittage

Lors de la mise en contact et du frittage de deux particules, plusieurs mécanismes simultanés ou consécutifs ont été mis en évidence expérimentalement par différents auteurs, qui dans certains cas ont pu déterminer les grandeurs cinétiques associées. Au cours de ces études, les différentes techniques expérimentales détaillées précédemment ont été mises en œuvre et certaines des lois cinétiques décrivant le frittage utilisées.

La tomographie à rayons X a été notamment mise en œuvre pour l'observation de l'élaboration des ponts entre les grains, en utilisant des systèmes plus complexes que ceux généralement modélisés. Cette étape est en effet suivie en enregistrant des images au cours des premières minutes du traitement thermique d'un compact cru [107]. C'est dans cette configuration que différents auteurs ont pu suivre l'élaboration des ponts entre les grains au sein du volume d'un compact [108,109]. Nothe *et al.* [100] et Grupp *et al.* [110], par exemple, ont utilisé la microtomographie (μ CT) à rayons X pour démontrer et comprendre l'influence de la rotation des particules sur la densification d'un compact. Pour cela, ces auteurs ont utilisé une poudre constituée de sphères de cuivre d'environ 100 μ m (placées dans un creuset en alumine de 2,5 mm de diamètre) et ont réalisé des traitements thermiques entre 600°C et 1100°C. Les positions des particules et leur nombre de coordination ont ensuite été déterminés. L'ensemble des informations collectées a permis de mettre en évidence la rotation des particules ainsi que la formation et la rupture de contacts durant le frittage. Les auteurs de cette étude ont montré que la rotation des particules se fait dans les régions de faible densité locale où ces particules vont avoir un plus grand degré de liberté [111].

Des informations supplémentaires pouvant être utilisées afin d'améliorer les descriptions théoriques du frittage ont donc pu être obtenues à partir de ces expériences [112]. Cependant, le suivi du stade initial du frittage dans un compact reste éloigné des systèmes modèles qui décrivent simplement l'évolution de deux grains en contact, donc sans apport extérieur de

matière. Pour cela, d'autres techniques d'imagerie permettant de suivre l'évolution d'échantillons de tailles submicrométriques ont été utilisées pour observer la formation d'un pont entre deux microsphères en contact [113].

La microscopie optique a été la première technique d'imagerie mise en œuvre pour réaliser l'étude expérimentale du stade initial du frittage, en utilisant deux microsphères en contact. Elle a donc permis de réaliser les premières observations *in situ* de la formation du pont entre deux grains sphériques et d'obtenir par traitement d'images des résultats quantitatifs permettant d'expliquer les phénomènes observés [114]. Kuroiwa, lors d'une étude réalisée avec deux billes de glace d'environ 100 μm de diamètre a observé l'élaboration du pont et déterminé à partir des données obtenues par traitement d'images la cinétique de croissance du pont et l'énergie d'activation associée ($E_a = 125 \text{ kJ.mol}^{-1}$) pour des températures inférieures à 0°C . En utilisant ensuite la loi de croissance du pont $(x/r) \approx t^{1/n}$, il a également identifié la diffusion en volume comme mécanisme de diffusion prépondérant lors du frittage de ces sphères [115,116] (Figure 17).

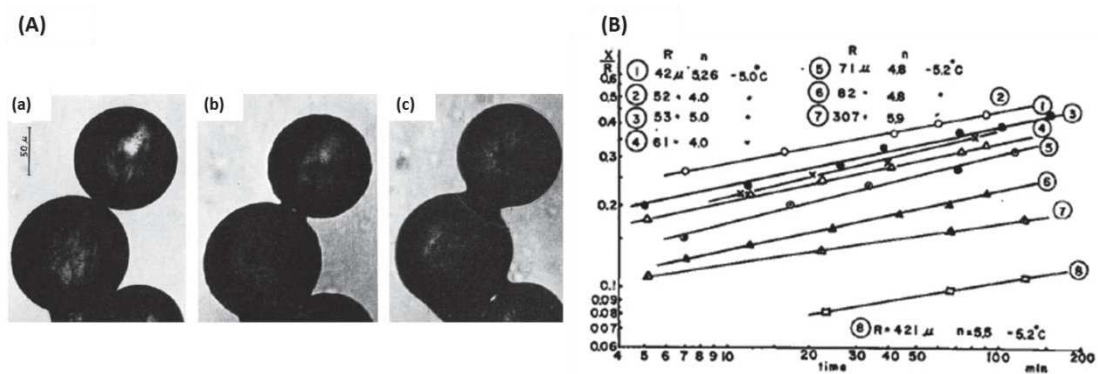


Figure 17 : (A) Observation par microscopie optique de la formation d'un pont entre deux sphères de glace à $T = -5^\circ\text{C}$ pendant (a) : $t=0$ min, (b) : $t=33$ min, (c) : $t=64$ min. (B) Détermination par la loi de croissance du pont $(x/r) \approx t^{1/n}$ d'une valeur de $n \approx 4$ représentative de la diffusion en volume [115].

Cependant, la microscopie optique, du fait de sa profondeur de champ limitée et des faibles grossissements accessibles, rend certaines expériences (avec des grains de taille inférieure au μm) complexes, voire impossibles [113]. Aussi, d'autres techniques de microscopie telles que les microscopies électroniques à balayage et en transmission ont été utilisées pour réaliser des études similaires.

Les premières observations du stade initial du frittage par microscopie électronique à balayage ont été réalisées de manière *ex situ* en observant la formation des ponts entre des grains à la surface d'un compact [117,118]. Le développement, dès les années 70, de platines chauffantes porte-échantillons associées aux microscopes a ensuite permis de réaliser des observations *in situ* du frittage [119,120].

Par exemple, Hermann *et al.* [72] ont pu vérifier lors d'expériences menées *ex situ* par MEB, la validité des modèles de joints de grains, en suivant le comportement de billes monocristallines de cuivre frittées sur une plaque monocristalline de cuivre. Des sphères de cuivre d'environ 100

μm de diamètre ont été dispersées sur un support en cuivre de 3 mm d'épaisseur avant que l'ensemble ne soit traité thermiquement à 1060°C pour des durées allant de 2 à 2000 heures. La formation d'un pont entre les sphères de cuivre et le support a pu être observée. En couplant ces observations à de la diffraction des rayons X, ils ont pu confirmer que la formation des joints de grains est basée sur le réarrangement périodique d'unités structurales. La minimisation de l'énergie interfaciale se fait suite à la réorientation des sphères par rapport au support selon certaines directions préférentielles [72,121].

La méthode de préparation des échantillons consistant à disperser des grains à la surface d'un support a également été utilisée lors de l'étude du frittage menée par Slamovich et Lange [73]. En effet, la dispersion de grains sur un support qui évolue peu en température assure à la fois l'obtention de différents arrangements de grains et une moindre réactivité entre le support et les grains dispersés à sa surface [122]. Slamovich et Lange [73] ont également utilisé le MEB *ex situ* pour observer l'évolution morphologique de sphères de ZrO_2 d'environ $1,7 \mu\text{m}$ de diamètre dispersées à la surface d'un mince support en saphir poli. Cette étude a permis de mettre en évidence l'influence de certains paramètres, tels que la cristallinité des grains, sur l'avancement du frittage [73,123]. Pour cela, l'évolution entre 1200°C et 1400°C de deux systèmes de cristallinité différente a été suivie *ex situ* par MEB (Figure 18) :

- Un premier système constitué de grains monocristallins, représentatif des systèmes utilisés lors de la modélisation du premier stade du frittage.
- Un second système constitué de grains polycristallins, représentatif de l'état cristallin des grains généralement utilisés lors de l'élaboration de matériaux céramiques.

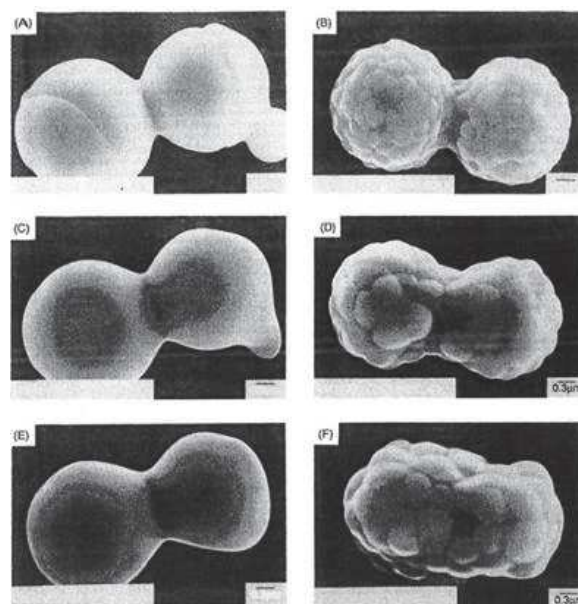


Figure 18 : Observation MEB de l'évolution de sphères d'oxyde de zirconium polycristallines et monocristallines d'environ $1,7 \mu\text{m}$ après un traitement thermique à 1400°C réalisé *ex situ* pendant (A,B) : $t=0,3 \text{ h}$, (C,D) : $t=4 \text{ h}$, (E,F) : $t=12 \text{ h}$ [73].

Il ressort de ces observations que l'évolution du système constitué de grains polycristallins est plus rapide que celle du système constitué de grains monocristallins, dans les mêmes conditions

de traitement thermique. En effet, après environ 5h à 1400°C, la taille du pont entre les grains monocristallins atteint une valeur d'équilibre tandis que celle mesurée entre les grains polycristallins continue à croître de manière significative. L'interprétation de ces résultats a montré que la valeur d'équilibre est atteinte lorsque l'énergie nécessaire à la croissance du pont devient supérieure à celle nécessaire à la diminution de l'énergie du système. La croissance du pont entre des grains monocristallins demande donc plus d'énergie qu'entre des grains polycristallins, car l'élaboration du pont se fait par formation de plusieurs contacts entre cristallites pour les grains polycristallins [73].

Les auteurs expliquent cette différence par le fait que le frittage entre deux particules en contact s'arrête lorsque l'énergie libre du système, combinant la diminution de la surface et l'augmentation de la taille du pont, est minimisée. Les grains monocristallins en contact atteignent donc un état d'équilibre métastable, caractérisé par une faible énergie libre, et ceci de manière plus rapide que ce qui est observé avec des grains polycristallins. En effet, lors du frittage des grains polycristallins, cet équilibre métastable qui coïncide avec l'achèvement de la croissance du pont entre les grains n'est pas atteint [73,123,124].

La microscopie électronique en transmission a également été utilisée pour réaliser des observations *in situ* et *ex situ* de cette étape du frittage, en utilisant pour cela des systèmes similaires à ceux généralement modélisés [125,126,127]. Cette technique a permis, entre autres, de visualiser directement le comportement des cristallites (domaines cohérents de quelques nanomètres) au cours d'un traitement thermique, et ainsi d'apporter de nouveaux outils de compréhension des phénomènes observés durant le frittage.

Rankin et Sheldon [126] ont, par exemple, réalisé une étude *in situ* par MET du frittage de deux nanoparticules. En s'assurant que la paire de billes étudiées n'était pas fortement contrainte par la grille de support MET, ils ont pu obtenir des données expérimentales par exploitation des images enregistrées durant l'expérience. Cette étude a permis d'observer la rotation des nanoparticules au cours du frittage et de démontrer que le moteur de cette rotation peut être la minimisation de l'énergie associée au contact entre les deux particules. Cette minimisation d'énergie conduit à une réorientation des nanoparticules qui vont s'aligner selon certaines orientations cristallographiques préférentielles. Ce mécanisme a également été observé lors du frittage de deux nanosphères monocristallines d'argent d'environ 40 nm à 400 °C [127] (Figure 19).

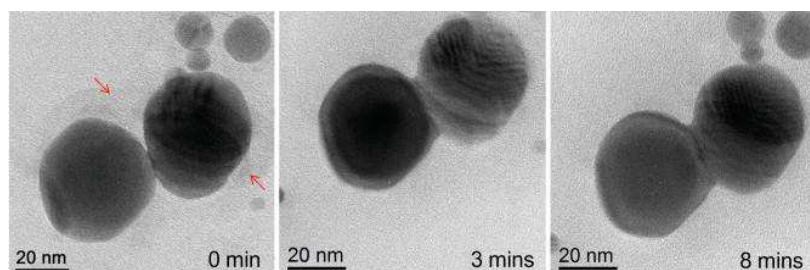


Figure 19 : Observation *in situ* par MET de la formation du pont entre deux grains en contact lors du frittage de nanosphères d'Ag d'environ 40nm à T = 400°C [127].

En plus des informations qualitatives sur l'évolution globale de l'échantillon, ces observations ont permis de déterminer des données quantitatives relatives à l'évolution des systèmes étudiés, en utilisant des outils de traitement d'images. Dans le cadre de cette étude, l'évolution des rayons des grains par détection des contours de chaque grain et l'évolution de la taille du pont au niveau de l'intersection formée par les contours des grains ont pu être déterminées en utilisant Matlab et Digital Micrograph (Figure 20) [127].

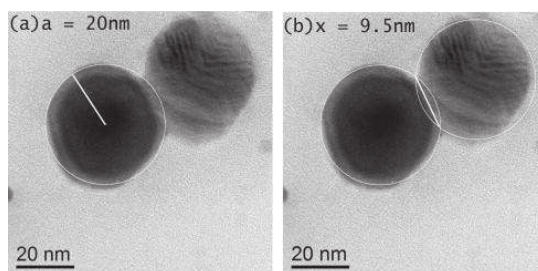


Figure 20 : Détermination de paramètres d'intérêt lors du frittage de deux nanoparticules d'Ag *in situ* par MET à 400°C avec Matlab et Digital Micrograph : (a) rayon du grain, (b) taille du pont [127].

De plus, la rotation des domaines cohérents (ou cristallites) les uns par rapport aux autres induit la formation très rapide d'un pont entre deux nanoparticules qui sont alors parfaitement orientées [128,129] (Figure 21).

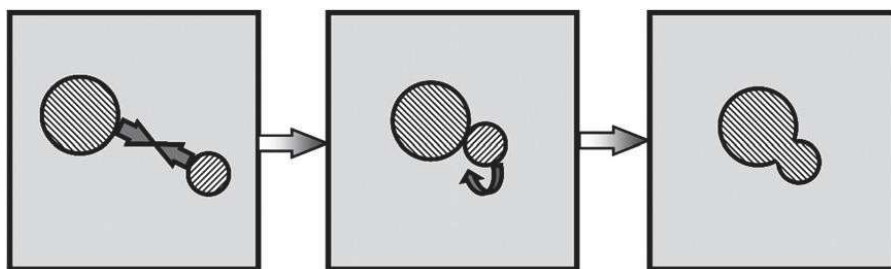


Figure 21 : Schéma de la croissance des particules au cours d'un traitement thermique par réorientation des plans cristallins (OA) [128].

Ce mécanisme, baptisé «Oriented Attachment» (OA), diffère de celui de diffusion qui se fait par déplacement de matière (atomes) vers le joint de grains au cours du traitement thermique. Il intervient généralement lorsque la taille des monocristaux est de l'ordre de quelques nanomètres et a été observé lors de diverses études menées à partir de nanoparticules. De plus, c'est un mécanisme faiblement énergétique, qui peut intervenir à de basses températures de traitement thermique (parfois inférieures à 500°C) [126,127]. Par exemple, Scardi *et al.* [130] ont déterminé que lors du frittage de nanoparticules de CeO₂, l'énergie d'activation nécessaire à ce processus est de l'ordre de 52 kJ.mol⁻¹, pour des températures inférieures à 500°C.

L'évolution du matériau lors du premier stade du frittage est décrite par des équations relativement simples qui permettent de relier les grandeurs physiques aux mécanismes mis en jeu [4,16]. Sur la base des différents mécanismes proposés, de nombreux modèles numériques ont été développés pour décrire l'évolution de la morphologie du matériau, en considérant parmi les données d'entrée des paramètres tels que la taille des grains, température, mécanisme de diffusion ... [25,42]. Toutefois, lors du développement de ces modèles, des hypothèses sur la géométrie des grains, l'état de cristallinité ou le nombre d'atomes décrivant le système ont dû être réalisées. Aussi, les résultats obtenus ne permettent pas toujours de déterminer des grandeurs physiques décrivant directement le comportement d'un matériau donné.

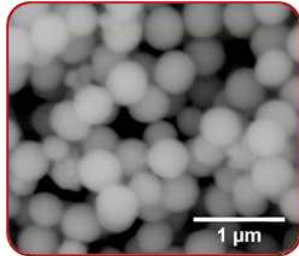
Des études expérimentales ont donc été menées, en utilisant différentes techniques d'imagerie parfois couplées à d'autres outils d'analyses, afin de visualiser et de comprendre les modifications qui interviennent au cours de la première étape du frittage [73,127]. Parmi ces techniques, la microscopie électronique à balayage et la microscopie électronique en transmission, grâce à leur pouvoir séparateur, ont permis d'étudier à différentes échelles (micrométrique et nanométrique) l'évolution de systèmes similaires à ceux modélisés (deux sphères en contact). Cependant, dans la majorité des cas, ces études ont été réalisées à partir de particules monocristallines différentes de celles généralement utilisées lors de l'élaboration des matériaux céramiques. Il n'existe donc, à l'heure actuelle, pas d'études expérimentales qui mettent en œuvre ces méthodes d'analyse pour une observation directe de cette étape du frittage à partir de grains d'oxydes de lanthanides ou d'actinides, notamment du fait de leur température de frittage élevée et de la difficulté que représente le contrôle de la morphologie de ces oxydes [130,131]. Ces éléments étant largement utilisés dans le domaine industriel, la maîtrise et la compréhension de leur comportement au cours des différentes étapes du frittage est cependant nécessaire [132,133]. Il apparaît donc essentiel de développer, des procédures expérimentales permettant de visualiser et de quantifier les modifications morphologiques qui interviennent durant le stade initial du frittage de ces oxydes.

Dans le cadre de cette thèse, les microscopies électroniques seront donc utilisées à la fois comme outils de caractérisation et d'investigation pour le suivi *in situ* et *ex situ* du frittage d'oxydes de lanthanide et d'actinide. Dans un premier temps, des objets de morphologie sphérique seront synthétisés et caractérisés afin d'étudier des systèmes similaires à ceux modélisés. Puis, le suivi des modifications morphologiques des échantillons au cours du frittage sera réalisé par MEBE-HT. Enfin, les grandeurs caractéristiques de la première étape du frittage de ces matériaux seront déterminées par traitement d'images. Cette démarche expérimentale permettra ainsi de déterminer des grandeurs physiques caractéristiques du premier stade du frittage des matériaux étudiés (CeO_2 , ThO_2 et UO_2) et de comprendre les mécanismes qui interviennent au cours de cette étape.

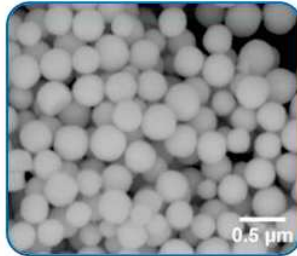
Démarche expérimentale

①

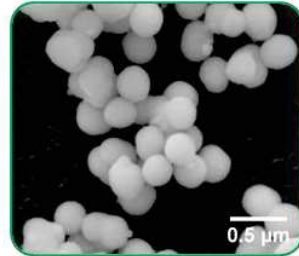
Synthèse d'oxydes de lanthanide (Ce) et d'actinides (Th, U) de morphologie sphérique



CeO_2 $d \approx 500$ nm



ThO_2 $d \approx 400$ nm



UO_2 $d \approx 250$ nm

②

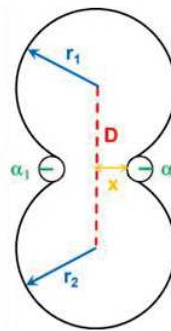
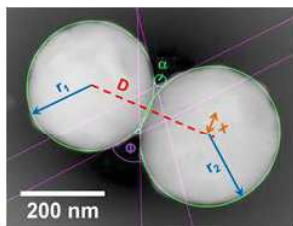
Utilisation du MEBE – HT comme outil d'investigation pour le suivi *in situ* et *ex situ* de la première étape du frittage



Platine haute température (HT-ESEM)

③

Quantification des modifications morphologiques observées



x: taille du pont
r (r_1 and r_2): rayon du grain
D: distance entre centre des grains
 α : rayon de courbure du pont

Références

- 1 D. Bernache-Assolant and J.P. Bonnet, Frittage : aspect physico-chimiques – Partie 1 : frittage en phase solide, *Techniques de l'ingénieur*, **AF 6 620**,1–19 (2005).
- 2 R.M. German, Sintering: from Empirical Observations to Scientific Principles, *Butterworth-Heinemann*, 544p (2014).
- 3 R. M. German, Sintering theory and practice, *Wiley-VCH*, 568p (1996).
- 4 S. J. L. Kang, Sintering: Densification Grain Growth and Microstructure, *Elsevier Butterworth-Heinemann*, 261p (2005).
- 5 S. Le Gallet, J. C. Nièpce and G. Fantozzi, Science et Technologies Céramiques, *EDP sciences*, 834p (2010).
- 6 D. Bernache-Assolant, Chimie-physique du frittage, *Hermès Eds*, 348p (1993).
- 7 R. Defay and I. Prigogine, Tension superficielle et adsorption, *Desoer Eds*, (1951).
- 8 L. C. De Jonche and M. N. Rahaman, Sintering of ceramics, *Handbook of Advanced Ceramics-S. Somiya et al. Eds.*, Chap. 4, 187–264 (2003).
- 9 A. Akash and M. J. Mayo, Pore Growth during Initial-Stage Sintering, *Journal of the American Ceramic Society*, **82**, 2948–2952 (1999).
- 10 J. R. Groza, Nanosintering, *NanoStructured Materials*, **12**, 987–992 (1999).
- 11 C. E. Hoge, J. A. Pask, Thermodynamic and geometric considerations of solid state sintering, *Ceramurgia International*, **3**, 95–99 (1977).
- 12 G. McHale, S. M. Rowan and M. I. Newton, Frenkel's method and the spreading of small spherical droplets, *Journal of Applied Physics*, **27**, 2619–2623 (1994).
- 13 G. C. Kuczynski, Self-Diffusion in Sintering of Metallic Particles, *Transaction of the AIME*, **85**, 169–178 (1949).
- 14 J. R. Groza, Nanosintering, *NanoStructured Materials*, **12**, 987–992 (1999).
- 15 M. F. Ashby, A first report on sintering diagrams, *Acta Metallurgica*, **22**, 275–289 (1974).
- 16 G. C Kuczynski, Physics and chemistry of sintering, *Advances in Colloid and Interface Science*, **3**, 275–330 (1972).
- 17 C. A. Handwerker, Sintering and grain growth of MgO, Thèse, *Massachusetts institute of technology*, (1983).
- 18 D. Gendron, Etude numérique et expérimentale du frittage à l'échelle du grain, Thèse, *Université de Bordeaux I*, (2001).
- 19 G. H. Gessinger, Volume diffusion as densification rate-controlling step in sintering, *Scripta Metallurgica*, **4**, 673–675 (1970).
- 20 F. B. Swinkels and M. F. Ashby, A second report on sintering diagrams, *Acta Metallurgica*, **29**, 259–281 (1981).
- 21 G. C Kuczynski, The mechanism of densification during sintering of metallic particles, *Acta Metallurgica*, **4**, 58–61 (1956).
- 22 W. K. Lee, R. L. Eadie, G. C. Weatherly and K. T. Aust, A study of the sintering of spherical silver powder—II. The initial stage, *Acta Metallurgica*, **26**, 1837–1843 (1978).
- 23 R. L. Coble, Initial sintering of alumina and hematite, *Journal of the American Ceramic Society*, **41**, 55–61 (1958).

- 24** H. Ichinose and G. G. Kuczynski, Role of grain boundaries in sintering, *Acta Metallurgica*, **10**, 209–213 (1962).
- 25** F. F. Lange, Contributions of Sintering and Coarsening to Densification: A Thermodynamic Approach, *S. Smiya (ed.), Advanced Ceramics III, Chap4*, 57-70 (1990).
- 26** D. Lynn Johnson and T. M. Glarke, Grain boundary and volume diffusion in the sintering of silver, *Acta Metallurgica*, **12**, 1173–1179 (1964).
- 27** C. Herring, Effect of Change of Scale on Sintering Phenomena, *Journal of Applied Physics*, **21** (4), 301–303 (1950).
- 28** N. C. Kothari, The effect of particle size on sintering kinetics in alumina powder, *Journal of Nuclear Materials*, **17** (1), 43–53 (1965).
- 29** D. Lahiri, S. R. Rao, G. H. Rao and R. K. Srivastava, Study on sintering kinetics and activation energy of UO₂ pellets using three different methods, *Journal of Nuclear Materials*, **357**, 88–96 (2006).
- 30** J. J. Bacmann and G. Cizeron, Dorn method in the study of initial phase of uranium dioxide sintering, *Journal of the American Ceramic Society*, **51**, 209–212 (1968).
- 31** H. Su and D L Johnson, Sintering of Alumina in Microwave-Induced Oxygen Plasma, *Journal of the American Ceramic Society*, **79**, 3199–3210 (1996).
- 32** S. Rives, Simulation par dynamique moléculaire de la croissance et de la structure d'agrégats de cobalt ; Synthèse d'agrégats métalliques par ablation laser sous liquide et leur caractérisation, Thèse, *Université de Limoges*, (2007).
- 33** F. Wakai, and K. A. Brakke, Mechanics of sintering for coupled grain boundary and surface diffusion, *Acta Materialia*, **59**, 5379–5387 (2011).
- 34** M. P. Allen and D. J. Tildesley, Computer simulation of liquids, *Clarendon Press*, 383p (1987).
- 35** F. Wakai, Modeling and Simulation of Elementary Processes in Ideal Sintering, *Journal of American Ceramic society*, **89**, 1472–1484, (2006).
- 36** D. Frenkel and B. Smit, Understanding Molecular Simulation – From Algorithms to Applications (Second Edition), *Elsevier*, 638p (2002).
- 37** S. MC Namara, Méthode dynamique moléculaire – Chapitre 2, <http://perso.univ-rennes1.fr/sean.mcnamara/MDchapter.pdf>, 19-45 (2014).
- 38** D. C. Rapaport, The art of molecular dynamics simulation, *Cambridge university press*, 564p (2004).
- 39** F. Radjaï and F. Dubois, Modélisation numérique discrète des matériaux granulaires, *Hermès - Lavoisier*, **9782746229761**, 25–48 (2010).
- 40** J. S. Raut, R. B. Bhagat and K. A. Fichthorn, Sintering of alumina nanoparticles: A molecular dynamics study, *Nano Structured Materials*, **10**, 837–851 (1998).
- 41** R. Hors, Deterministic methods in constrained global optimization: Some recent advances and new fields of application, *Naval Research Logistics (NRL)*, **37**, 433–471 (1990).
- 42** J. Pan and A. C. F. Cocks, A numerical technique for the analysis of coupled surface and grain-boundary diffusion, *Acta Metallurgica et Materialia*, **43**, 1395–1406 (1995).
- 43** D. Bouvard and R. M. McMeeking, Deformation of Interparticle Necks by Diffusion-Controlled Creep, *Journal of the American Ceramic Society*, **79**, 666–672 (1996).
- 44** H. Djohari, J. I. Martínez-Herrera, J.J. Derby, Transport mechanisms and densification during sintering: I. Viscous flow versus vacancy diffusion, *Chemical Engineering Science*, **64**, 3799–3809 (2009).
- 45** N. Metropolis and S. Ulam, The Monte Carlo Method, *Journal of the American Statistical Association*, **44**, 335-341 (1949).

- 46** G. M. Torrie and J.P. Valleau, Nonphysical sampling distribution in Monte Carlo free-energy estimation: Umbrella Sampling, *Journal of computational physics*, **23**, 187–199 (1977).
- 47** G.N. Hassold, D.J. Srolovitz, Computer simulation of grain growth with mobile particles, *Scripta Metallurgica and Materialia*, **32**, 1541–1547 (1995).
- 48** J. M. Hammersley and D. C. Handscomb, Monte Carlo Methods, *Chapman and Hall*, 169p (1964).
- 49** S. Bordère and D. Bernard, Full resolution of the Monte Carlo time scale demonstrated through the modelling of two-amorphous-particles sintering, *Computational Materials Science*, **43**, 1074–1080 (2008).
- 50** M. K. Akhtar, G. G. Lipscomb and S. E. Pratsinis, Monte Carlo simulation of particle coagulation and sintering, *Aerosol Science and Technology*, **21**, 83–93 (1994).
- 51** H. Zhou and J. J. Derby, Three-Dimensional Finite-Element Analysis of Viscous Sintering, *Journal of the American Ceramic Society*, **81**, 533–540 (1998).
- 52** F. Qui, T. A. Egerton and I. L. Cooper, Monte Carlo simulation of nano-particle sintering, *Powder Technology*, **182**, 42–50 (2008).
- 53** H. Pan and S. H. Ko, The solid state neck growth mechanisms in low energy laser sintering of gold nanoparticles: A molecular dynamics simulation study, *Journal of Heat Transfer*, **130**, 1–7 (2008).
- 54** W. Zhang and J. H. Schneibel, Sintering of two particles by surface and grain boundary diffusion - A two dimensional numerical study, *Acta Metallurgica et Materialia*, **43**, 4377–4386 (1995).
- 55** L. Ding, R. L. Davidchack and J. Pan, A molecular dynamics study of sintering between nanoparticles, *Computational Materials Science*, **45**, 247–256 (2009).
- 56** R. L. Coble, Effect of particle size distributions in initial-stage sintering, *Journal of the American Ceramic Society*, **56**, 461–466 (1963).
- 57** R. Bjork, V. Tikare, H. L. Frandsen and N. Pryds, The effect of particle size distributions on the microstructural evolution during sintering, *Journal of the American Ceramic Society*, **96**, 103–110 (2013).
- 58** K. Shinagawa, Simulation of grain growth and sintering process by combined phase field / discrete element method, *Acta Materialia*, **66**, 360–369 (2014).
- 59** H. N. Chang and J. Pan, Sintering of particles of different sizes, *Acta Materialia*, **55**, 813–824 (2007).
- 60** J. Pan, H. Le, S. Kucherenko and J. A. Yeomans, A model for the sintering of spherical particles of different sizes by solid state diffusion, *Acta Materialia*, **46**, 4671–4690 (1998).
- 61** O. Dimitrov, La migration des joints intergranulaires, *Journal de Physique Colloques*, **36**, 319–332 (1975).
- 62** A. L. Maximenko and E. A. Olevsky, Effective diffusion coefficients in solid state sintering, *Acta Materialia*, **52**, 2953–2963 (2004).
- 63** S. Martin, R. Parekh, M. Guessasma, J. Lechelle, J. Fortin and K. Saleh, Study of the sintering kinetics of bimodal powders. A parametric DEM study. *Powder Technology*, **270**, 637–645 (2015).
- 64** C. G. Cardona, V. Tikare, B. R. Patterson and E. Olevsky, On sintering stress in complex powder compacts, *Journal of the American Ceramic Society*, **95**, 2372–2382 (2012).
- 65** J. Léchelle, R. Boyer and M. Trotabas, A mechanistic approach of the sintering of nuclear fuel ceramics, *Materials Chemistry and Physics*, **67**, 120–132 (2001).
- 66** S. Vaudez, C. Marlot and J. Lechelle, Influence of Chemical Composition Variations on Densification During the Sintering of MOx Materials, *Metallurgical and Materials Transactions E*, **3**, 107–111 (2016).

- 67** J. Léchelle, M. Trotabas, in: Proceedings of the IAEA Technical Committee on Advanced Methods of Process/Quality Control in Nuclear Reactor Fuel Manufacture, *Lingen, IAEA-TECDOC-1166*, 65–78 (1999).
- 68** J. Banerjee, T. R. G. Kutty, A. Kumar, H. S. Kamath and S. Banerjee, Densification behaviour and sintering kinetics of ThO₂-4%UO₂ pellet, *Journal of Nuclear Materials*, **408**, 224–230 (2011).
- 69** J. Blancher, Finite element modelling of the pressing of nuclear oxide powders to predict the shape of LWR fuel pellets after die compaction and sintering, *Advanced fuel pellet materials and designs for water cooled reactors*, 21 (2004).
- 70** M. Bogdan, MSC – DFEM Model for the Sintering of Ceramic Nuclear Fuels, *Technical Report- Los Alamos National Laboratory (LANL)*, Num  ro du rapport : LA-UR-12-25082 (2012).
- 71** A. G. Elliot and Z. A. Munir, The sintering of Nickel/Aluminium spheres to Nickel plate, *Journal of Materials Science*, **3**, 150–157 (1968).
- 72** G. Herrmann, H. Gleiter and G. Baro, Investigation of low energy grain boundaries in metals by sintering technique, *Acta Metallurgica*, **24**, 353–359 (1975).
- 73** E. B. Slamovich and F. F. Lange, Densification behavior of single crystal and polycrystalline spherical particles zirconia, *Journal of the American Ceramic Society.*, **73**, 3368–3375 (1990).
- 74** H. J. Kleebe, W. Braue, H. Schmidt, G. Pezzottic and G. Ziegler, Transmission Electron Microscopy of Microstructures in Ceramic Materials, *Journal of the European Ceramic Society*, **16**, 339–351 (1996).
- 75** G. Thomas, Electron Microscopy and Microanalysis of Ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, **16**, 323–338 (1996).
- 76** D. B. Williams and C. B. Carter, Transmission Electron Microscopy – A Textbook for Materials Science, *Springer*, 757p (2009).
- 77** M.. Yeadon, J. C. Yang, R. S. Averbach, J. W. Bullard and J. M. Gibson, Sintering of silver and copper nanoparticles on (001) copper observed by in situ ultrahigh vacuum Transmission electron microscopy, *Nano Structured Materials*, **10**, 731–739 (1998).
- 78** X. Chen, K. W. Noh, J. G. Wen and S. J. Dillon, In situ electrochemical wet cell transmission electron microscopy characterization of solid–liquid interactions between Ni and aqueous NiCl₂, *Acta Materialia*, **60**, 192–198 (2012).
- 79** N. Lu, J. Wang, H. C. Floresca and Moon J. Kim, In situ studies on the shrinkage and expansion of graphene nanopores under electron beam irradiation at temperatures in the range of 400–1200   C, *Carbon*, **50**, 2961–2965 (2012).
- 80** A. T. DeLaRiva, T. W. Hansen, S. R. Challa and A. K. Datye, In situ Transmission Electron Microscopy of catalyst sintering, *Journal of Catalysis*, **308**, 291–305 (2013).
- 81** M. A. Asoro, D. Kovar and P. J. Ferreira, In-situ Transmission Electron Microscopy Observations of Sublimation in Silver Nanoparticles, *ACS Nano*, **7**, 7844–7852 (2013).
- 82** M. A. Asoro, D. Kovar, Y. Shao-Horn, L. F. Allard and P. J. Ferreira, Coalescence and sintering of Pt nanoparticles: in situ observation by aberration-corrected HAADF STEM, *Nanotechnology*, **7**, 7844–7852 (2010).
- 83** M. A. Asoro, D. Kovar and P. J. Ferreira, Effect of surface carbon coating on sintering of silver nanoparticles: in situ TEM observations, *Chemical Communications*, **50**, 4835–4838 (2014).
- 84** R. Sharma, Experimental set up for in situ transmission electron microscopy observations of chemical processes, *Micron*, **43**, 1147–1155 (2012).
- 85** D. J. Stokes, Principles and Practice of Variable Pressure/Environmental Scanning Electron Microscopy (VP-ESEM), *John Wiley & Sons Ltd*, 221p (2008).

- 86** F. Hochgraf, Scanning Electron Microscopes (SEM), *Nuts & Bolts- New Hampshire Materials Laboratory Inc.*, **8**, (1998).
- 87** H. Paqueton and J. Ruste, Microscopie électronique à balayage – Images, applications et développements, *Techniques de l'ingénieur*, **TI 630 – P 866**, 1–13 (2013).
- 88** G. D. Danilatos, Introduction on the ESEM Instrument, *Microscopy research and technique*, **25**, 354–361, (1993).
- 89** R. Podor, J. Ravau and H. P. Brau, In Situ Experiments in the Scanning Electron Microscope Chamber-Scanning Electron Microscopy, *Viacheslav Kazmiruk Eds*, ISBN: 978-953-51-0092-8, InTech, **doi: 10.5772/36433**, 31–51 (2012).
- 90** R. W. Knowles and T. A. Hardt, High temperature specimen stage and detector for an environmental scanning electron microscope, *US Patents*, 525–592, (1996).
- 91** L. Joly-Pottuz, A. Bogner, A. Lasalle, A. Malchere, G. Thollet, S. Deville, Improvements for imaging ceramics sintering in situ in ESEM, *Journal of Microscopy*, **244**, 93–100 (2011).
- 92** J. Gregori, H. J. Kleebe, F. Siegelin and G. Ziegler, In situ SEM imaging at temperatures as high as 1450°C, *Journal of Electron Microscopy*, **54**, 347–352 (2002).
- 93** T. Kamino, T. Yaguchi and T. Hashimoto, High Temperature In-situ Electron Microscopy using a Dedicated Scanning Electron Microscope, *Microscopy and Microanalysis*, **9**, 922–923 (2003).
- 94** G. N. Hounsfield, Computerized transverse axial scanning (tomography): Part 1. Description of system, *The British Journal of Radiology*, **46**, 1016–1022 (1973).
- 95** J. R. F. Arthur and T. Dunstan, Radiological techniques developed to describe particle packing, *Powder Technology*, **3**, 195–207 (1969).
- 96** P. Jacobs, E. Sevensa and M. Kunnenb, Principles of computerised X-ray tomography and applications to building materials, *Science of The Total Environment*, **167**, 161–170 (1995).
- 97** M. Wang, X. Hu, X. Wu, Internal microstructure evolution of aluminum foams under compression, *Materials Research Bulletin*, **41**, 1949–1958 (2006).
- 98** W. Wagner, Reconstruction of object layers from their X-ray projections: A simulation study, *Computer Graphics and Image Processing*, **5**, 470–483 (1976).
- 99** F. Xu, X. Hu, H. Miao and J. Zhao In situ investigation of ceramic sintering by synchrotron radiation X-ray computed tomography, *Optics and Lasers in Engineering*, **48**, 1082–1088 (2010).
- 100** M. Nöthe, M. Schulze, R. Grupp, B. Kieback, and A. Haibel, Investigation of sintering of spherical copper powder by micro focus computed tomography (μ CT) and synchrotron tomography, *Materials Science Forum*, **539**, 2657–2662 (2007).
- 101** T. Zhang, Imagerie multi-résolution par tomographie aux rayons X : application à la tomographie locale en science des matériaux, Thèse, *Université de Grenoble*, (2006).
- 102** O. Lame, D. Bellet, M. Di Michiel and D. Bouvard, Bulk observation of metal powder sintering by X-ray synchrotron microtomography, *Acta Materialia*, **52**, 977–984 (2004).
- 103** B. Kieback, M. Nöthe, J. Banhart and R. Grupp, Investigation of Sintering Processes by Tomography, *Materials Science Forum*, **638**, 2511–2516 (2010).
- 104** E. Boller, P. Tafforeau, W. Ludwig, L. Helfen, T. Weitkamp, L. Salvo, P. Cloetens and J. Baruchel, Techniques d'imagerie pour la caractérisation 3D des matériaux à l'ESRF, *Matériaux, Nantes, France*, <hal-00534499> (2010).
- 105** F. Xu, X. Hu, Y. Niu, J. Zhao and Q. Yuan, In situ observation of grain evolution in ceramic sintering by SR-CT technique, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **19**, 684–688 (2009).

- 106** F. Beckmann, R. Grupp, A. Haibel, M. Huppmann, M. Nöthe, A. Pyzalla, W. Reimers, A. Schreyer and R. Zettler, In-Situ Synchrotron X-Ray Microtomography Studies of Microstructure and Damage Evolution in Engineering Materials, *Advanced Engineering Materials*, **9**, 939–950 (2007).
- 107** C. Lautensack, K. Schladitz and A. Sarkka, Modeling the microstructure of sintered copper, *Proceedings of the Stereology, Spatial Statistics and Stochastic Geometry 6th International Conference Prague, Czech Republic*, 26-29 June (2006).
- 108** L. Olmos, Etude du frittage de poudres par microtomographie in situ et modélisation discrète, Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, (2009).
- 109** S. Martin, Modélisation phénoménologique granulaire du frittage à une échelle représentative de la pastille de matériau, Thèse, *Université de Technologie Compiègne*, (2014).
- 110** R. Grupp, M. Nöthe, B. Kieback and J. Banhart, Cooperative material transport during the early stage of sintering, *Nature Communications*, **2**, 1–6 (2011).
- 111** A. P. Sutton and R.W. Balluffi, Interfaces in Crystalline Materials, *Oxford Classic Texts in the Physical Sciences*, 852p (2006).
- 112** W. Schatt, H. E. Exner, E. Friedrich and G. Petzow, Activated shrinkage displacement processes in single-component-sinter, *Acta Metallurgica*, **30**, 1367–1375 (1982).
- 113** H. M. Obrian and G. Parravano, On the sintering of single crystal rutile, *Materials Science and Engineering*, **1**, 177–182 (1966).
- 114** M. Godinho, E. Longo, and E. R. Leite, In Situ Observation of Glass Particle Sintering, *Journal of Chemical Education*, **83**, 410–413 (2006).
- 115** D. Kuroiwa, A study of ice sintering, *Tellus*, **13**, 252–259 (1961).
- 116** D. Kuroiwa, Metamorphism of snow and ice sintering observed by time lapse cine-photomicrography, *Proceedings of the Grindelwald Symposium-IAHS pub.*, **114**, 82–88 (1970).
- 117** D. N-K Wang, Sintering of Al_2O_3 powder compact by hot stage scanning electron microscopy, Thesis, eScholarship, *University of California*, (1976).
- 118** L. H. Edelson and A. M. Glaeser, Role of particles substructure in the sintering of man-sized Titania, *Journal of the American Ceramic Society*, **71**, 225–235 (1988).
- 119** L. Froschauer and R. M. Fulrath, Direct observation of liquid-phase sintering in the system tungsten carbide-cobalt, *Journal of Materials Science*, **11**, 142–149 (1976).
- 120** S. K. Verma, G. M. Raynaud and R. A. Rapp, Hot-stage scanning electron microscope for high-temperature in-situ oxidation studies, *Oxidation of Metals*, **15**, 471–483 (1981).
- 121** W. Lojkowski, H. Gleiter and R. Maurer, Low energy grain boundaries in silver and copper close to the melting point, *Acta Metallurgica*, **36**, 69–79 (1988).
- 122** S. Diewald and C. Feldmann, In situ observation of the melting and sintering of submicron-sized bismuth particles, *Nanotechnology*, **20**, 125704–125712 (2009).
- 123** F. F. Lange, Densification of powder compacts: An unfinished story, *Journal of the European Ceramic Society*, **28**, 1509–1516 (2008).
- 124** F. F. Lange and B. J. Kellett, Thermodynamics of densification. Part II. Grain growth in porous compacts and relation to densification, *Journal of the American Ceramic Society*, **72**, 735–741 (1989).
- 125** M. José-Yacamán, C. Gutierrez-Wing, M. Miki, D. Q. Yang, K. N. Piyakis and E. Sacher, Surface Diffusion and Coalescence of Mobile Metal Nanoparticles, *The Journal of Physical Chemistry B*, **109**, 9703–9711 (2005).
- 126** J. Rankin and B. W. Sheldon, In situ TEM sintering of nano sized ZrO_2 particles, *Materials Sciences and Engineering*, **204**, 48–53 (1995).

- 127** M. A. Asoro, P. J. Ferreira and D. Kovar, In situ transmission electron microscopy and scanning transmission electron microscopy studies of sintering of Ag and Pt nanoparticles, *Acta Materialia*, **81**, 173–183 (2014).
- 128** J. Zhang, F. Huang and Z. Lin, Progress of nanocrystalline growth kinetics based on oriented attachment, *Nanoscale*, **2**, 18–34 (2009).
- 129** R. L. Penn and J. F. Banfield, Imperfect oriented attachment: Dislocation generation in defect-free nanocrystals, *Science*, **281**, 969–971 (1998).
- 130** P. Scardi, M. Leoni, M. Muller and R. D. Maggio, In situ size-strain analysis of nanocrystalline ceria growth, *Materials Science and Engineering*, **528**, 77–82 (2010).
- 131** T. M. Nenoff, B. W. Jacobs, D. B. Robinson, P. P. Provencio, J. Huang, S. Ferreira and D. J. Hanson, Synthesis and Low Temperature In Situ Sintering of Uranium Oxide Nanoparticles, *Chemistry of Materials*, **23**, 5185–5190 (2011).
- 132** Ch. Siva Kesava Raju and M. S. Subramanian, Sequential separation of lanthanides, thorium and uranium using novel solid phase extraction method from high acidic nuclear wastes, *Journal of Hazardous Materials*, **145**, 315–322 (2007).
- 133** P. V. Nerikar, K. Rudman, T. G. Desai, D. Byler, C. Unal, K. J. McClellan, S. R. Phillpot, S. B. Sinnott, P. Peralta, B. P. Uberuaga and C. R. Stanek, Grain Boundaries in Uranium Dioxide: Scanning Electron Microscopy Experiments and Atomistic Simulations, *Journal of the American Ceramic Society*, **94**, 1893–1900 (2011).

Chapitre II :
Synthèse et caractérisation de poudres
d'oxydes de lanthanide et d'actinides
de morphologie contrôlée

L'étude expérimentale de la première étape du frittage avec des systèmes similaires à ceux modélisés (systèmes constitués de grains sphériques en contact) nécessite dans un premier temps de disposer de poudres de morphologie contrôlée. Pour cela, des objets constitués d'oxydes de lanthanide (Ce) et d'actinides (Th, U) de morphologie sphérique et de taille adaptée (typiquement entre 250 nm et 500 nm de diamètre) aux observations *in situ* par MEBE doivent être synthétisés.

Au cours de ces dernières années, l'élaboration de particules de morphologie et de taille contrôlées a fait l'objet de diverses études du fait, notamment, de leur propriétés spécifiques permettant de nombreuses applications dans divers domaines allant, par exemple, de la chimie des matériaux [1,2,3] à la médecine [4,5]. Dans le cas des oxydes de lanthanides et d'actinides, des protocoles de synthèses par voies sol-gel [6] et hydrothermale [7,8] ont été développés pour obtenir des particules sphériques de tailles variées. En effet, en utilisant la synthèse hydrothermale, il est possible d'obtenir des nanosphères ou des microsphères de précurseurs de ces oxydes [9] tandis que la voie sol-gel permet de synthétiser des sphères de taille pouvant atteindre jusqu'à 500 μm de diamètre [10].

Lors de cette étude, la synthèse des microsphères de CeO_2 et de ThO_2 nécessaires à l'étude *in situ* du frittage a été réalisée en adaptant différents protocoles disponibles dans la littérature [11,12]. Dans le cas du dioxyde d'uranium, les protocoles rapportés dans la littérature permettent par exemple de synthétiser des microsphères de taille comprise entre 100 μm et 500 μm par voie sol-gel [13], et des nanosphères d'environ 60 nm par voie de chimie douce [14]. Ces sphères étant respectivement trop grosses ou trop petites pour des observations *in situ* par MEBE, des protocoles spécifiques de synthèse permettant d'obtenir des microsphères d' UO_2 de diamètre compris entre 200 nm et 500 nm ont été développés dans le cadre de cette étude.

1. Synthèse de microsphères d'oxyde de cérium (IV)

La synthèse de poudres d'oxyde de cérium (IV) de morphologie sphérique a été réalisée en adaptant deux protocoles rapportés dans la littérature [15,16]. Le premier, développé par Wang *et al.* [15], est basé sur l'utilisation d'un surfactant (ou tensioactif) lors de la synthèse. Un mélange de 10^{-3} mole de nitrate de cérium hexahydraté ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) et de 50 ml de polyéthylène glycol (PEG – 20000 g/mol) à $2 \cdot 10^{-3}$ M a ainsi été mis sous agitation magnétique pendant environ 30 minutes. Après agitation, 0,08 mole d'urée a été ajouté à ce mélange. La solution obtenue est ensuite chauffée dans un bain de sable à 90°C pendant 4h. Le précipité blanc formé est récupéré par centrifugation, lavé deux fois avec de l'eau distillée et deux fois avec de l'éthanol et enfin séché dans une étuve à 60°C pendant une nuit. La caractérisation par MEBE de ce précipité et le traitement des images obtenues montre la formation de microsphères d'environ 100 ± 20 nm de diamètre (Figure 22-a).

La taille des grains obtenus en utilisant cette voie de synthèse reste trop faible pour réaliser des observations *in situ* par MEBE avec une résolution suffisante pour déterminer des données quantitatives [17]. En effet, la cinétique de frittage est fortement dépendante de la taille des grains [18] : si cette dernière est trop petite, la cinétique de modification des échantillons sera plus rapide que le temps nécessaire à l'acquisition et à l'enregistrement des images. Il sera donc difficile d'observer l'évolution réelle de l'échantillon au cours de l'expérience.

Pour obtenir des sphères de taille plus importante, un second protocole a donc été utilisé [16]. Lors de ces synthèses, une solution de nitrate de cérium (III) à 1,03 M obtenue par dissolution d'un sel de nitrate de cérium hexahydraté $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans de l'eau distillée a été utilisée comme réactif de départ. 0,38 ml de cette solution a été mélangé à 1,5 g d'urée, utilisé comme agent complexant lors de la synthèse (ou précipitant) puis dilué dans un volume de 50 ml d'eau distillée. Le mélange obtenu a d'abord été maintenu à température ambiante pendant 72 heures, puis transféré dans un pot en téflon et finalement chauffé à 90°C pendant 4,5 heures sur un bain de sable. Comme dans le cas précédent, les précipités blancs obtenus ont été récupérés par centrifugation, lavés deux fois avec de l'eau distillée, deux fois avec de l'éthanol puis séchés dans une étuve à 60°C pendant une nuit. Les observations MEBE ont permis de mettre en évidence la formation de particules sphériques d'environ 600 ± 200 nm de diamètre (Figure 22-b).

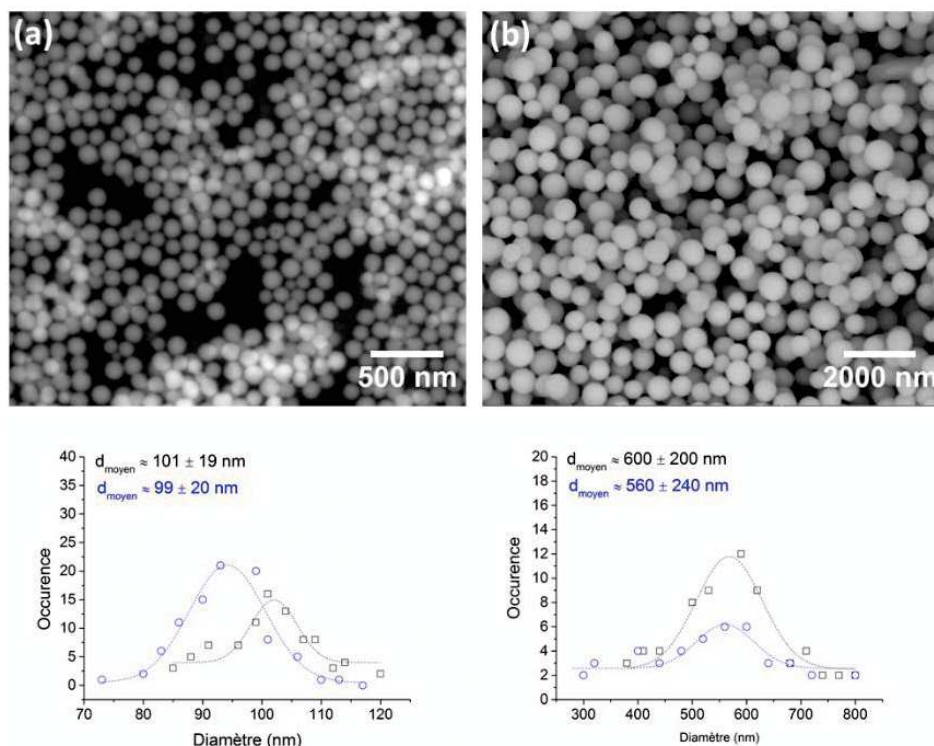


Figure 22 : Images MEBE de précurseurs d'oxyde de cérium (IV) présentant des grains de morphologie sphérique et répartition statistique du diamètre moyen de ces grains déterminée à partir de deux poudres synthétisées dans les mêmes conditions en utilisant le (a) Protocole 1, (b) Protocole 2.

La caractérisation des poudres ainsi que leur comportement lors d'un traitement thermique ont par la suite été étudiés. Dans un premier temps, la caractérisation des échantillons par diffraction des rayons X a mis en évidence la formation d'un oxocarbonate de cérium $\text{Ce}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [19,20] (Figure 23) pour les deux protocoles de synthèse utilisés. La formation de ce type de précurseur est généralement obtenue suite à la décomposition de l'urée qui conduit à la formation d'ions CO_3^{2-} dans le milieu réactionnel [21]. Ces ions réagissent ensuite avec les ions Ce^{3+} pour former l'oxocarbonate de cérium $(2\text{Ce}^{3+} + 2\text{CO}_3^{2-} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Ce}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$ [22]. Dans le cas du second protocole, la décomposition de l'urée se fait à basse température lorsque la solution est maintenue à 25°C pendant 72h. Cela conduit probablement à la formation de particules nanométriques qui vont par la suite s'agréger en microsphères lors de la réaction de précipitation [16].

Dans le cas du premier protocole, la nature des poudres synthétisées lors de cette étude est différente de celle rapportée dans la publication de Wang *et al.* [15]. Ces auteurs rapportent en effet la formation d'un hydroxocarbonate de cérium de composition CeOHCO_3 , quelles que soient les conditions de synthèse mises en œuvre. Dans ce travail, la modification de la température (90°C) et de la durée (4h) du traitement thermique appliqué lors de l'élaboration de ces particules a probablement favorisé l'obtention de précurseurs de composition $\text{Ce}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, comme c'est le cas pour les produits obtenus par synthèse selon le second protocole.

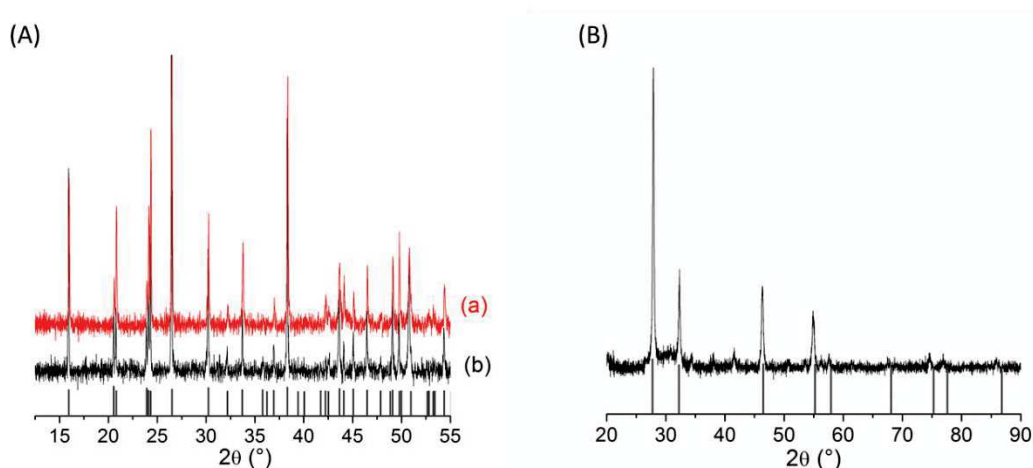


Figure 23 : (A) Diffractogrammes de rayons X des deux précurseurs d'oxyde de cérium $\text{Ce}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, (a) Protocole 1 et (b) Protocole 2 (fiche de référence JCPDS n° 43-0602); (B) Diffractogramme de rayons X de poudre d'oxyde de cérium obtenue par conversion thermique des précurseurs synthétisés à 450 °C pendant 1 h (fiche de référence JCPDS n° 43-1002).

Pour déterminer les conditions de conversion de ces précurseurs en oxyde, leur comportement lors d'un traitement thermique a été suivi par analyse thermogravimétrique (ATG) (Figure 24). La courbe obtenue montre une perte de masse globale d'environ 21 % et met en évidence deux étapes lors de la conversion en oxyde de ce précurseur. La première étape a lieu aux alentours de 150 °C. Elle est liée à l'élimination d'une molécule d'eau et intervient suite à une perte de masse d'environ 4 %. Cette étape conduit à l'obtention d'un oxocarbonate anhydre $\text{Ce}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2$ et permet de déterminer que le précurseur formé après synthèse a pour formule $\text{Ce}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [16]. Une seconde perte de masse d'environ 17 % intervient ensuite entre 300 °C et 450 °C et correspond à la décomposition des carbonates (perte de deux molécules de CO_2), ce qui conduit à l'obtention de l'oxyde de cérium [23].

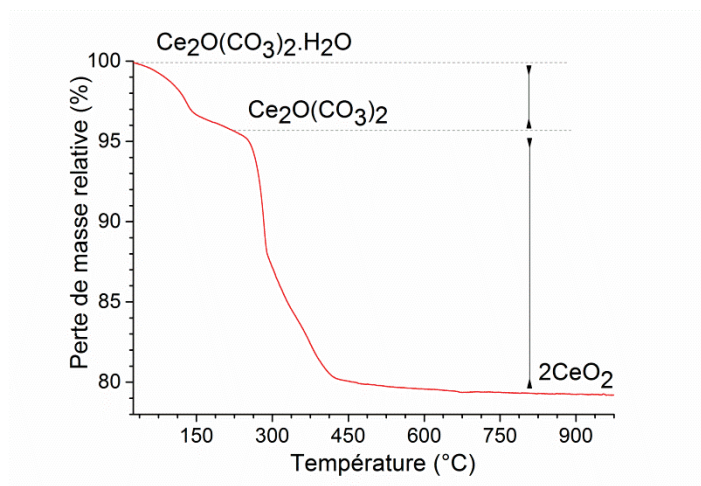


Figure 24 : Analyse thermogravimétrique de la conversion thermique des précurseurs $\text{Ce}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ en oxyde réalisée lors d'une montée en température de 10 °C.min⁻¹ sous air.

Tous les précurseurs synthétisés par ces deux voies de synthèse ont donc été calcinés à la température correspondant à une perte de masse maximale (450° C) pendant 1 h sous air, pour obtenir l'oxyde correspondant.

Les observations MEBE des poudres calcinées montrent que la morphologie sphérique est conservée après conversion de ces précurseurs (Figure 25). Cette conversion est donc dite pseudomorphique. Le suivi par MEBE de l'évolution de ces microsphères lors de la calcination a, en outre, permis d'observer une diminution non négligeable de leur taille, probablement due à la déshydratation et à la décarbonatation de l'oxocarbonate de cérium au cours du traitement thermique. En effet, comme observé sur les images présentées à la Figure 25, le diamètre des microsphères de $\text{Ce}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ diminue d'environ 15 % après leur conversion thermique en CeO_2 . La diminution de la taille des grains observée lors de la calcination de ces précurseurs conduit probablement à la formation d'une mésoporosité au sein des microsphères de CeO_2 suite à l'élimination d' H_2O et de CO_2 . Ce comportement est généralement observé lors de la calcination de précurseurs oxalates [24,25]. Par ailleurs, les diffractogrammes de RX enregistrés après calcination confirment l'obtention de l'oxyde de cérium, avec une structure cubique de type fluorine (groupe d'espace Fm-3m), après traitement thermique dans les conditions définies précédemment (Figure 23-B).

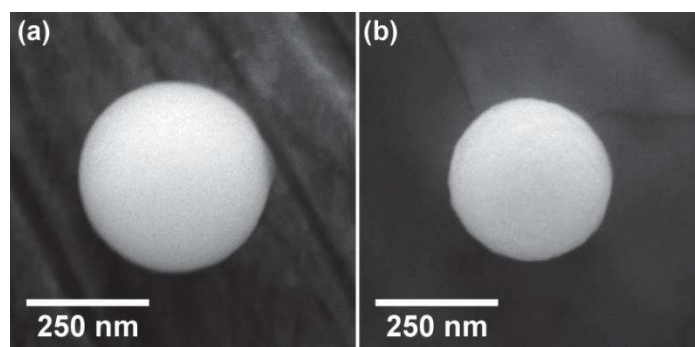


Figure 25 : Variation du diamètre d'une microsphère de $\text{Ce}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ au cours de sa conversion thermique en oxyde à 450 °C pendant 1 h sous air (a) avant conversion thermique et (b) après conversion thermique.

Les deux protocoles de synthèse étudiés ont donc permis d'obtenir des microsphères d'oxyde de cérium avec des grains de tailles différentes. Pour le suivi *in situ* du stade initial du frittage par MEBE-HT, les poudres composées de sphères d'environ 600 ± 200 nm de diamètre seront utilisées. Leur taille va en effet permettre d'observer *in situ* avec une bonne résolution (quelques nanomètres) les modifications morphologiques qui ont lieu au cours du stade initial du frittage de CeO_2 et d'enregistrer des images MEBE qui permettront de déterminer des données quantitatives après traitement des séries d'images.

2. Synthèse de poudres d'oxydes d'actinides de morphologie contrôlée

2.1. Oxyde de thorium

La synthèse des microsphères d'oxyde de thorium a été réalisée en adaptant un protocole de synthèse développé par Wang *et al.* [26]. Lors de cette synthèse, $2 \cdot 10^{-4}$ mole de nitrate de thorium $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, utilisé comme réactif de départ, ont été dissoutes dans 5 ml d'eau distillée auxquelles sont ajoutés $2,7 \cdot 10^{-3}$ mole de glycérol et 10^{-4} mole d'urée. Le mélange obtenu est d'abord agité pendant environ 10 min, puis transféré dans une bombe hydrothermale et finalement chauffé à 120°C pendant 32 h dans une étuve. Le précipité formé est récupéré par centrifugation, lavé deux fois à l'eau distillée puis deux fois à l'éthanol et enfin séché dans une étuve à 60°C pendant une nuit. Les observations MEBE des poudres obtenues ont montré qu'elles sont constituées de microsphères d'environ 300 nm de diamètre. La dispersion de la taille des grains, représentée à partir d'une courbe gaussienne, est en effet centrée autour d'une valeur moyenne d'environ 280 nm pour les différentes poudres synthétisées [26] (Figure 26).

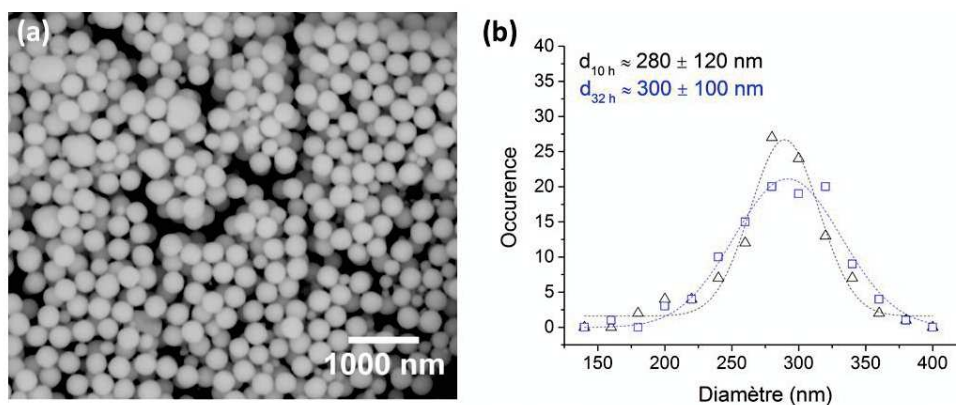


Figure 26 : (a) Image MEBE d'un précurseur d'oxyde de thorium constitué de microsphères d'environ 300 nm de diamètre et (b) répartition statistique du diamètre moyen des grains déterminée à partir de deux poudres synthétisées dans les mêmes conditions (120°C , 32 h).

L'influence de la durée du traitement hydrothermal sur la morphologie et la taille des grains a ensuite été étudiée. Pour cela, différents échantillons ont été synthétisés à partir du protocole détaillé précédemment en diminuant la durée du traitement hydrothermal à 120°C , initialement fixée à 32 h. Comme observé sur les images MEBE et MET présentées sur la Figure 27, la taille des grains augmente progressivement avec l'augmentation du temps de traitement hydrothermal tandis que la morphologie sphérique est conservée, quelles que soient les conditions de synthèse. Pour 10 h de traitement hydrothermal à 120°C , la poudre obtenue est ainsi constituée de nanosphères d'environ 60 ± 10 nm de diamètre. Cette taille est doublée, pour atteindre jusqu'à 110 ± 15 nm de diamètre, lorsque le temps de traitement hydrothermal est porté à environ 24 h à la même température.

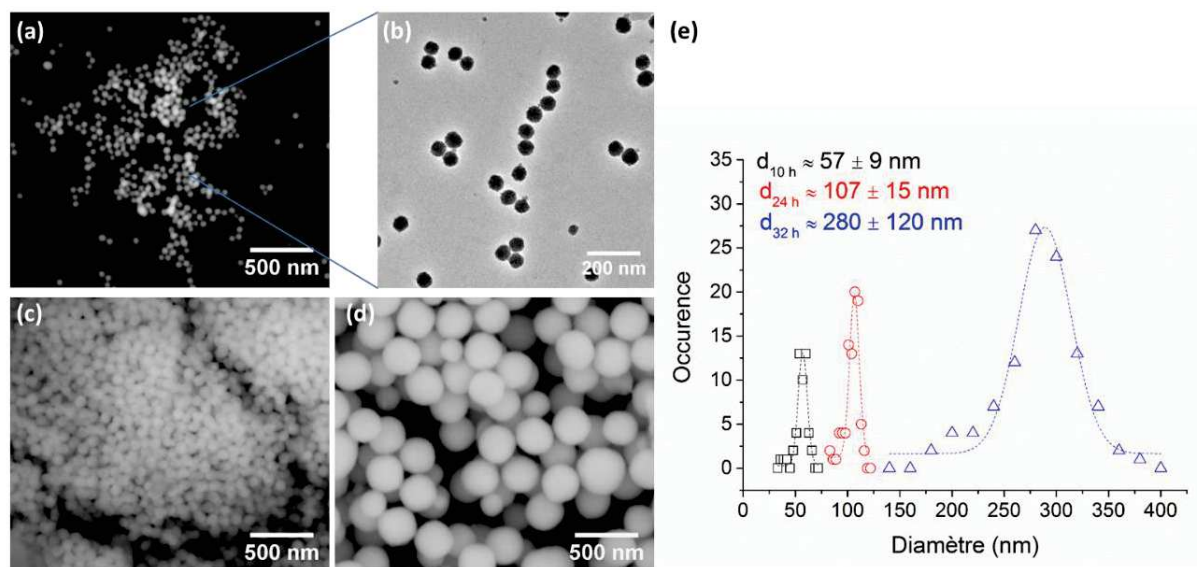


Figure 27 : Observations MEBE des précurseurs de ThO₂ obtenus par synthèse hydrothermale à 120°C et pour différents temps de traitement à 120°C (a) 10 h ; (b) Image MET des microsphères obtenues après 10 h de traitement hydrothermal à 120°C ; (c) 24 h ; (d) 32 h et (e) Evolution du diamètre des grains en fonction de la durée du traitement hydrothermal.

La diffraction des rayons X a ensuite permis d'identifier la structure cristalline des composés synthétisés. Les diffractogrammes enregistrés présentent tous les pics caractéristiques de l'oxyde de thorium ThO₂ avec une structure cubique faces centrées de type fluorine. De plus, la largeur des pics enregistrés est caractéristique d'une poudre faiblement cristallisée et/ou constituée de cristallites de taille nanométrique (Figure 28-a). Ces résultats suggèrent également que l'oxyde de thorium synthétisé est un oxyde hydraté ThO₂.nH₂O.

Quel que soit le temps de traitement hydrothermal, les diffractogrammes enregistrés sont donc similaires, ce qui indique que ce paramètre n'a pas d'influence sur la structure cristalline des poudres synthétisées. Cependant, le diffractogramme obtenu après 10 h de traitement hydrothermal présente des pics de très faible intensité, ce qui peut s'expliquer par la faible quantité de poudre utilisée lors de cette analyse. En effet, le rendement de précipitation dépend fortement du temps de traitement hydrothermal utilisé, ce dernier étant d'environ 10 % après 10 h tandis que pour 32 h il atteint jusqu'à 45 %. Du fait de la très faible quantité de poudre obtenue lors des synthèses menées pendant 10 h de traitement hydrothermal, les diffractogrammes de RX ont été enregistrés sur un échantillon obtenu en déposant une goutte d'un mélange d'éthanol et de microsphères de ThO₂ sur un support à bas bruit de fond.

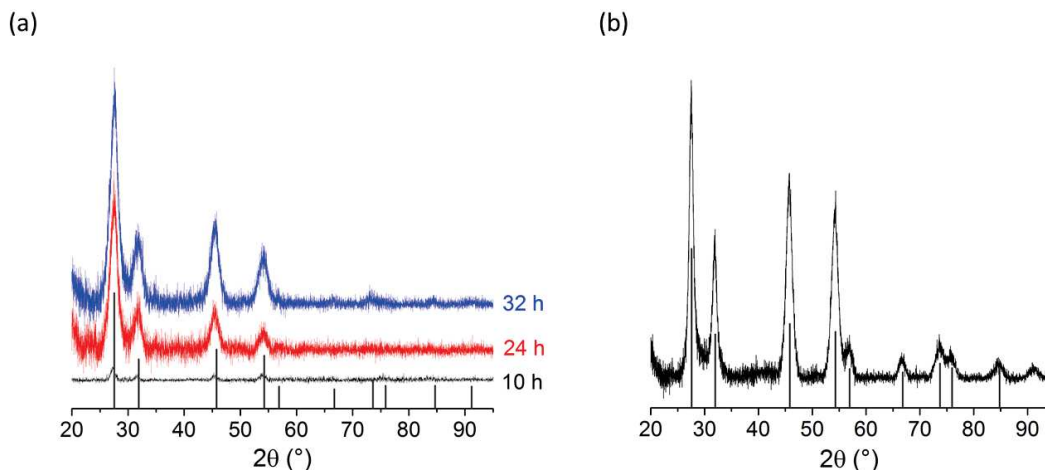


Figure 28 : (a) Diffractogrammes de rayons X sur poudre des échantillons d'oxyde de thorium hydraté obtenus après synthèse hydrothermale à 120 °C pour différents temps de traitement thermique et (b) Diffractogrammes de rayons X sur poudre de l'oxyde de thorium anhydre obtenu après calcination à 750 °C d'une poudre initialement synthétisée à 120 °C pendant 32 h. (fiche de référence JCPDS n° 65-0475)

Les conditions de conversion thermique de ces composés ont ensuite été déterminées par analyse thermogravimétrique sous air des poudres synthétisées. Un exemple de courbe enregistrée lors de l'analyse thermogravimétrique de ces microsphères est présenté à la [Figure 29](#). Quelles que soient les conditions de synthèse, l'analyse thermogravimétrique met en évidence deux étapes distinctes lors de la conversion thermique de ces précurseurs. Ce comportement semble être caractéristique du comportement en température des hydroxydes d'actinides et / ou des oxydes d'actinides hydratés, comme observé auparavant lors de la calcination de $(\text{Th,Ce})(\text{OH})_4$ [27] et de $\text{UO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [28].

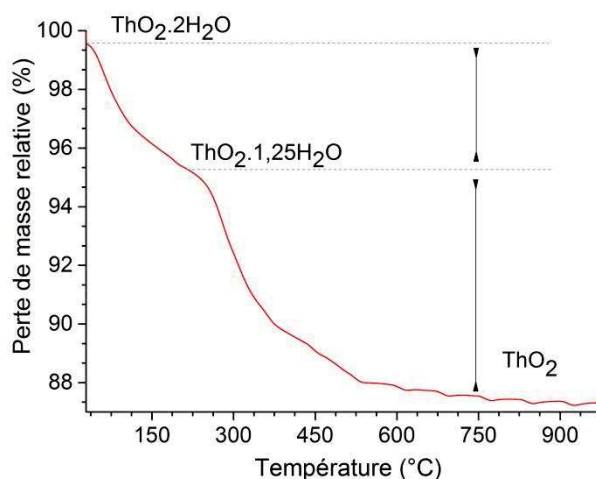


Figure 29 : Courbe ATG enregistrée lors du traitement thermique (10 °C.min⁻¹, sous air), de microsphères d'oxyde de thorium $\text{ThO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ obtenues lors d'une synthèse réalisée à 120 °C pendant 32 h.

La première étape, qui intervient entre 25 °C et 300 °C, correspond ainsi à une perte de masse d'environ 5 % et est attribuée à l'élimination d'une partie des molécules d'eau présentes au sein de l'échantillon. Cette étape conduit donc à la déshydratation partielle de l'échantillon et correspond à la perte de $0,75\text{H}_2\text{O}$. La seconde étape, qui s'achève à 750°C, conduit à la déshydratation totale de l'échantillon suite à une perte de masse d'environ 7,5%. Cette perte de masse correspondant à l'élimination de $1,25\text{H}_2\text{O}$: la formule générale du composé synthétisé est donc $\text{ThO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Au-dessus de 750°C, aucune perte de masse additionnelle n'étant enregistrée, l'oxyde de thorium anhydre est obtenu. En effet, la caractérisation par diffraction des rayons X des poudres obtenues après conversion thermique des précurseurs hydratés à 750 °C pendant 4 h sous air, met en évidence la structure cristalline de type fluorine de l'oxyde de thorium (Figure 28-b). Contrairement aux diffractogrammes enregistrés avant traitement thermique, ces derniers présentent des pics plus fins qui peuvent être associés à l'amélioration de la cristallinité des échantillons après déshydratation et à la croissance de la taille des cristallites.

Les observations MEBE montrent, par ailleurs, que la morphologie des grains est conservée après traitement thermique (Figure 30), indiquant à nouveau que la conversion thermique est pseudomorphique. De plus, la taille des microsphères est très peu modifiée par la déshydratation des échantillons et reste proche de 300 nm de diamètre après formation de l'oxyde de thorium anhydre. En effet, après calcination une diminution de seulement 5 % du diamètre des microsphères est enregistrée (Figure 30-c). Cette diminution de la taille des grains est beaucoup plus faible que celle précédemment enregistrée lors de la calcination des microsphères d'hydroxocarbonate de cérium, qui atteignait environ 15 %. Les oxydes obtenus dans les deux cas ont donc probablement des propriétés microstructurales différentes, en particulier concernant la quantité de porosité résiduelle. La nature du précurseur est donc un paramètre important qui permet de moduler les caractéristiques finales (surface spécifique, taille et quantité des pores ...) des oxydes synthétisés.

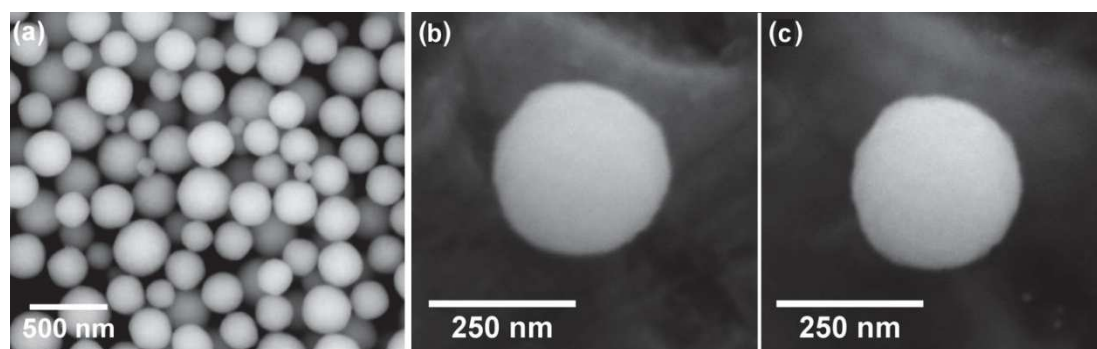


Figure 30 : (a) Images MEBE de microsphères de ThO_2 après calcination à 750°C pendant 4 h d'un précurseur synthétisé à 120 °C pendant 32 h et constitué de microsphères d'environ 300 nm de diamètre. Evolution de la taille d'une microsphère (b) avant conversion thermique et (c) après conversion thermique à 750 °C.

2.2. Synthèse de poudres d'oxyde d'uranium

La préparation des microsphères d'oxydes d'uranium a été réalisée en adaptant le protocole développé par Wang *et al.* [15] pour la préparation de microsphères d'oxyde de cérium. Cette synthèse a ainsi été réalisée en utilisant une solution acide contenant un cation (U^{4+} ou UO_2^{2+}), de l'urée qui joue le rôle d'agent précipitant et un tensioactif qui va assurer la formation d'objets de forme sphérique lors de la synthèse [29].

Au cours de cette étude, deux protocoles utilisant respectivement de l'uranium (IV) en milieu chlorhydrique à 0,5 M et de l'uranium (VI) en milieu nitrique à 0,08 M comme réactifs de départ ont été développés. Le choix de ces milieux pour la préparation des solutions d' $U(IV)$ et d' $U(VI)$ est dû à la stabilité de l'uranium à ces degrés d'oxydation en milieu chlorhydrique et en milieu nitrique. En effet, l'uranium au degré d'oxydation (IV) est instable en milieu nitrique, notamment à cause de la présence d'acide nitreux (HNO_2). Pour conserver ce degré d'oxydation en solution, l'acide chlorhydrique est donc plus adapté. En outre, la différence de contre ions (NO_3^- et Cl^-) entre les deux protocoles développés ne modifie pas de manière significative la réactivité en solution de l'uranium. En effet, les constantes thermodynamiques de complexation de l'uranium par rapport à ces deux ions sont très proches [30]. Quels que soient la solution utilisée et le degré d'oxydation considéré, 10^{-3} mole d'uranium sous forme de solution acide a donc été ajouté à 50 ml d'une solution de polyéthylène glycol (PEG) à $2 \cdot 10^{-3}$ M. Le mélange obtenu est ensuite mis sous agitation magnétique pendant 30 minutes, avant l'ajout de 5 g d'urée. Ce mélange est enfin transféré dans un pot en téflon puis chauffé entre 90°C et 120°C dans une étuve ou sur un bain de sable afin d'obtenir un précipité.

Dans ces conditions de synthèse, il apparaît que la cinétique de précipitation dépend fortement de la solution de départ et donc du degré d'oxydation de l'uranium. D'une part, l'utilisation d'une solution d'uranium (IV) en milieu chlorhydrique comme réactif conduit à l'obtention d'un précipité noir après environ 45 min de traitement thermique à 120°C. D'autre part, les synthèses réalisées à partir d'une solution d'uranium (VI) en milieu nitrique conduisent systématiquement à l'obtention d'un précipité jaune après seulement 35 min de traitement thermique. Pour toutes les synthèses effectuées, le précipité formé est récupéré par centrifugation, lavé deux fois avec de l'eau distillée, deux fois avec de l'éthanol puis séché à l'étuve à 60°C pendant une nuit.

2.2.1. Influence des conditions hydrothermales sur la morphologie et la taille des grains

L'évolution de la morphologie et de la taille des grains des poudres synthétisées a tout d'abord été étudiée en fonction de la durée de traitement hydrothermal en fixant la température à 100°C. Les observations MEBE des échantillons à base d'uranium (IV) obtenus après 1h, montrent la formation de sphères d'environ 120 nm de diamètre (Figure 31). L'augmentation du temps de murissement n'a, par la suite, pas conduit à une modification significative de la taille de ces sphères, qui demeure d'environ 120 nm de diamètre. Toutefois, après 1h30 de traitement thermique, les sphères commencent à s'agglomérer en conduisant à la formation de particules

plus grosses et de formes variées. Cette agrégation se poursuit pour des temps de traitement thermique plus longs avec une sphéroïdisation des agrégats, ce qui confirme la possibilité d'obtenir des objets de microstructure contrôlée à des échelles différentes et pouvant atteindre jusqu'à 1 μm de diamètre, en utilisant des voies de synthèses simples.

En parallèle, ces poudres ont été caractérisées par diffraction des rayons X afin de déterminer la nature des solides obtenus (Figure 32-a). Quel que soit le temps de murissement, les diffractogrammes enregistrés pour les composés à base d'U(IV) présentent des pics caractéristiques de la structure du dioxyde d'uranium de type fluorine [31]. De plus, la largeur des pics enregistrés indique que les poudres synthétisées sont faiblement cristallisées et/ou constituées de domaines cohérents de taille nanométrique. En tenant compte de ces observations, les composés obtenus ont été identifiés comme des oxydes d'uranium hydratés $\text{UO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. La formation de ce type de nanoparticules à faible température résulte probablement de la formation initiale de colloïdes d'hydroxydes d'uranium $\text{U}(\text{OH})_4$ en solution, qui a déjà été rapportée dans la littérature pour des composés synthétiques ou naturels [32,33].

Un affinement Rietveld de ces diffractogrammes a, en outre, permis de déterminer que la taille moyenne des domaines cohérents, c'est-à-dire des cristallites qui constituent la brique élémentaire de ces particules, est d'environ 3 nm. La structure hiérarchique des particules d' $\text{UO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ présente donc trois différents niveaux d'organisation. En effet, les microsphères d'environ 120 nm obtenues au départ résultent d'une auto organisation de nanoparticules puis forment de gros agrégats lorsque le temps de murissement augmente. De plus, la durée de traitement hydrothermal n'induit pas un processus de croissance de cristallites car leur taille reste stable autour de 3 nm. Ce résultat semble en accord avec la formation initiale de particules colloïdales en solution, suivie par leur agrégation sous la forme de microsphères (Figure 32-a).

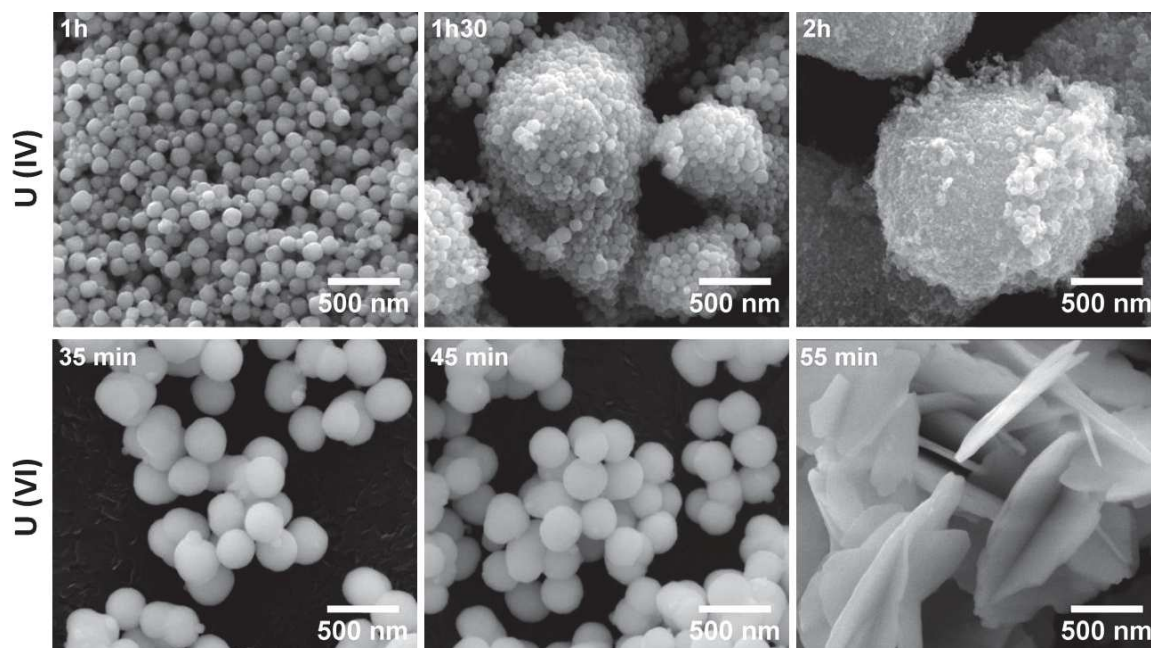


Figure 31 : Observations MEBE de l'évolution des particules à base d'U(IV) et d'U(VI) en fonction de la durée de traitement hydrothermal à 100° C.

L'influence du temps de murissement sur la morphologie et la taille des grains synthétisés à partir d'une solution d'uranium (VI) est en revanche différente de celle observée ci-dessus. Comme mentionné précédemment, la précipitation conduit à l'obtention de microsphères d'environ 250 nm et intervient après seulement 35 min de traitement thermique. Lorsque le temps de traitement thermique est prolongé, la morphologie sphérique est conservée avec une taille similaire jusqu'à environ 45 min. De plus, les poudres obtenues pour ces durées de traitement hydrothermal sont considérées comme mono-disperses car la taille des sphères reste sensiblement identique. En revanche, l'augmentation du temps de murissement à environ 55 min conduit à une modification radicale de la morphologie obtenue. En effet, dans ces conditions de synthèse, la morphologie sphérique n'est plus conservée et laisse place à des plaquettes agrégées en forme de « roses des sables » de tailles comprises entre 3 et 5 μm de long (Figure 31).

Cette modification est accompagnée d'un important changement de la structure cristalline des composés synthétisés. Pour des temps de traitement thermique de 35 à 45 min à 100 °C, les diffractogrammes enregistrés sont caractéristiques de composés amorphes qui résultent probablement de la formation initiale de colloïdes d'uranium en solution [34]. Pour une durée de traitement thermique de 55 min, les diffractogrammes enregistrés mettent en évidence le passage de composés amorphes (pour 35 et 45 min) à des composés cristallins, par apparition de plusieurs pics de diffraction sur les diffractogrammes. La comparaison de ces diffractogrammes avec ceux de référence montre ainsi l'obtention d'un mélange d'uranate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, de schoepite et de métaschoepite $[(\text{UO}_2)_8\text{O}_2(\text{OH})_{12}](\text{H}_2\text{O})_{10-12}$ [35,36]. La formation de ces composés est probablement due à des phénomènes de dissolution / précipitation qui conduisent *in fine* à l'obtention de composés cristallins. La prolongation du temps de traitement hydrothermal au-delà de 55 min ne va ainsi pas conduire, comme observé pour les composés à base d'U(IV), à une augmentation du processus d'agrégation (Figure 32-b).

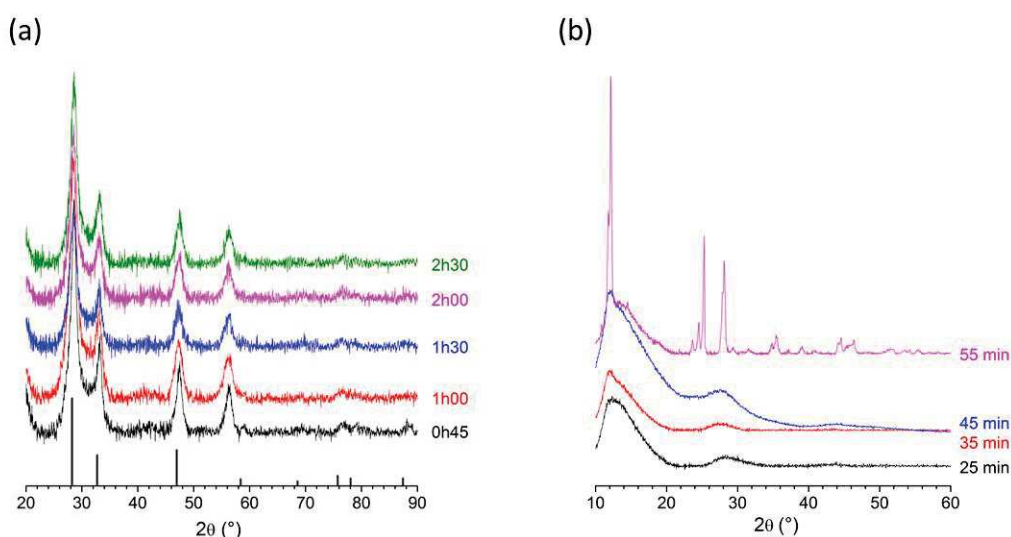


Figure 32 : Diffractogrammes de rayons X des échantillons obtenus à partir (a) d'U(IV) et (b) d'U(VI) en fonction du temps de murissement à 100°C. Comparaison avec les diffractogrammes de référence d' UO_2 (JCPDS 071-6416) [31].

Dans un second temps, la variation de la morphologie des poudres a été étudiée en faisant varier la température de précipitation entre 90°C et 120°C pour les deux cations considérés. Dans ces conditions, les temps de traitement thermique initialement définis, à savoir 1 h pour les composés contenant U(IV) et 35 min pour les composés contenant U(VI), ont été maintenus. Toutefois, ces durées de traitement hydrothermal n'ont pas été suffisantes pour observer la formation d'un précipité à 90°C. A cette température, les temps de précipitation ont donc été portés respectivement à 3 h pour les composés à base d'U(IV) et 2h30 pour les composés à base d'U(VI) (Figure 33).

Contrairement à la durée de traitement hydrothermal, la température de synthèse modifie de façon significative la taille des microsphères d'UO₂. En effet, pour une température de 90°C les particules obtenues présentent une taille comprise entre 15 nm et 20 nm. Cette taille va augmenter d'un facteur de 5 à 10 lorsque la solution est portée à 100°C, et atteindre jusqu'à 120 nm de diamètre. Ces résultats indiquent que la formation des sphères d'U(IV) n'est pas contrôlée par des mécanismes de nucléation / croissance, mais plus probablement par des processus d'agrégation [37]. Les images MEBE enregistrées sur les poudres synthétisées à 120°C confirment cette tendance, la taille des microsphères atteignant alors environ 250 nm de diamètre. Toutefois, cette augmentation de la taille des grains semble être accompagnée par un changement modéré de leur morphologie, caractérisé par des bords de microsphères plus anguleux. La morphologie sphérique des particules va ainsi tendre progressivement vers une forme plus cubique qui pourrait être considérée comme une forme plus stable, compte-tenu de la structure de type fluorine (cubique) du dioxyde d'uranium (Figure 33).

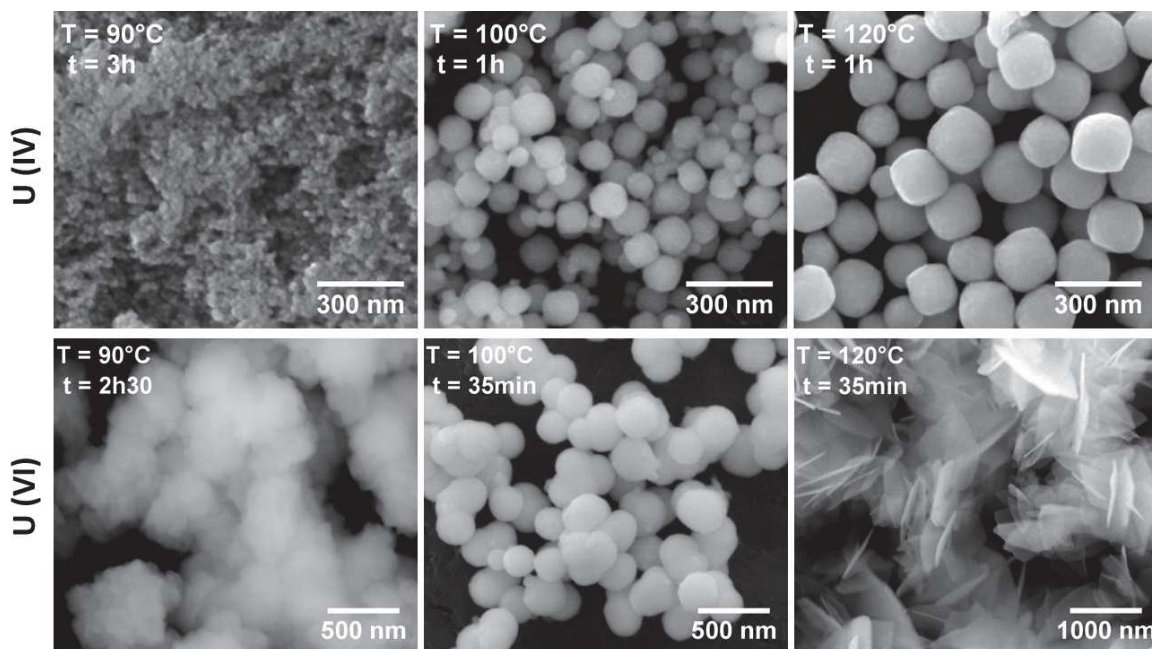


Figure 33 : Observations MEBE des précurseurs préparés à partir d'uranium (IV) et U(VI).

La variation de la température de précipitation n'a pas la même influence sur la morphologie et la taille des composés obtenus en utilisant les deux voies de synthèse développées. En effet, lors des synthèses réalisées à partir d'une solution d'U(VI), seules les expériences menées à 100°C ont permis d'obtenir des microsphères. La modification de la température ne conduit

donc pas à une modification de la taille de ces sphères, mais à une modification radicale de la morphologie des grains. Pour des températures inférieures à 100°C, le ralentissement de la cinétique de précipitation conduit à une mauvaise définition de la morphologie des grains qui sont composés par des agrégats de nanoparticules. En revanche, l'augmentation de la température jusqu'à 120°C conduit à la formation précoce d'un mélange d'uranate d'ammonium, de schoepite et de métaschoepite, agrégés sous forme de « roses des sables » (Figure 33). En tenant compte de ces observations, la formation de microsphères d'uranium (VI) apparaît donc comme une étape transitoire, qui intervient probablement durant des réactions d'hydrolyse progressive conduisant d'un composé d'U(VI) amorphe en solution à une phase cristalline. Par conséquent, dans ce cas particulier, ni le temps de murissement, ni la température de traitement hydrothermal ne peuvent être considérés comme des paramètres pertinents permettant de contrôler la taille des sphères synthétisés. Cependant, pour contrôler cette taille, l'influence d'autres paramètres tels que la concentration du tensioactif dans le milieu réactionnel pourraient être étudié, dans le cadre d'un travail dédié.

2.2.2. Mécanisme d'agrégation des sphères

Afin d'obtenir plus d'informations sur les mécanismes d'agrégation des cristallites conduisant à la formation des microsphères, des expériences *in situ* de diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) ont été réalisées dans un milieu réactionnel contenant des cations U^{4+} . Cette technique a permis de réaliser une analyse structurale des échantillons à l'échelle nanométrique lors du traitement hydrothermal en détectant les rayonnements diffusés après la traversée de l'échantillon par un faisceau de rayons X [38]. Après avoir enregistré le diagramme SAXS de la solution de départ à température ambiante, la solution a été portée à une température de 90°C. Les diagrammes de diffusion de l'échantillon ont ensuite été enregistrés toutes les 20 min lors du traitement hydrothermal (Figure 34).

Après 20 min à 90°C, le profil SAXS enregistré est très proche du profil de départ, ce qui indique qu'à ce stade de la réaction aucune particule n'est présente dans la solution. En revanche, après 40 min de maintien en température, un signal est enregistré aux petits angles. L'intensité de ce signal augmente ensuite progressivement jusqu'à 120 min de traitement. La présence de ce signal indique probablement la formation de particules diffusantes au sein de la solution (Figure 34-a). Cependant après 120 min de traitement hydrothermal, l'intensité du signal enregistré aux petits angles diminue progressivement. Ce phénomène est probablement lié à une diminution de la quantité de particules présentes au sein de la solution (Figure 34-b).

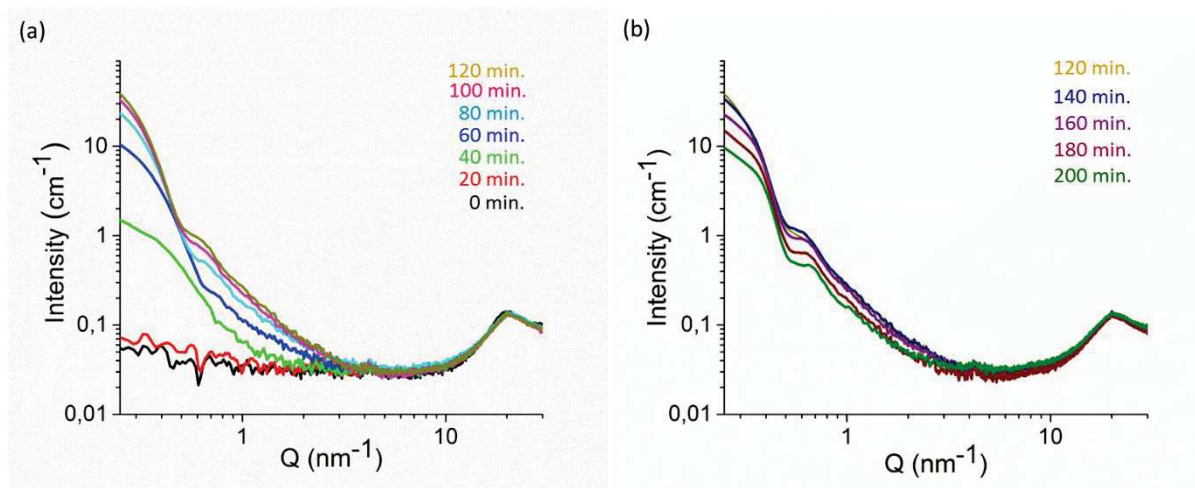


Figure 34 : Profils SAXS d'un échantillon d'uranium (IV), enregistrés toutes les 20 minutes (a) entre 0 et 120 minutes et (b) entre 120 et 300 minutes. Le profil à $t = 0$ min a été enregistré à température ambiante.

Les signaux enregistrés aux petits angles ont ensuite été traités par ajustement mathématique en utilisant une fonction qui prend en compte un facteur de forme sphérique [39]. Le diamètre moyen des sphères a ainsi pu être déterminé, en tenant compte de la polydispersité de la poudre. Par exemple, pour 40 min de traitement hydrothermal, le diamètre moyen des sphères déterminé après ajustement mathématique est d'environ 9 nm. Ce diamètre augmente ensuite jusqu'à environ 13 nm pour 60 min de traitement hydrothermal. Cette taille continue par la suite à augmenter jusqu'à atteindre une valeur constante d'environ 17 nm de diamètre (Figure 35).

De plus, la concentration volumique en particules sphériques contenues au sein de la solution a également été déterminée suite à cet ajustement mathématique. L'évolution du nombre de sphères d'environ 17 nm de diamètre est présentée sur la Figure 35. Deux phases distinctes sont ainsi mises en évidence. Au cours de la première (entre 40 min et 120 min), le nombre de sphères d'environ 17 nm présent au sein de la solution augmente rapidement jusqu'à atteindre une valeur maximale après 120 min de traitement hydrothermal. Toutefois, pour des temps inférieurs à 120 min, des sphères de tailles plus petites ont été détectées au sein de la solution tandis que celles de 17 nm sont détectées en très faible quantité. Cette étape correspond donc probablement à un régime de croissance, piloté par l'agrégation progressive de cristallites élémentaires dont la taille a été précédemment déterminée par affinement Rietveld. Au cours de la seconde phase, la taille des sphères reste constante et égale à 17 nm, mais leur concentration en solution diminue progressivement. Cette étape correspond ainsi certainement à une étape de sédimentation durant laquelle les nanoparticules formées se déposent au fond du porte-échantillon (capillaire), conduisant à la diminution progressive de l'intensité du signal enregistré aux petits angles après 120 min de traitement hydrothermal.

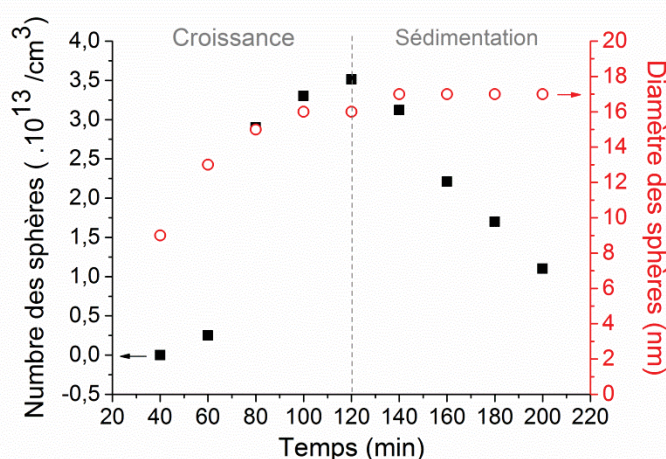


Figure 35 : Evolution de la concentration en volume des sphères d' $\text{UO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (diamètre = 17 nm) (■) et du diamètre moyen des sphères (○) dans le milieu de synthèse.

Le mécanisme de formation des microsphères d' $\text{UO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ par agrégation de cristallites élémentaires, proposé en combinant les analyses DRX et SAXS, a également été vérifié en effectuant des observations par MET haute résolution des échantillons à base d'U(IV) obtenus après 3h de traitement hydrothermal à 90°C. Les images MET enregistrées avec une résolution atomique permettent de mettre en évidence une organisation à différentes échelles qui est en bon accord avec les résultats obtenus précédemment. Premièrement, l'existence de domaines cohérents d'environ 3 nm de diamètre, comme déterminé par DRX, a été clairement mise en évidence lors de ces observations (**Figure 36-cercle vert**). Ces cristallites s'arrangent ensuite en nanoparticules quasi-sphériques de taille comprise entre 10 nm et 20 nm de diamètre, qui correspondent probablement aux particules de 17 nm de diamètre détectées lors des mesures par SAXS (**Figure 36-cercle bleu**).

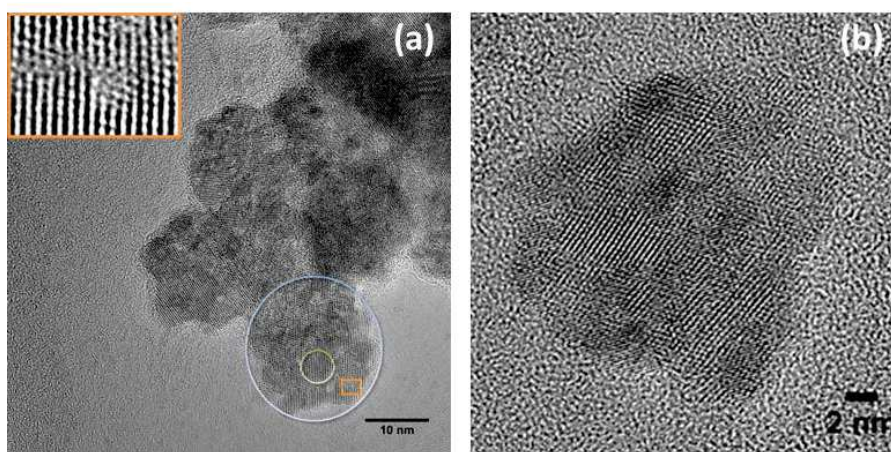


Figure 36 : Observations par MET haute résolution des échantillons à base d'U(IV) composés de particules d'environ 15 nm de diamètre et obtenus lors d'une synthèse à 90°C pendant 2h30. (a) Agrégat de particules, cercle bleu – une nanoparticule, cercle vert – cristallites d'environ 3 nm, rectangle orange – carbone résiduel présent entre les cristallites et (b) nanoparticule isolée d'environ 20 nm.

De plus, des particules plus grosses obtenues par agrégation de plusieurs de ces nanoparticules ont pu être observées (Figure 36-cercle bleu). Cette tendance à l'agrégation induit ainsi probablement l'étape de sédimentation mise en évidence lors des analyses par SAXS. Ces observations confirment donc l'hypothèse évoquée précédemment d'une organisation multi-échelle qui conduit à l'obtention de particules sphériques de taille allant de 20 nm à 250 nm, en fonction du temps de murissement et de la température considérée. Les analyses EDS couplées aux observations MET ont par ailleurs permis de mettre évidence la présence de carbone résiduel au sein des agrégats de cristallites (Figure 36-rectangle orange). Ce dernier provient probablement d'une faible quantité de polyéthylène glycol utilisé comme agent tensioactif lors de la synthèse qui n'est pas éliminée lors des différentes étapes de lavage.

2.2.3. Comportement en température

Des poudres d'oxyde d'uranium anhydre ont par la suite été obtenues par conversion thermique des précurseurs précédemment synthétisés. Pour cela, les conditions de calcination ont été déterminées après analyse thermogravimétrique des précurseurs, réalisées sous différentes atmosphères. En effet, afin de contrôler le rapport O / M de l'oxyde final, des conditions oxydante (air) ou réductrice (Ar / 2 % H₂) ont été utilisées lors de ces expériences (Figure 37).

Pour les poudres obtenues à partir d'une solution d'U(IV), un comportement similaire est observé lors de la calcination sous atmosphère oxydante et sous atmosphère réductrice (Figure 37-a). Sous atmosphère Ar / H₂, une perte de masse maximale d'environ 6 % est enregistrée autour de 400°C. Cette perte de masse correspond à la perte d'une molécule d'eau qui conduit à l'obtention d'un oxyde d'uranium anhydre UO₂. Ces résultats combinés à ceux obtenus par DRX permettent ainsi de confirmer que les composés à base d'U(IV) synthétisés ont pour formule initiale UO₂.H₂O. Sous atmosphère oxydante, la perte de masse relative enregistrée est supérieure à celle enregistrée sous atmosphère réductrice. En effet, même si la déshydratation maximale est enregistrée à la même température que précédemment, soit à environ 400 °C, une perte de masse additionnelle d'environ 3 % est enregistrée au-delà de cette température. Cette perte de masse peut être corrélée à l'élimination totale sous air de la teneur résiduelle de carbone présente dans l'échantillon et mise en évidence lors des observations MET [40]. Toutefois, ce phénomène ne correspondant qu'à une très faible perte de masse, il intervient probablement en même temps que la déshydratation du précurseur. Dans ces conditions de traitement thermique, l'oxydation de l'UO₂ intervient en même temps que la déshydratation et conduit probablement à l'obtention de U₃O₈.

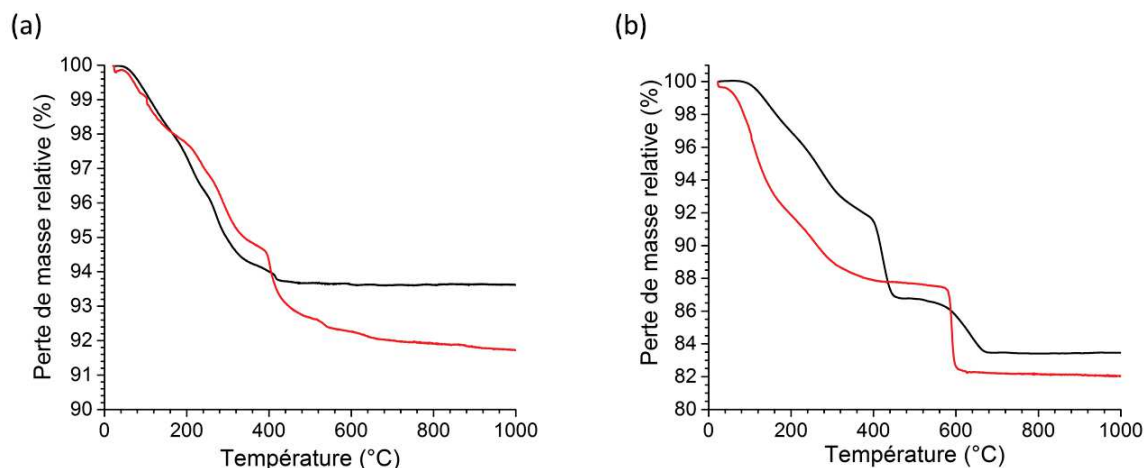


Figure 37 : Analyses thermogravimétriques enregistrées durant la décomposition thermique des précurseurs à base (a) d'U(IV) et (b) d'U(VI) sous Ar / H₂ (noir) ou sous air (rouge).

Dans le cas des composés à base d'U(VI), les courbes obtenues lors de l'analyse thermogravimétrique sont plus complexes que celles obtenues pour les composés à base d'U(IV). En effet, lors de la calcination sous atmosphère réductrice, plusieurs étapes conduisent à l'obtention de l'oxyde d'uranium anhydre, comme rapporté dans la littérature pour la déshydratation et la décomposition de la métaschoepite [41,42]. La première étape, enregistrée pour des températures inférieures à 400°C, correspond à une perte de masse d'environ 8 % et peut être attribuée à la déshydratation successive de la métaschoepite en schoepite puis en schoepite anhydre. La seconde, enregistrée entre 400°C et 450°C correspond à la réduction d'UO₃.H₂O en U₃O₈ avec une perte de masse additionnelle d'environ 5 % sur la masse initiale. La réduction totale de l'U₃O₈ en UO₂ se produit enfin progressivement entre 550°C et 650°C. La conversion thermique du même composé sous une atmosphère oxydante conduit à l'enregistrement d'une perte de masse relative plus élevée. Comme dans le cas précédent, cette augmentation de la perte de masse par rapport à celle enregistrée sous Ar / H₂ peut être attribuée à une élimination plus efficace sous atmosphère oxydante du carbone résiduel contenu dans les microsphères synthétisées. La perte de masse progressive enregistrée entre 100°C et 500°C correspond probablement à la déshydratation du précurseur et à l'oxydation de l'uranium (IV) en uranium (VI), qui conduit à la formation d'UO₃. Cette étape est suivie d'une perte de masse additionnelle d'environ 4 % enregistrée autour de 600 °C et qui peut être attribuée à la formation d'U₃O₈ (Figure 37-b).

La nature des oxydes obtenus après calcination des différents précurseurs à 1000°C pendant 1h, dans des conditions réductrices et oxydantes, a ensuite été déterminée par diffraction des rayons X (Figure 38). Comme cela a été mis en évidence par analyse thermogravimétrique, la modification des conditions opératoires, et en particulier de l'atmosphère de calcination, a permis de contrôler le rapport O / M de l'oxyde final.

Quel que soit le précurseur considéré, une calcination sous atmosphère réductrice conduit à l'obtention d'UO₂ anhydre. En effet, les diffractogrammes de rayons X des oxydes obtenus dans ces conditions de traitement thermique montrent les pics caractéristiques de la structure

Chapitre II : Synthèse et caractérisation de poudres d'oxydes de lanthanide et d'actinides de morphologie contrôlée

de type fluorine du dioxyde d'uranium [28]. De plus, l'affinement Rietveld de ces diffractogrammes conduit à des valeurs de volume de maille légèrement supérieures à celles disponibles dans la littérature, soit environ $163 \text{ \AA}^3$ pour notre étude et $161 \text{ \AA}^3$ dans la littérature pour UO_2 stœchiométrique [43] (Tableau 1). Cette différence peut s'expliquer par la présence de carbone résiduel, qui n'est pas éliminé lors de la calcination sous $\text{Ar}/2\% \text{ H}_2$, et présent dans la structure de type fluorine de l' UO_2 probablement sous la forme de défauts interstitiels [44].

Tableau 3 : Paramètres de maille des phases oxydes obtenues après traitement thermique des précurseurs d'oxyde d'uranium à 1000°C .

Atm.		Composés	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
U(IV)	air	U_3O_8	4,1463(1)	11,9476(3)	6,7207(2)	332,94(2)
	Ar/H_2	UO_2	5,4695(1)	---	---	163,62(1)
U(VI)	air	U_3O_8	4,1454(1)	11,9378(3)	6,7210(2)	332,60(1)
	Ar/H_2	UO_2	5,4671(1)	---	---	163,40(1)

D'autre part, la calcination des précurseurs sous air conduit systématiquement à l'obtention d'un oxyde U_3O_8 de structure orthorhombique [45]. Les paramètres de maille déterminés par affinement Rietveld sont, par ailleurs, en bon accord avec ceux précédemment rapportés dans la littérature ($a = 4,148 \text{ \AA}$, $b = 11,966 \text{ \AA}$ et $c = 6,717 \text{ \AA}$) [46]. Ces résultats excluent donc la présence d'une grande quantité d'impuretés, et notamment de carbone, dans la structure de ces composés. Ce dernier est très certainement entièrement oxydé lors du traitement thermique réalisé sous air à 1000°C .

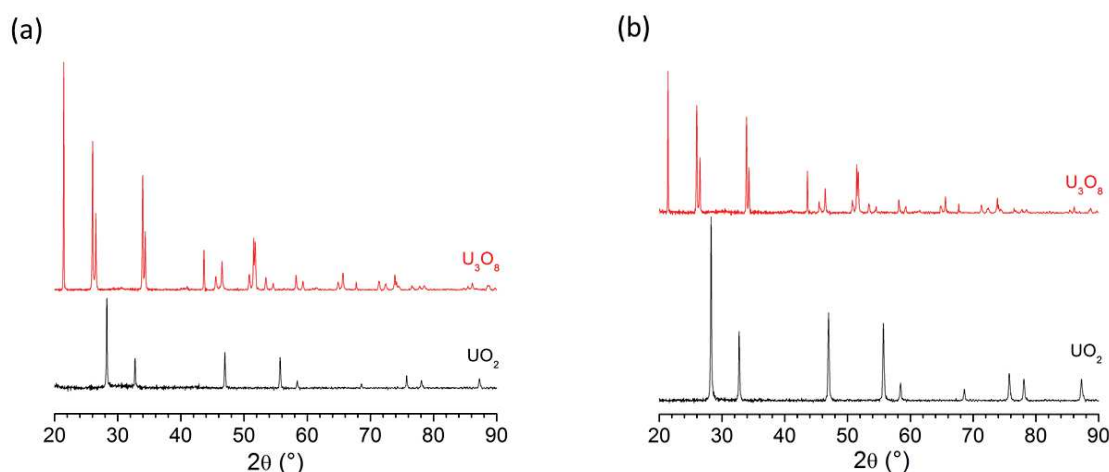


Figure 38 : Diffractogrammes de rayons X des poudres d'oxyde d'uranium obtenues après calcination de précurseurs à base (a) d'U(IV) et (b) d'U(VI) sous Ar/H_2 (noir) et sous air (rouge).

Des observations MEBE ont enfin été réalisées afin de caractériser la morphologie des poudres après calcination dans les deux atmosphères considérées. Quel que soit le composé de départ, la calcination sous air conduit à une importante modification de la morphologie des poudres (Figure 39). En effet, après calcination à 1000 °C pendant 1h, les images MEBE enregistrées mettent en évidence la formation des ponts entre les grains au cours du traitement thermique. Cette différence de morphologie entre les poudres de départ et celles obtenues après calcination sous air est à relier à la valeur du rapport O / M de l'oxyde formé (U_3O_8), qui est généralement associée à une accélération de la croissance granulaire et des cinétiques de frittage [47]. En effet, la diffusion de l'uranium dans U_3O_8 est beaucoup plus rapide que dans UO_2 , les valeurs de coefficient de diffusion D dans ce cas étant proches de celles déterminées pour $UO_{2,2}$ [48,49]. Les valeurs de coefficient de diffusion peuvent ainsi être trois fois plus élevées pour $UO_{2,2}$ que pour UO_2 lorsque l'on compare les valeurs obtenues à 1500 °C [50].

Pour obtenir des poudres d'oxyde de morphologie sphérique sous air, une température de calcination plus faible permettant de diminuer les cinétiques de diffusion doit être utilisée. Pour cela, des traitements thermiques supplémentaires ont été effectués à 700°C, ce qui a permis d'observer une conversion pseudomorphique des précurseurs en U_3O_8 . Dans le cas des composés à base d'U(VI), cette conversion thermique conduit à une faible diminution de la taille des microsphères de départ, qui passe de 250 nm à 220 nm de diamètre. En revanche, pour les composés à base d'U(IV), la diminution de la taille des microsphères est plus importante, passant de 120 nm à 70 nm de diamètre. Elle peut être, entre autres, attribuée aux réactions redox qui conduisent à l'oxydation des microsphères d' UO_2 en U_3O_8 (Figure 39).

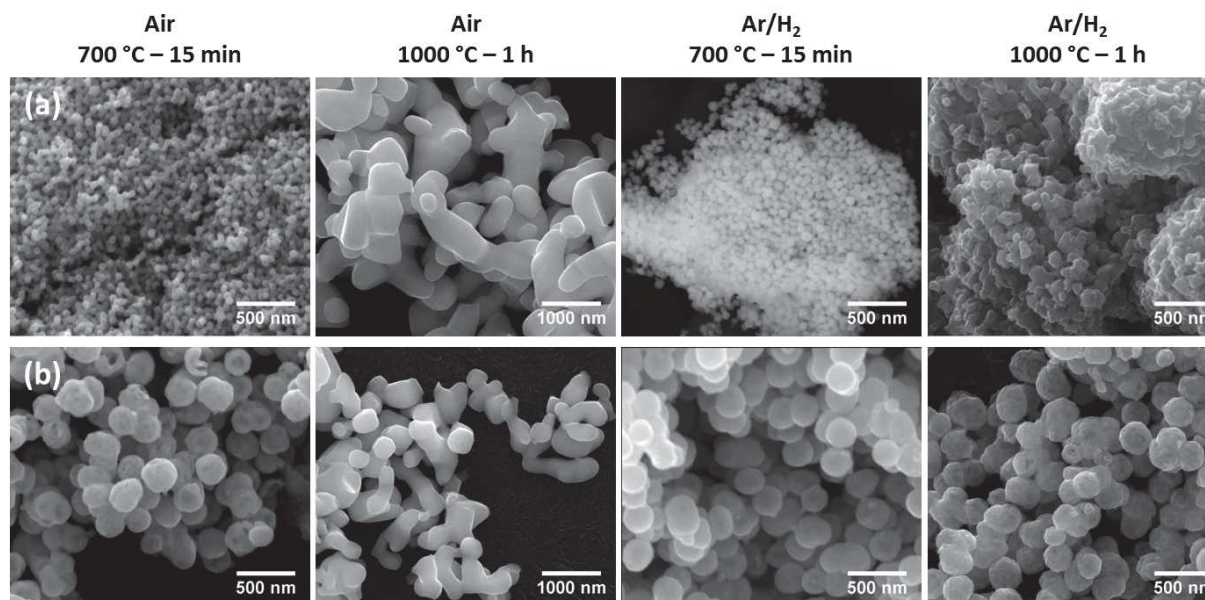


Figure 39 : Images MEBE de microsphères d'oxyde d'uranium obtenues après calcination de précurseurs dans différentes conditions de traitement thermique (a) précurseurs d'oxyde d'uranium (IV) et (b) précurseurs d'oxyde d'uranium (VI).

Les poudres calcinées sous atmosphère réductrice présentent un comportement différent de celui observé lors de la calcination sous air, pour une même température de traitement thermique. Les précurseurs à base d'U(VI) conservent une morphologie sphérique et une taille

identique après calcination et réduction en UO_2 . En revanche, les échantillons à base d' U(IV) coalescent au cours du traitement thermique pour former des amas. Cette tendance peut être associée à la taille de grains, plus petite que celle obtenue pour les composés à base d' U(VI) , qui confère à la poudre une forte réactivité et de ce fait une bonne capacité au frittage. Comme précédemment, une température de calcination plus faible a permis d'obtenir des grains de morphologie sphérique après conversion thermique de ces poudres (Figure 39).

2.2.4. Protocole de synthèse alternatif

Afin d'obtenir des sphères d'oxyde d'uranium de taille supérieure à celles préparées précédemment, et donc plus adaptées à des observations *in situ* par MEBE-HT, le protocole de synthèse développé par Yang *et al.* [51] permettant de synthétiser des microsphères de CeO_2 d'environ $1,5 \mu\text{m}$ de diamètre, a été utilisé et adapté à la préparation d' UO_2 . Ce protocole a permis à ces auteurs de synthétiser des microsphères de tailles différentes en faisant varier d'une part la quantité d'acide aspartique ($0 - 7,72 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$), utilisé comme agent précipitant, et d'autre part, la durée de traitement hydrothermal ($5 - 24 \text{ h}$) lors de la synthèse. Lors de cette synthèse, $1,9 \cdot 10^{-3} \text{ mole}$ de chlorure d'uranium est ajoutée à $5,15 \cdot 10^{-3} \text{ mole}$ d'acide aspartique (soit $\text{U} / \text{Asp.} = 1 / 3$) puis dissoute dans 20 ml d'eau distillée. La solution obtenue est ensuite transférée dans une bombe hydrothermale avant d'être chauffée dans une étuve à 160°C pendant 30 h . Le précipité noir obtenu est récupéré par centrifugation, lavé deux fois avec de l'eau distillée et deux fois avec de l'éthanol, puis séché dans une étuve à 60°C . Les observations MEBE de ces poudres mettent en évidence la formation de microsphères d'environ $500 \pm 120 \text{ nm}$ de diamètre (Figure 40-a).

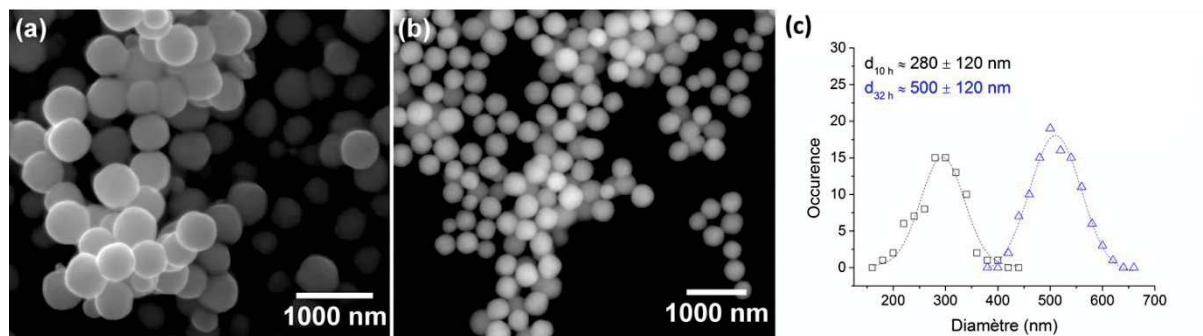


Figure 40 : Images MEBE de précurseurs d'oxyde d'uranium obtenus pour différentes quantités d'acide aspartique (a) rapport molaire $\text{U} / \text{Asp.} = 1 / 3$; (b) rapport molaire $\text{U} / \text{Asp.} = 1 / 4,5$ et (c) répartition du diamètre moyen des grains pour chaque condition de synthèse.

Une étude multiparamétrique a ensuite été réalisée afin de maîtriser la morphologie et la taille des grains synthétisés. En particulier, la concentration en acide aspartique s'est avérée être déterminante pour contrôler la taille des microsphères. Par exemple, un rapport molaire $\text{U} / \text{Asp.} = 1 / 4,5$ permet de limiter la taille des sphères synthétisées autour de 300 nm de diamètre (Figure 40-b).

La caractérisation par diffraction des rayons X de ces poudres a, en outre, permis d'identifier leur structure cristalline. Comme dans le cas des composés à base d' U(IV) obtenus par

précipitation par ajout d'urée, les diffractogrammes de RX enregistrés pour ces nouveaux composés présentent les pics caractéristiques de la structure de type fluorine de l'oxyde d'uranium UO_2 , et ce quelles que soient les conditions de synthèse. Le composé synthétisé dans les deux cas est ainsi probablement un oxyde d'uranium hydraté de formule $\text{UO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Figure 41).

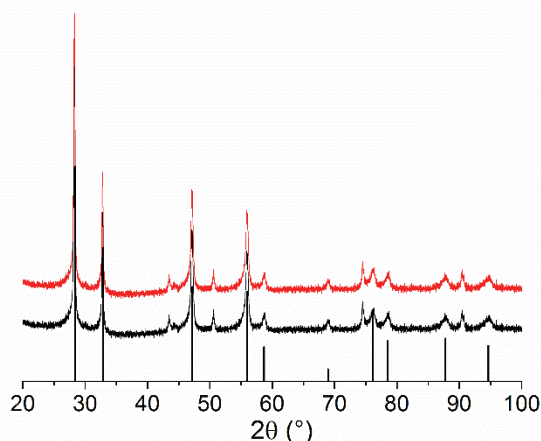


Figure 41 : Diffractogrammes de RX des précurseurs d'oxyde d'uranium de morphologie sphérique préparés avec un rapport molaire U / Asp. = 1 / 4,5 (noir) et rapport molaire U / Asp. = 1 / 3 (rouge).

L'oxyde d'uranium anhydre a ensuite pu être obtenu par conversion thermique du précurseur synthétisé. Pour cela, une analyse thermogravimétrique permettant de déterminer les conditions de conversion thermique, a été réalisée sous atmosphère réductrice (Ar / H_2) afin d'éviter l'oxydation de l' U(IV) en U(VI) . La courbe ATG enregistrée permet de mettre en évidence deux étapes lors de la conversion thermique de ce précurseur. La première qui intervient autour de 100°C , correspond à une perte de masse d'environ 5 % et est attribuée à la perte d'une molécule d'eau. La seconde perte de masse, qui se termine aux alentours de 800°C , est d'environ 12 % et peut être attribuée à la perte de 2 molécules d'eau supplémentaires (Figure 42). La composition initiale du composé préparé par cette voie de synthèse peut donc être estimée comme étant $\text{UO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

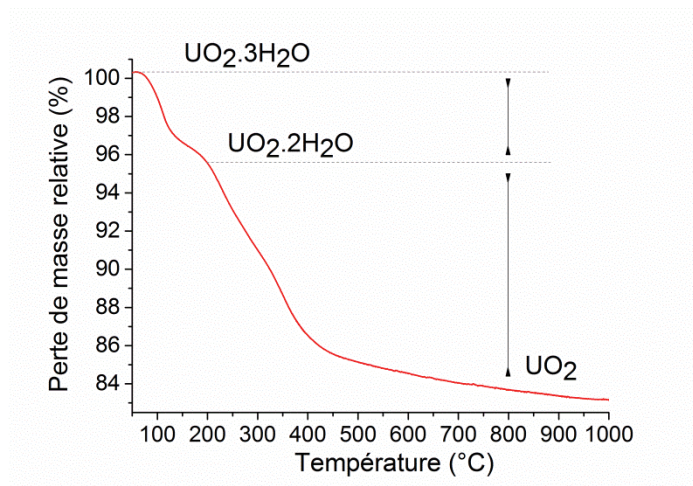


Figure 42 : Courbe ATG enregistrée lors du traitement thermique de précurseurs d'oxyde d'uranium $\text{UO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [51].

Les observations MEBE des poudres obtenues après calcination à différentes températures ont enfin permis de mettre en évidence que la conversion thermique est pseudomorphe. En effet, pour les poudres calcinées dans les conditions déterminées par ATG, environ 800°C pendant 1 h, la morphologie sphérique est bien conservée et la taille des grains diminue d'environ 7 % après déshydratation du précurseur. L'augmentation de la température de calcination jusqu'à 1200°C ne conduit en revanche pas à une modification de la morphologie des grains ou à des phénomènes de coalescence importants, comme dans le cas des microsphères d' $\text{UO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ d'environ 100 nm de diamètre calcinées à 1000 °C sous Ar/H_2 (Figure 43). Ces observations montrent donc que lors de l'étude du stade initial du frittage de ces microsphères, les températures à utiliser pour observer la formation des ponts entre les grains devront probablement être au moins égales à 1200 °C.

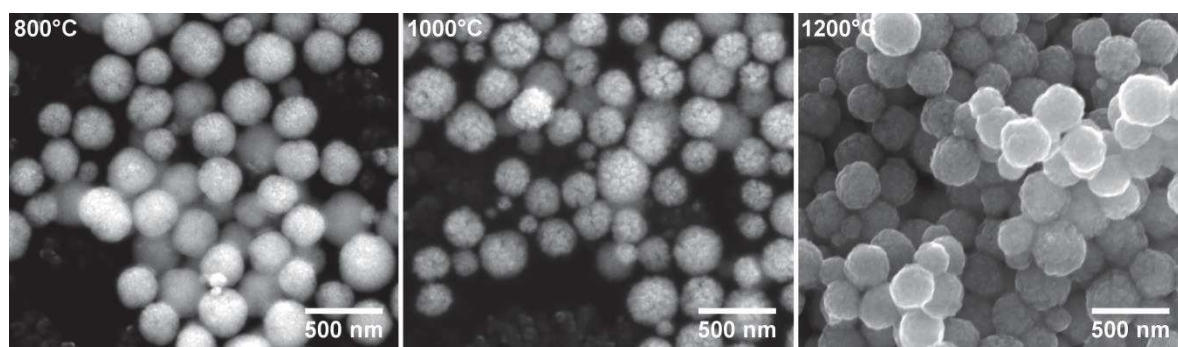


Figure 43 : Images MEBE de poudres d'oxyde d'uranium préparées après adaptation du protocole décrit par Yang *et al.* [51] pour CeO_2 , obtenues après calcination à 800, 1000 et 1200°C.

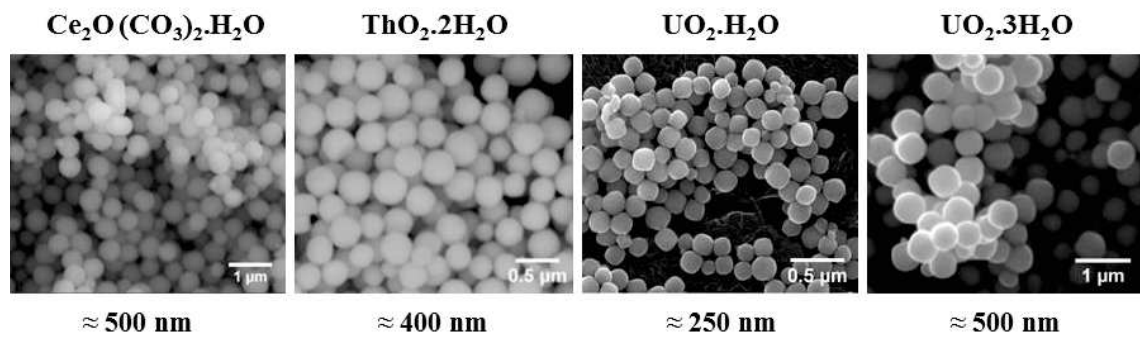
Au cours de cette étude, différentes voies de synthèse ont permis d'obtenir des poudres d'oxyde de lanthanide et d'actinides avec des grains de morphologie sphérique, en utilisant dans certains cas un agent tensio-actif qui facilite la mise en forme sphérique ou en contrôlant précisément les conditions de synthèse (temps de murissement, température ...). Par exemple, lors de la synthèse des microsphères d' UO_2 , l'utilisation du polyéthylène glycol (PEG) comme agent tensio-actif a permis d'obtenir des objets de morphologies et de tailles différentes en faisant varier les conditions de synthèse. En effet, la modification de la nature de la solution de départ (apport d' U(IV) ou d' U(VI)) et de la température a permis de faire varier la taille des grains entre 20 nm et 250 nm de diamètre. Sur la base d'un même protocole, il a donc été possible de synthétiser des objets de tailles diverses [29].

De plus, les précurseurs d'oxyde de lanthanide (Ce) et d'actinides (U et Th) synthétisés conservent leur morphologie de départ après conversion thermique [15,16]. Cela permet donc d'obtenir les oxydes correspondants avec la morphologie désirée, condition nécessaire à la réalisation de l'étude du stade initial du frittage en utilisant des systèmes similaires à ceux utilisés dans les modèles numériques (système à deux grains sphériques en contact) et des techniques d'imagerie par MEB.

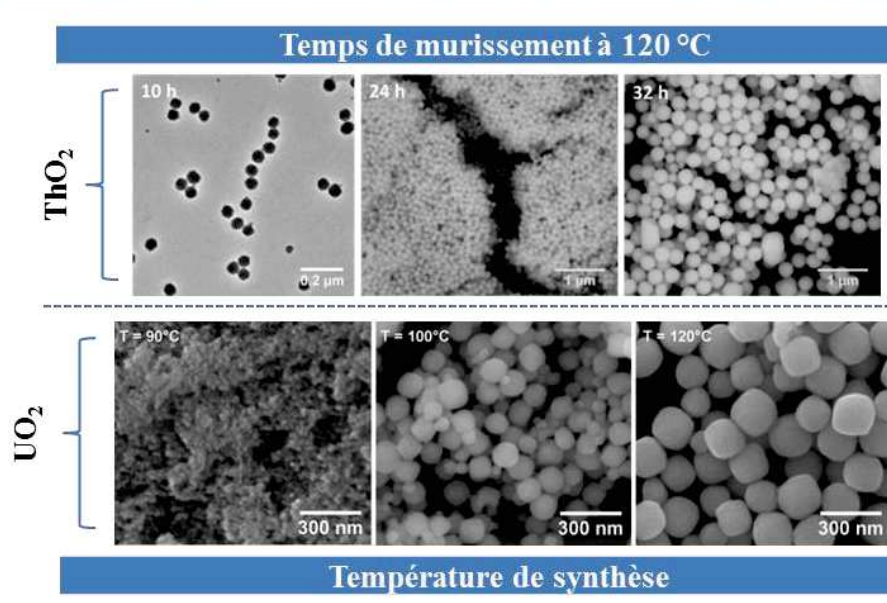
En effet, pour tous les composés synthétisés, les tailles des sphères obtenues sont adaptées à l'étude *in situ* de la première étape du frittage par MEBE ou par MET haute température, qui sont les techniques d'imagerie pouvant être envisagées lors de cette étude. Pour réaliser des observations *in situ*, la cinétique de modification des systèmes étudiés doit être adaptée au temps d'acquisition et d'enregistrement des images. Compte tenu de la résolution et des vitesses d'acquisitions des images avec ces microscopes, l'utilisation de sphères de tailles inférieures à 100 nm seront adaptées à des suivis *in situ* par MET-HT tandis que celles de tailles supérieures à 200 nm pourront être utilisées lors d'observations MEBE-HT avec des cinétiques de frittage qui conviennent aux spécificités de chacun de ces appareils [17,52].

L'ensemble des synthèses décrites dans ce chapitre, qui ont été adaptées de travaux antérieurs ou développées spécifiquement lors de ce travail, ont ainsi permis d'obtenir pour les différents oxydes d'intérêts (CeO_2 , ThO_2 et UO_2), des sphères de tailles adaptées à l'étude de leur comportement lors du stade initial du frittage.

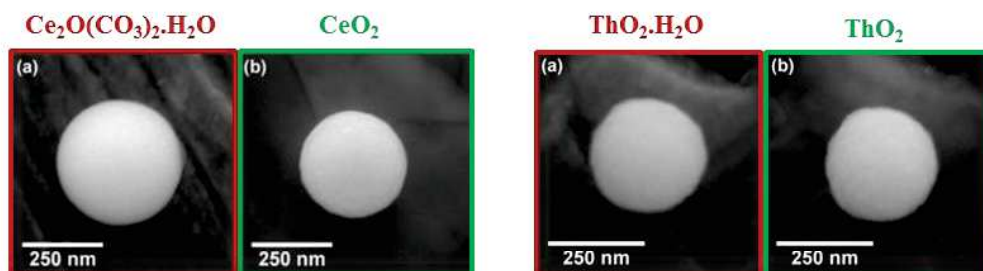
Synthèse des précurseurs d'oxydes de Ln et d'An



Contrôle de la morphologie des grains: étude multiparamétrique



Conversion thermique des précurseurs



- Conversion pseudomorphique de tous les précurseurs
- Diminution du diamètre des microsphères plus important pour les précurseurs oxocarbonates (environ 15 % du diamètre initial)

Obtention d'oxydes ayant différentes propriétés microstructurales

Références

- 1 Y. Lu, Y. Yin and Y. Xia, Three-Dimensional Photonic Crystals with Non-spherical Colloids as Building Blocks, *Advanced Materials*, **13**, 415–420 (2001).
- 2 D. Hudry, J.C. Griveau, C. Apostolidis, O. Walter, E. Colineau, G. Rasmussen, D. Wang, V. S. K. Chakravadhala, E. Courtois, C. Kübel and D. Meyer, Thorium/uranium mixed oxide nanocrystals: Synthesis, structural characterization and magnetic properties, *Nano Research*, **7**, 119–131 (2014).
- 3 Z. Guo, F. Jian and F. Du, A simple method to controlled synthesis of CeO₂ hollow microspheres, *Scripta Materialia*, **61**, 48–51 (2009).
- 4 A. S. Karakoti, N. A. Monteiro-Riviere, R. Aggarwal, J. P. Davis, R. J. Narayan, W. T. Self, J. McGinnis and S. Seal, Nanoceria as antioxidant: Synthesis and biomedical applications, *Journal of the Minerals, Metals, and Materials Society*, **60**, 33–37 (2008).
- 5 J. F. Chen, H. M. Ding, J. X. Wang and L. Shao, Preparation and characterization of porous hollow silica nanoparticles for drug delivery application, *Biomaterials*, **25**, 723–727 (2004).
- 6 H. Daniels, S. Neumeier, A. A. Bukaemskiy, G. Modolo and D. Bosbach, Fabrication of oxidic uranium-neodymium microspheres by internal gelation, *Progress in Nuclear Energy*, **57**, 106–110 (2012).
- 7 Z. Shen, J. Liu, F. Hu, S. Liu, N. Cao, Y. Sui, Q. Zeng and Y. Shen, Nanoceria as antioxidant: Bottom-up synthesis of cerium–citric acid coordination polymers hollow microspheres with tunable shell thickness and their corresponding porous CeO₂ hollow spheres for Pt-based electrocatalysts, *CrystEngComm*, **16**, 3387–3394 (2014).
- 8 J. Li, G. Lu, H. Li, Y. Wang, Y. Guo and Y. Guo, Facile synthesis of 3D flowerlike CeO₂ microspheres under mild condition with high catalytic performance for CO oxidation, *Journal of Colloid and Interface Science*, **360**, 93–99 (2011).
- 9 D. Hudry, C. Apostolidis, O. Walter, T. Gouder, E. Courtois, C. Kubel and D. Meyer, Controlled Synthesis of Thorium and Uranium Oxide Nanocrystals, *Chemistry—A European Journal*, **19**, 5297–5305 (2013).
- 10 V. N. Vaidya, Status of sol–gel process for nuclear fuels, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **46**, 369–381 (2008).
- 11 A. S. Karakoti, N. A. Monteiro-Riviere, R. Aggarwal, J. P. Davis, R. J. Narayan, W. T. Self, J. McGinnis and S. Seal, Nanoceria as antioxidant: Synthesis and biomedical applications, *Journal of the Minerals, metals, and Materials Society*, **60**, 33–37 (2008).
- 12 J. F. Chen, H. M. Ding, J. X. Wang and L. Shao, Preparation and characterization of porous hollow silica nanoparticles for drug delivery application, *Biomaterials*, **25**, 723–727 (2004).
- 13 A. S. Karakoti, N. A. Monteiro-Riviere, R. Aggarwal, J. P. Davis, R. J. Narayan, W. T. Self, J. McGinnis and S. Seal, Nanoceria as antioxidant: Synthesis and biomedical applications, *Jom*, **60**, 33–37 (2008).
- 14 J. F. Chen, H. M. Ding, J. X. Wang and L. Shao, Preparation and characterization of porous hollow silica nanoparticles for drug delivery application, *Biomaterials*, **25**, 723–727 (2004).
- 15 S. Wang, F. Gu, C. Li and H. Gao, Shape-controlled of CeOHCO₃ and CeO₂ microstructures, *Journal of Crystal Growth*, **307**, 386–394 (2007).
- 16 Y. Minamide, S. Yin and T. Sato, Synthesis of monodispersed rod-like and spherical CeO₂ particles by mild solution process, *Materials Science and Engineering*, **1**, 012003 (2009).

- 17 R. Podor, J. Ravaux and H. P. Brau, In Situ Experiments in the Scanning Electron Microscope Chamber-Scanning Electron Microscopy, *Viacheslav Kazmiruk Eds*, ISBN: 978-953-51-0092-8, InTech, doi: **10.5772/36433**, 31–51 (2012).
- 18 N. C. Kothari, The effect of particle size on sintering kinetics in alumina powder, *Journal of Nuclear Materials*, **17**, 43–53 (1965).
- 19 E. Lucchini and C. Schmid, X-ray characterization of cerium monoxocarbonate, *Journal of Materials Science Letters*, **7**, 523–524 (1988).
- 20 K. Nagashim, H. Wakita, A. Mochizuk, Synthesis of crystalline rare-earth carbonates, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **46**, 152–156 (1973).
- 21 Y. Ikuma, H. Oosawa, E. Shimada and M. Kamiya, Effect of microwave radiation on the formation of $\text{Ce}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in aqueous solution, *Solid State Ionics*, **151**, 347–352 (2002).
- 22 Y. Ikuma, T. Shigemura, T. Hirose, Temperature profile of anatase– TiO_2 powder compact during microwave heating, *Journal of the American Ceramic Society*, **79**, 2533–2538 (1996).
- 23 K. Foger, M. Hoang and T.W. Turney, Formation and thermal decomposition of rare-earth carbonates, *Journal of Materials Science*, **27**, 77–82 (1992).
- 24 L. Guo, H. Arafune and N. Teramae, Synthesis of mesoporous metal oxide by the thermal decomposition of oxalate precursor, *Langmuir*, **29**, 4404–4412 (2013).
- 25 W. Liu, L. Feng, C. Zhang, H. Yang, J. Guo, X. Liu and Y. Yang, A facile hydrothermal synthesis of 3D flowerlike CeO_2 via a cerium oxalate precursor, *Journal of Materials Chemistry A*, **1**, 6942–6948 (2013).
- 26 L. Wang, R. Zhao, X. W. Wang, L. Mei, L. Y. Yuan, S. A. Wang, Z. F. Chaia and W. Q. Shi, Size-tunable synthesis of monodisperse thorium dioxide nanoparticles and their performance on the adsorption of dye molecules, *CrystEngComm*, **16**, 10469–10475 (2014).
- 27 O. Yildiz, Characterization of nanocrystalline $(\text{Th}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{O}_y$ powders synthesized by co-precipitation process, *Journal of Nuclear Materials*, **366**, 266–271 (2007).
- 28 J. Martinez, N. Clavier, A. Mesbah, F. Audubert, X.F. Le Goff, N. Vigier, N. Dacheux, An original precipitation route toward the preparation and the sintering of highly reactive uranium cerium dioxide powders, *Journal of Nuclear Materials*, **462**, 173–181 (2015).
- 29 G.I. Nkou Bouala, N. Clavier, R. Podor, J. Cambedouzou, A. Mesbah, H.P. Brau, J. Lechelle and N. Dacheux, Preparation and characterisation of uranium oxides with spherical shape and hierarchical structure, *CrystEngComm*, **16**, 6944–6954 (2014).
- 30 N. Dacheux, N. Clavier and J. Ritt, Behavior of thorium–uranium (IV) phosphate–diphosphate sintered samples during leaching tests. Part I–Kinetic study, *Journal of Nuclear Materials*, **349**, 291–303 (2006).
- 31 M. T. Hutchings, High-temperature studies of UO_2 and ThO_2 using neutron scattering techniques, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*, **83**, 1083–1103 (1987).
- 32 Y. H. Wang, M. Frutschi, E. Suvorova, V. Phrommavanh, M. Descostes, A. A. A. Osman, G. Geipel and R. Bernier-Latmani, Mobile uranium (IV)-bearing colloids in a mining-impacted wetland, *Nature Communications*, **4**, (2013).
- 33 H. M. Wu, Y. G. Yang and Y. C. Cao, Synthesis of colloidal uranium-dioxide nanocrystals, *Journal of the American Chemical Society*, **128**, 16522–16523 (2006).
- 34 G. N. Nikovskaya, Z. R. Ul'berg and N. P. Strizhak, Colloidal regularities of the interaction between uranium (VI) and the cells of metal-resistant *Bacillus cereus* AUMC 4368 bacterial culture, *Colloid Journal*, **64**, 172–177 (2002).

- 35** R. J. Finch, M. A. Cooper, F. C. Hawthorne and R. C. Ewing, *The Canadian Mineralogist*, **34**, 1071–1088 (1996).
- 36** R. J. Finch, F. C. Hawthorne and R. C. Ewing, The crystal structure of schoepite, $[(\text{UO}_2)_8\text{O}_2(\text{OH})_{12}](\text{H}_2\text{O})_{12}$, *The Canadian Mineralogist*, **36**, 831–845 (1998).
- 37** L. E. Depero and M. L. Curri, Inorganic self-assembly, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **8**, 103–109 (2004).
- 38** C. Boissiere, D. Grosso, H. Amenitsch, A. Gibaud, G. Coupe, N. Baccile and C. Sanchez, First in-situ SAXS studies of the mesostructuration of spherical silica and titania particles during spray-drying process, *Chemical Communications*, **22**, 2798–2799 (2003).
- 39** J. S. Pedersen, Analysis of small-angle scattering data from colloids and polymer solutions: modeling and least-squares fitting, *Advances in colloid and interface science*, **70**, 171–210 (1997).
- 40** L. De Almeida, S. Grandjean, N. Vigier and F. Patisson, Insights into the thermal decomposition of lanthanide (III) and actinide (III) oxalates—from neodymium and cerium to plutonium, *European Journal of Inorganic Chemistry*, **31**, 4986–4999 (2012).
- 41** R. J. Finch, F. C. Hawthorne and R. C. Ewing, Structural relations among schoepite, metaschoepite and "dehydrated schoepite", *Canadian Mineralogist*, **36**, 831–846 (1998).
- 42** A. G. Sowder, S. B. Clark and R. A. Fjeld, The transformation of uranyl oxide hydrates: the effect of dehydration on synthetic metaschoepite and its alteration to becquerelite, *Environmental science and technology*, **33**, 3552–3557 (1999).
- 43** B. Wasserstein, Cube-edges of uraninites as a criterion of age, *Nature*, **168**, 380–380 (1951).
- 44** S. Hubert, J. Purans, G. Heisbourg, P. Moisy and N. Dacheux, Local Structure of Actinide Dioxide Solid Solutions $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_2$ and $\text{Th}_{1-x}\text{Pu}_x\text{O}_2$, *Inorganic chemistry*, **45**, 3887–3894 (2006).
- 45** R. Herak, The crystal structure of the high temperature modification of U_3O_8 , *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, **25**, 2505–2508 (1969).
- 46** B. O. Loopstra, Neutron diffraction investigation of U_3O_8 , *Acta Crystallographica*, **17**, 651–654 (1964).
- 47** D. G. Leme and H. Matzke, The diffusion of uranium in U_3O_8 , *Journal of Nuclear Materials*, **115**, 350–353 (1983).
- 48** H. Matzke, On uranium self-diffusion in UO_2 and UO_{2+x} , *Journal of Nuclear Materials*, **30**, 26–35 (1969).
- 49** L. Claparede, N. Clavier, N. Dacheux, A. Mesbah, J. Martinez, S. Szenknect and P. Moisy, *Inorganic Chemistry*, **50**, 11702–11714 (2011).
- 50** J. Martinez, N. Clavier, T. Ducasse, A. Mesbah, F. Audubert, B. Corso, N. Vigier, N. Dacheux, From uranium (IV) oxalate to sintered UO_2 : Consequences of the powders' thermal history on the microstructure, *Journal of the European Ceramic Society*, **35**, 4535–4546 (2015).
- 51** Z. Yang, L. Liu, H. Liang, H. Yang and Y. Yang, One-pot hydrothermal synthesis of CeO_2 hollow microspheres, *Journal of Crystal Growth*, **312**, 426–430 (2010).
- 52** M. A. Asoro, D. Kovar and P. J. Ferreira, Effect of surface carbon coating on sintering of silver nanoparticles: in situ TEM observations, *Chemical Communications*, **50**, 4835–4838 (2014).

Chapitre III :

Méthodes expérimentales

Parallèlement à la synthèse des microsphères de CeO_2 , ThO_2 et UO_2 , des modes opératoires spécifiques, permettant de réaliser les premières observations du stade initial du frittage de ces matériaux, ont été développés. Pour cela, un microscope électronique à balayage environnemental a été utilisé comme principal outil d'investigation permettant de suivre l'évolution de ces matériaux au cours d'un traitement thermique [1]. Lors de la description par simulation numérique de cette étape du frittage, un système constitué de deux grains sphériques supposés monocristallins en contact est utilisé comme modèle [2,3]. Pour mener à bien une étude expérimentale, il est donc nécessaire d'obtenir au préalable les configurations géométriques similaires à celles modélisées en utilisant les microsphères synthétisées précédemment. Une procédure de préparation des échantillons a été mise en place afin d'obtenir les systèmes d'intérêt pour le suivi du stade initial du frittage. Des protocoles expérimentaux permettant d'observer de manière continue l'évolution de ces échantillons au cours du frittage en utilisant un MEBE ont ensuite été développés.

Outre l'observation directe de la première étape du frittage, l'un des principaux objectifs de ce travail est de déterminer des données expérimentales spécifiques permettant de décrire la cinétique de frittage puis de comprendre les phénomènes ayant lieu au cours de ce stade du frittage. Des procédures semi-automatisées de traitement d'images ont ainsi été développées à partir du logiciel de traitement d'images Fiji et d'un logiciel spécifiquement développé pour l'exploitation de ces images (ImageJu).

Les moyens expérimentaux mis en place pour mener à bien le suivi du premier stade du frittage et pour obtenir des données quantitatives inédites seront décrits dans ce chapitre. Dans un premier temps, la procédure de préparation des échantillons sera détaillée pour les différents matériaux étudiés, puis les protocoles de suivi *in situ* et *ex situ* du frittage par MEBE seront décrits. Enfin, les procédures de traitement d'images et les méthodes de détermination des erreurs relatives associées aux valeurs déterminées seront présentées.

1. Préparation des échantillons

L'étude expérimentale du stade initial du frittage, nécessite de réaliser une préparation spécifique des poudres micrométriques dont la synthèse a été rapportée dans le chapitre précédent. En effet, lors de la description numérique du stade initial du frittage, les systèmes considérés sont constitués de deux ou trois grains sphériques en contact parfaitement isolés, ce qui constitue un système fermé pour lequel il n'y a pas de perte ni d'apport de matière extérieur [33]. Pour obtenir un assemblage de grains proche de ces systèmes idéaux, les échantillons ont été préparés en utilisant la procédure suivante. Quel que soit le composé considéré (précurseurs de CeO_2 , ThO_2 ou UO_2), environ 5 mg des microsphères synthétisées ont dans un premier temps été dispersés dans un volume d'1 ml d'acétone. Le mélange obtenu est ensuite agité par ultrasons à 37 kHz pendant quelques minutes afin d'assurer une bonne dispersion des microsphères au sein de la solution. Le choix de l'acétone comme solvant réside dans le fait qu'il va d'une part être facile à éliminer avant le traitement thermique des échantillons et, d'autre part, permettre de conserver la morphologie sphérique des grains sans induire leur coalescence.

Après dispersion des grains, une goutte du mélange obtenu est déposée à la surface d'un support plan. Lors de l'étude du frittage, une mince feuille d'alliage platine-or (PtAu5, 5% massique d'or - Ogussa) d'environ 2 mm^2 (et d'épaisseur $150 \mu\text{m}$) est utilisée comme support. Ce support a été spécialement choisi car sa microstructure évolue très peu dans la gamme de température étudiée (entre 800°C et 1300°C). Il est en outre chimiquement stable et offre une très faible mouillabilité vis-à-vis des matériaux qui sont à son contact [4]. Le choix de ce matériau va ainsi permettre de minimiser les réactions entre le support et les grains dispersés à sa surface en limitant les effets potentiels de l'évolution microstructurale de l'alliage platine-or sur les modifications morphologiques du système étudié au cours du traitement thermique.

Les observations par MEBE des supports obtenus montrent que la préparation des échantillons permet d'aboutir systématiquement à une très bonne dispersion des grains à la surface du support utilisé, et conduit spontanément à différents systèmes de grains constitués de grains isolés ou d'assemblages de deux ou trois grains en contact (Figure 2). Cette méthode de préparation des échantillons a donc été utilisée pour la plupart des études menées dans le cadre de ce travail [5,6,7].

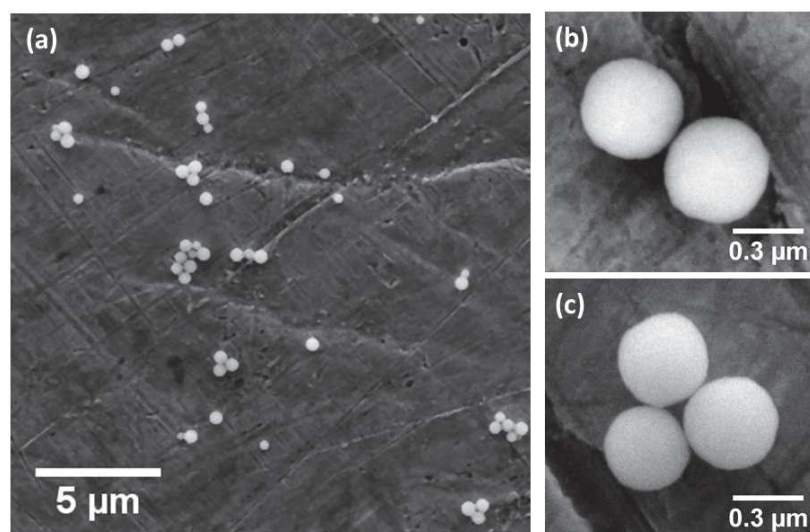


Figure 44 : Microsphères d'oxocarbonate de cérium dispersées à la surface d'un support en alliage platine-or : (a) Vue d'ensemble, (b) système de deux grains en contact et (c) système de trois grains en contact.

2. Etude du frittage par MEBE

L'observation de l'évolution des échantillons de CeO_2 , ThO_2 et UO_2 au cours du stade initial du frittage a été réalisée en utilisant un microscope électronique à balayage en mode environnemental. Ces observations ont été menées en développant différents protocoles expérimentaux permettant de visualiser les modifications intervenant au cours du traitement thermique des échantillons : un protocole dit *in situ* pour le suivi continu de l'évolution d'un système donné au cours du frittage, et deux protocoles dits *ex situ* permettant de suivre l'évolution de plusieurs systèmes au cours de la même expérience.

2.1. MEBE-HT *in situ*

Le microscope électronique à balayage utilisé lors des expérimentations *in situ* et *ex situ* réalisées dans le cadre de cette étude est un microscope environnemental (MEBE) de type Quanta 200 FEG fourni par la société FEI. Ce microscope permet, de la même manière qu'un microscope conventionnel, de travailler sous vide poussé, mais également sous vide dégradé et en mode environnemental en maintenant dans la chambre du microscope une pression élevée de gaz (air, H_2O , O_2 ...). Le travail en mode environnemental est possible grâce à la présence d'un système de vide différentiel positionné dans la lentille objectif qui permet de maintenir la source d'électrons et la colonne électronique sous vide poussé, tout en maintenant dans la chambre du microscope une pression élevée du gaz sélectionné. En mode environnemental, il est donc possible de travailler à des pressions pouvant atteindre jusqu'à 2400 Pa (sous vapeur d'eau) dans la chambre du MEBE [8].

La détection des électrons secondaires et électrons rétrodiffusés est réalisée en utilisant des détecteurs spécifiques en fonction du mode utilisé (vide ou mode environnemental). Lorsque la chambre du microscope est sous vide, deux types de détecteurs sont utilisés pour collecter les électrons émis par l'échantillon, le détecteur d'Everhart-Thornley pour les électrons secondaires et le détecteur solide BSED (Back Scattered Electron Detector), constitué d'un élément semi-conducteur, pour les électrons rétrodiffusés. En mode environnemental, le détecteur Everhart-Thornley ne peut pas être utilisé car il ne peut fonctionner que sous vide poussé. Aussi, l'utilisation d'un détecteur spécifique est nécessaire pour collecter les électrons secondaires provenant de la surface de l'échantillon. Le détecteur GSED (Gaseous Secondary Electron Detector) permet, grâce à un potentiel positif pouvant atteindre 500 V, d'attirer et d'accélérer les électrons secondaires émis par l'échantillon. Ces électrons disposent alors d'une énergie suffisante pour interagir avec les molécules du gaz présent dans la chambre du MEBE, ce qui conduit à leur ionisation et à la production d'électrons supplémentaires (électrons secondaires environnementaux). Ces électrons sont également accélérés et interagissent de la même manière avec les molécules de gaz. Cette réaction en cascade entre les électrons secondaires et les molécules du gaz permet d'amplifier le signal électronique de départ et d'enregistrer des images résolues et peu bruitées en mode environnemental (Figure 45-a).

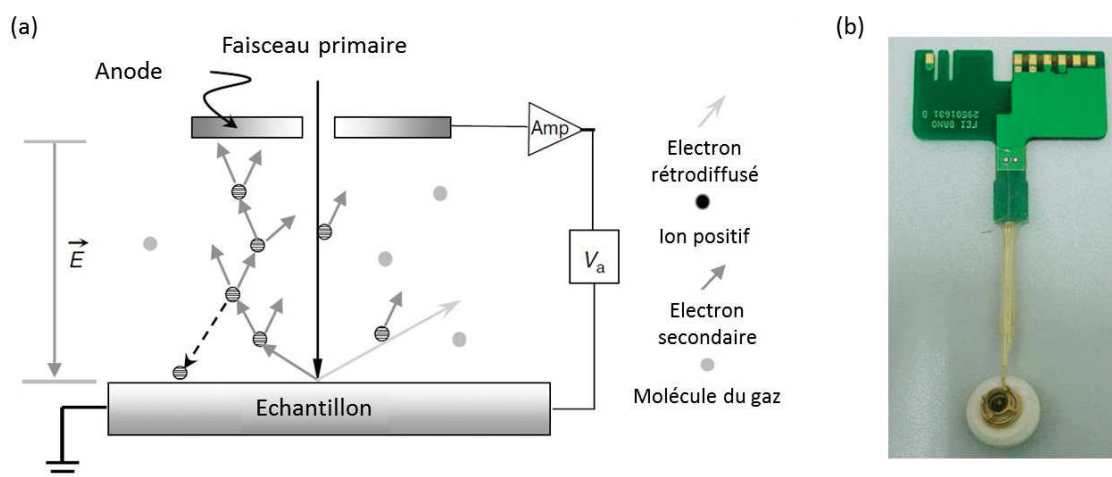


Figure 45 : (a) Schéma simplifié de l'amplification du signal électronique émis suite à une réaction en cascade entre les électrons secondaires et les molécules du gaz et (b) Détecteur utilisé pour la collecte des électrons secondaires à haute température.

Le développement de fours spécifiques pouvant être associés au MEBE permet de travailler à haute température (jusqu'à 1400 °C) directement dans la chambre du microscope. En mode environnemental, la gamme de pressions pouvant être utilisée pour enregistrer des images lors d'un traitement thermique est comprise entre 10 Pa et 750 Pa. Seuls les détecteurs permettant de collecter les électrons secondaires (Everhart-Thornley et GSED) peuvent être utilisés lorsque le MEBE est utilisé en mode haute température (Figure 45-b). En effet, les semi-conducteurs constituant le détecteur BSED étant sensible à la lumière et à la chaleur émise lors du traitement thermique, ce détecteur ne peut pas être utilisé dans ces conditions. A haute température, un seul mode d'imagerie permet donc d'observer l'évolution des échantillons.

Lors de cette étude, le suivi *in situ* du frittage a été réalisé en utilisant un four spécifique associé au microscope électronique à balayage environnemental qui permet de chauffer un échantillon directement dans la chambre du microscope tout en enregistrant des images [9]. L'association de ce four et du MEBE permet ainsi de réaliser des traitements thermiques jusqu'à 1400 °C, tout en contrôlant précisément la température directement au niveau de l'échantillon [10,11]. Ce contrôle est assuré par le biais d'un thermocouple placé dans le creuset du four (Figure 46), en contact direct avec l'échantillon. De cette manière, la température de frittage est contrôlée à $\pm 5^\circ\text{C}$ lors des expériences *in situ* [12].

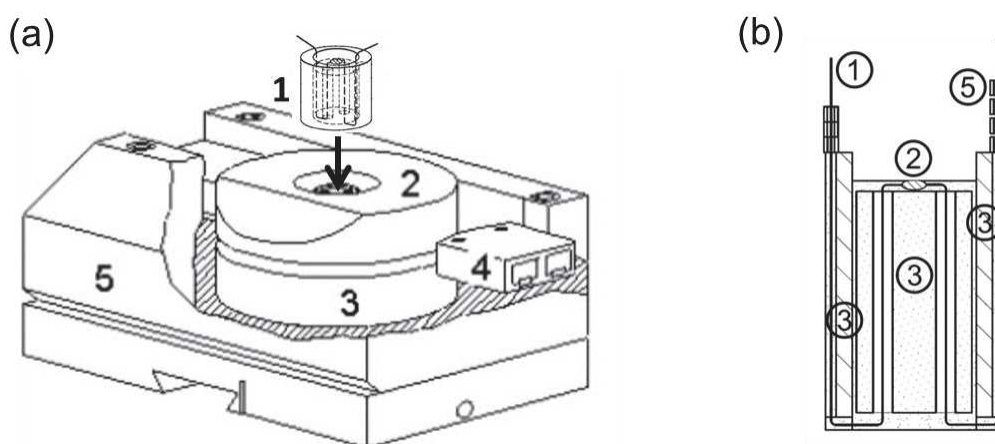


Figure 46 : (a) Vue schématique du four associé au MEB : 1 – porte échantillon, 2 – isolant thermique, 3 – thermocouple associé au four, 4 – module de chauffe, 5 – enveloppe métallique et (b) Vue schématique du creuset associé au four : 1 – thermocouple associé au porte échantillon.

Lors de ces expériences, les échantillons préparés suivant le protocole décrit dans le paragraphe précédent sont directement transférés dans le creuset du four associé au MEBE (Figure 47-a). Puis, une montée rapide en température, à environ $40^\circ\text{C}/\text{min}$, est réalisée jusqu'à un palier isotherme qui correspond à la température à laquelle est menée l'expérience, typiquement entre 800°C et 1300°C (Figure 47-b). La montée rapide en température permet de limiter les modifications morphologiques des échantillons avant d'atteindre la température de travail choisie pour le suivi du frittage. Toutefois, au cours de cette montée en température, un palier intermédiaire a été réalisé afin d'assurer la conversion thermique des précurseurs utilisés. Par exemple, pour les précurseurs de CeO_2 , la température a été maintenue constante à 700°C pendant 30 min afin d'assurer la transformation complète des oxocarbonates de cérium en oxyde de cérium.

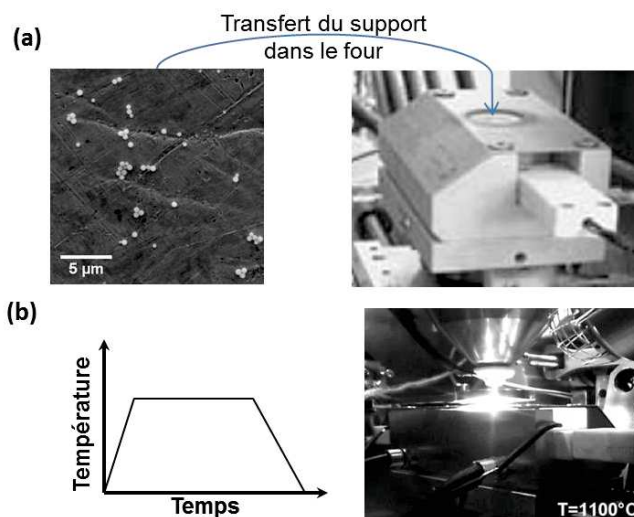


Figure 47 : Procédure de suivi *in situ* du frittage par MEBE-HT : (a) transfert du support dans le four associé au MEBE et (b) Rampe de montée en température et image de la chambre du microscope à une température de 1100 °C.

Différentes conditions de traitement thermique ont été testées afin de déterminer les conditions expérimentales optimales permettant d'obtenir des images bien résolues sans dégrader l'échantillon (pas d'effet du faisceau d'électrons, pas de pollution externe, etc.). Dans le cas de CeO_2 et de ThO_2 , les expériences *in situ* ont été réalisées sous air dans une gamme de pression comprise entre 200 Pa et 250 Pa. Pour CeO_2 , le travail sous air permet de conserver le cérium au degré d'oxydation IV durant le traitement thermique, le rapport O/Ce dans ces conditions de traitement thermique étant en effet compris entre 1,995 et 2 [13,14]. Le thorium n'ayant qu'un seul degré d'oxydation stable, Th(IV), l'atmosphère de traitement thermique ne peut pas influencer son comportement redox [15]. Les expériences *in situ* ont été réalisées, comme pour CeO_2 , sous air entre 200 Pa et 250 Pa. En revanche, lors du frittage des microsphères d' UO_2 , les expériences ont été menées sous atmosphère réductrice pour éviter l'oxydation de l'U(IV) en U(VI) (formation de U_3O_8) [16]. Dans ce cas, les traitements thermiques ont été réalisés sous hélium (ou $\text{He} + 4\% \text{H}_2$) à des pressions comprises entre 30 et 50 Pa.

Lorsque la température visée est atteinte, les images MEBE, en mode électron secondaire, sont enregistrées de manière continue avec une fréquence de 2 à 60 images par minute suivant la vitesse de balayage considérée. Pour obtenir des images de bonne résolution à haute température, le détecteur spécifique GSED est utilisé pour collecter l'émission électronique d'intérêt (électrons secondaires) [17]. De plus, durant le traitement thermique, les images MEBE sont enregistrées sur une même zone de l'échantillon, ce qui permet de suivre l'évolution en continu d'un système unique durant toute l'expérience.

Cependant, lors d'expériences menées *in situ* par MEBE-HT à des températures supérieures à 1150°C, une diminution sensible de la résolution des images enregistrées est observée [1]. Cette dégradation s'explique par l'augmentation progressive de la production d'électrons thermiques lorsque la température de travail augmente [10,18]. Cet effet conduit à la diminution de la collection des émissions électroniques d'intérêt par rapport à celle des électrons thermiques, et

par là-même à la dégradation de la qualité des images enregistrées. Au-delà d'une certaine température, il devient donc difficile d'enregistrer des images avec la résolution nécessaire permettant de quantifier les modifications morphologiques qui ont lieu au cours du frittage. Dans le cadre de cette étude, où l'enregistrement d'images bien résolues à très fort grandissement (entre 80000x et 160000x) est recherché, cette température est typiquement comprise entre 1200 et 1250°C.

2.2. Procédures *ex situ*

Pour pallier la limite en température des expériences *in situ*, deux protocoles de suivi du frittage *ex situ* permettant de suivre l'évolution de plusieurs systèmes au cours de la même expérience ont été développés. Dans ce cas, les échantillons préparés comme détaillé précédemment ont été traités thermiquement dans un four conventionnel. Des images MEBE en mode SE (électrons secondaires) et BSE (électrons rétrodiffusés) des systèmes d'intérêt ont ensuite été enregistrées après différentes durées de maintien en température.

Le premier protocole, appelé « méthode *ex situ* », permet, comme lors des observations *in situ*, de suivre l'évolution d'un même système durant un traitement thermique. Pour cela, une zone de l'échantillon contenant différents systèmes d'intérêts (système de grains isolés, de deux ou trois grains en contact) est repérée à la surface du support avant le traitement thermique et une image de chaque système est enregistrée. L'échantillon est ensuite introduit rapidement dans une nacelle en alumine placée dans un four préchauffé à la température visée. L'échantillon est maintenu à cette température pendant une durée prédéfinie. Le faible volume de l'échantillon (quelques dixièmes de mm³) couplée à son introduction rapide dans le four préchauffé permet de réduire de manière importante le temps de mise en équilibre thermique (temps nécessaire pour que l'échantillon soit à la même température que le four) à quelques secondes. L'erreur sur la durée réelle de maintien de l'échantillon à la température visée est ainsi limitée. Après traitement thermique, le creuset en alumine dans lequel l'échantillon a été placé est sorti rapidement du four et retourné de manière à faire tomber l'échantillon sur une plaque en inox, ce qui garantit là aussi un retour rapide à la température ambiante (temps de l'ordre de quelques secondes). Après ce traitement thermique, le support est placé dans un microscope et des images en mode SE et BSE de l'ensemble des systèmes localisés sur la zone de l'échantillon repérée précédemment sont enregistrées. L'ensemble de ces opérations est ensuite répété. Le même échantillon est ainsi chauffé plusieurs fois et des images MEBE sont enregistrées sur la même zone après chaque maintien en température. Ce protocole permet de suivre de manière quasi continue les changements morphologiques qui interviennent sur un même système de grains à une température donnée (Figure 48-a).

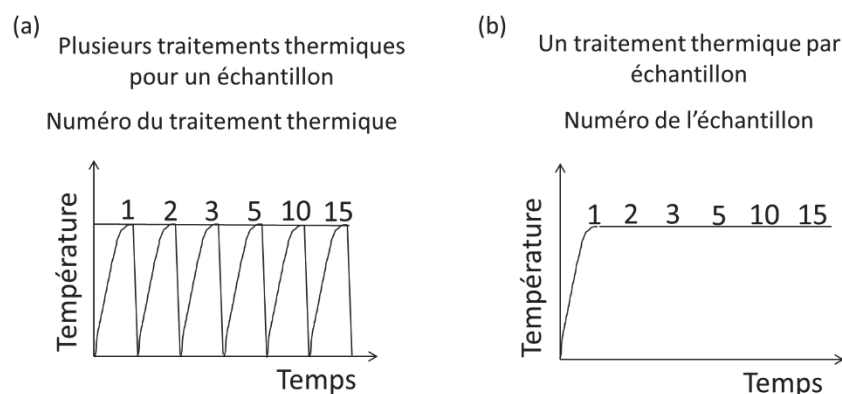


Figure 48 : Représentation schématique des protocoles *ex situ* développés au cours de ce travail : (a) méthode *ex situ* et (b) méthode statistique.

Le second protocole, dit « statistique », a essentiellement permis de suivre l'évolution des systèmes constitués d'un grain isolé au cours d'un traitement thermique. Cette approche statistique a nécessité l'utilisation d'un échantillon différent pour chaque durée de traitement thermique. En effet, pour une minute de traitement thermique, l'échantillon (1) a été introduit dans un four préchauffé pendant une minute, puis des images MEBE ont été enregistrées sur des microsphères de taille équivalente. Puis, un second échantillon (2) a été introduit dans le four maintenu à la même température pendant deux minutes avant d'enregistrer des images MEBE sur différentes microsphères. Cette procédure est répétée pour chaque durée de traitement thermique à la température étudiée. Pour chaque support, des images MEBE en mode SE et BSE sont enregistrées sur environ 30 microsphères après chaque durée de maintien en température, ce qui permet de réaliser une étude statistique de l'évolution du système étudié sur une population de grains pris au hasard (Figure 48-b).

Ces procédures expérimentales (*in situ* et *ex situ*) ont ainsi permis d'obtenir des données complémentaires sur les modifications morphologiques qui interviennent au cours du stade initial du frittage. En effet, les études *in situ* vont permettre de suivre en continu l'évolution d'un système donné tandis que les expériences *ex situ* vont conduire à des informations complémentaires, notamment relatives à l'arrangement des cristallites au sein des grains, en utilisant le mode d'imagerie BSE, et de réaliser des études statistiques. Il est important de souligner que quel que soit le protocole utilisé, les résultats obtenus sont cohérents et conduisent à l'obtention de données comparables. L'évolution de la taille moyenne des cristallites (domaines cohérents) lors du traitement thermique des microsphères de CeO_2 à 1100°C a permis ainsi, à titre d'exemple, de mettre en évidence la cohérence des résultats obtenus à partir de ces trois procédures (Figure 49). Ces résultats seront discutés par la suite au cours du chapitre IV.

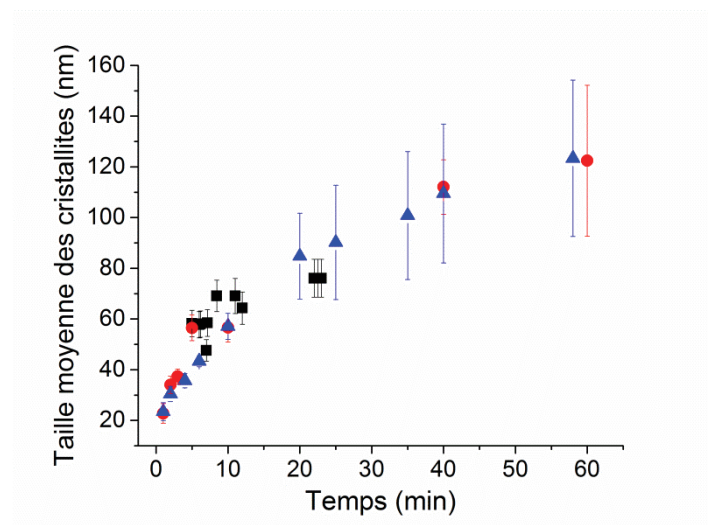


Figure 49 : Evolution de la taille moyenne des cristallites au cours du traitement thermique de microsphères de CeO_2 à $T = 1100\text{ }^\circ\text{C}$, déterminée en utilisant le mode *in situ* du MEBE-HT (■), la méthode *ex situ* (●) et la méthode statistique (▲).

Ce bon accord permet d'affirmer que le faisceau d'électrons n'a pas d'influence significative sur les modifications morphologiques des échantillons au cours des observations réalisées *in situ* dans le MEBE : les conditions reproduites dans le MEBE sont donc proches de celles rencontrées dans un four classique. En effet, dans le cas de CeO_2 , le faisceau électronique n'induit par exemple pas de réduction du cérium (IV) en cérium (III) lors des traitements thermiques *in situ*. Par ailleurs, il ressort que, pour les expériences menées *ex situ*, le temps de mise en équilibre thermique des échantillons après leur introduction dans le four est négligeable devant la durée de maintien en température.

3. Traitement d'images

Les images enregistrées au cours des observations MEBE ont ensuite été exploitées quel que soit le protocole utilisé pour déterminer des données quantitatives caractéristiques des phénomènes ayant lieu durant le traitement thermique. Différentes procédures de traitement d'images adaptées aux configurations étudiées (systèmes constitués d'un grain isolé ou de deux grains en contact) et aux données expérimentales à déterminer ont donc été développées.

Pour les systèmes constitués d'une microsphère isolée, l'exploitation des images MEBE a permis de déterminer différents paramètres parmi lesquels la taille des cristallites et la taille du grain en utilisant le logiciel de traitement d'images Fiji [19,20]. Dans un premier temps, le nombre de cristallites observées à la surface du grain a été déterminé manuellement tandis que l'extraction du contour du grain est réalisée de manière automatique, ce qui permet de déterminer l'évolution du rayon du grain en fonction de la durée de traitement thermique (Figure 50).

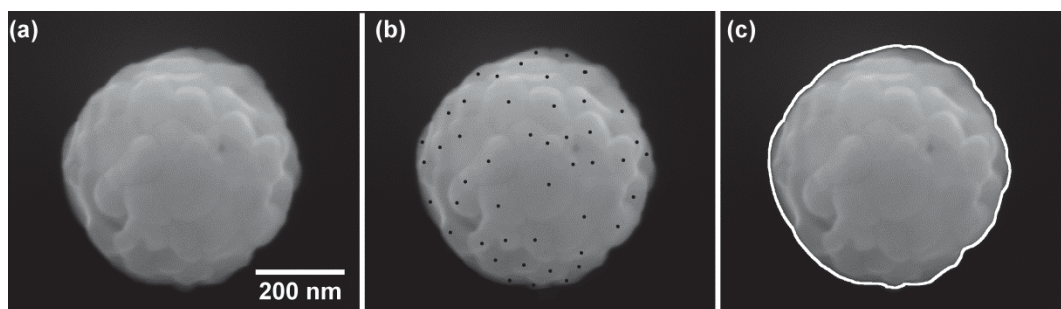


Figure 50 : Traitement d'images des systèmes à un grain isolé (a) microsphère de CeO₂ après un traitement à 1100 °C pendant 10 min, (b) détermination manuelle du nombre de cristallites vues à la surface de la sphère et (c) extraction automatique du contour du grain avec Fiji.

La détermination de la taille et/ou du nombre de cristallites contenues dans la microsphère a, par la suite, été réalisée par simple calcul mathématique, en utilisant les données déterminées précédemment. En effet, en considérant le grain comme une sphère parfaite, son volume peut être déterminé à partir du rayon obtenu par extraction automatique de son contour. En faisant ensuite l'hypothèse que les cristallites ont une géométrie sphérique, leur volume moyen peut également être déterminé. En connaissant le volume de la microsphère et le volume moyen des cristallites, le nombre et la taille des cristallites contenues dans le grain peuvent être déterminés (Figure 51).

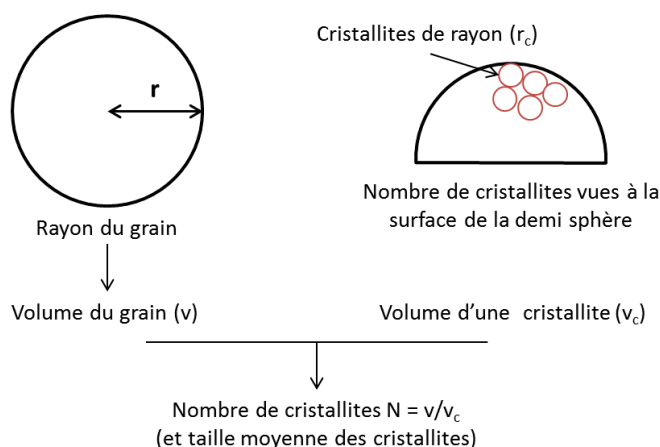


Figure 51 : Détermination de la taille moyenne et du nombre de cristallites par exploitation mathématique des données obtenues à l'aide du logiciel Fiji.

Pour les systèmes constitués par deux grains en contact, les images enregistrées au cours des expériences *in situ* et *ex situ* par MEBE ont été traitées en utilisant une procédure en deux étapes. La première consiste en l'extraction automatique des contours en utilisant le logiciel Fiji, et plus particulièrement le plugin Trainable Weka Segmentation [21] qui permet de réaliser cette opération sur des centaines d'images. Lors de l'utilisation de ce plugin, deux classes de contrastes et de textures ont été sélectionnées sur quelques images de la série à traiter : la première (en vert) représente l'objet et la seconde (en rouge) représente le fond (Figure 52-a). Après quelques heures de calcul (dépendant du nombre d'images à traiter), des images segmentées (ou binarisées) ont été obtenues à partir de la série d'images initiales (Figure 52-b).

La superposition des images de départ avec les calques obtenus après segmentation a montré que le traitement d'images effectué conduit à l'obtention de résultats cohérents, correspondant bien aux contours des grains observés sur les images MEBE (Figure 52-c).

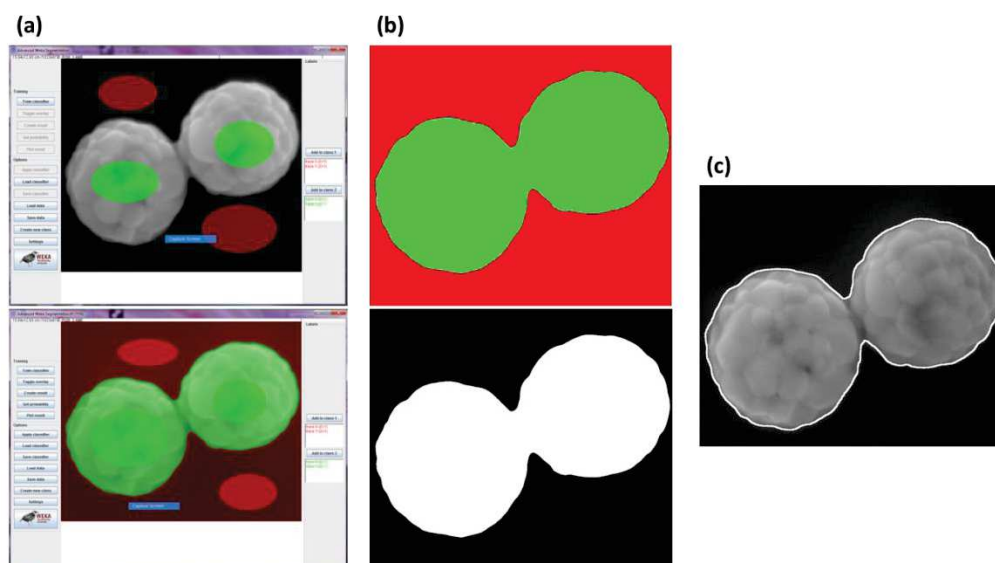


Figure 52 : Segmentation automatique des images MEBE à partir du plugin Trainable Weka
Segmentation disponible dans Fiji [19] (a) sélection de différentes classes de textures et contrastes sur l'image, (b) exemple d'images segmentées obtenues après calcul et (c) contour des grains obtenu après segmentation.

Les images segmentées obtenues ont ensuite été utilisées pour la détermination automatique de différents paramètres généralement utilisés pour décrire la première étape de frittage dans les modèles à deux grains. Pour cela, un logiciel de traitement d'images « ImageJu » spécialement dédié à cette étude et à l'exploitation de ces images a été développé [22]. Son utilisation permet de déterminer des données expérimentales quantitatives à partir des images segmentées. Ainsi, la taille du pont, le rayon moyen des grains, les valeurs des angles dièdres et la distance entre les centres des grains peuvent être directement déterminées sur une série composée de plusieurs images segmentées (Figure 53). La superposition des calques obtenus après calcul avec les images de départ a permis, ici encore, de vérifier que les données calculées sont cohérentes avec les images MEBE de départ (Figure 53-c).

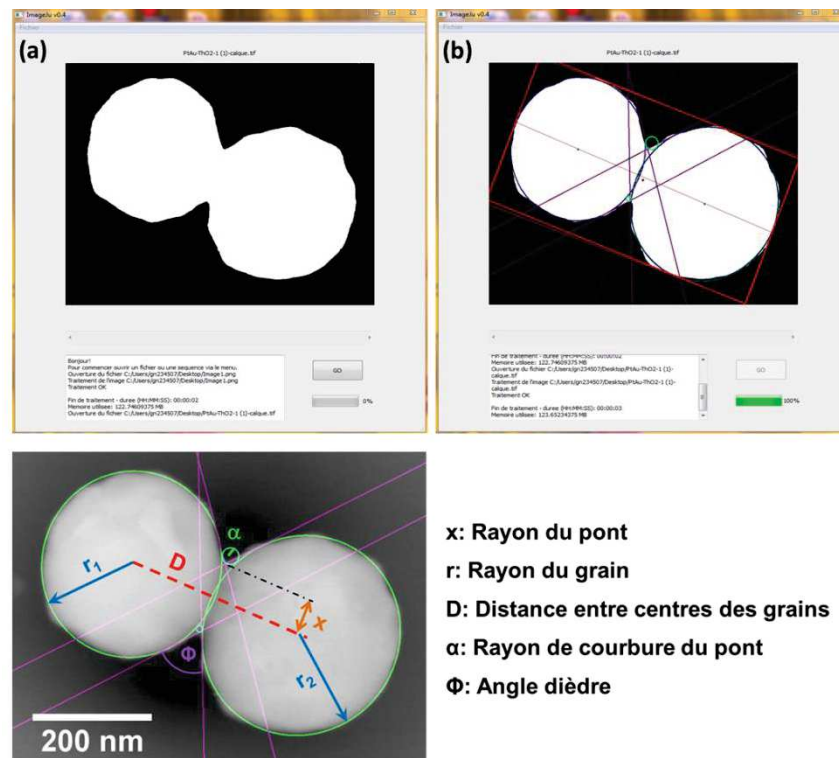


Figure 53 : Exploitation des images segmentées avec le logiciel ImageJu (a) interface du logiciel après importation des images, (b) calque obtenu après calcul et (c) paramètres caractéristiques déterminés après calcul rapportés sur l'image initiale.

L'automatisation complète de la procédure de traitement des images enregistrées au cours du frittage de deux grains permet donc d'obtenir des résultats cohérents et représentatifs du comportement du matériau au cours du traitement thermique. De plus, les différentes étapes de traitement et d'exploitation d'images présentées précédemment n'induisent pas d'erreurs supplémentaires liées à une éventuelle intervention d'un opérateur extérieur sur les valeurs obtenues.

4. Détermination des incertitudes associées

Pour les systèmes à un grain isolé, le pourcentage d'erreur associé à l'exploitation manuelle des images MEBE par un opérateur a été déterminé en répétant plusieurs fois, sur une même série d'images, la méthode de traitement d'images mise en place. La détermination du nombre de cristallites a donc été réalisée plusieurs fois sur une dizaine d'images de microsphères de CeO_2 de tailles équivalentes. Après calcul, cette erreur s'est révélée être fortement dépendante du nombre de cristallites déterminé manuellement à la surface du grain (Figure 54).

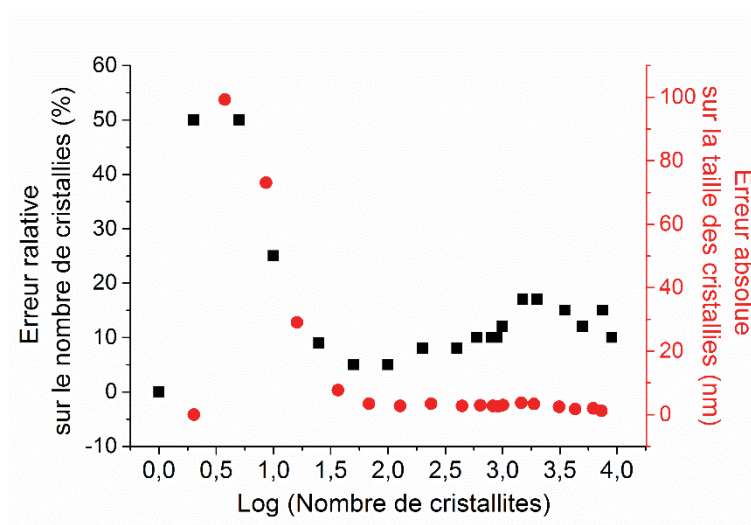


Figure 54 : Variation de l'erreur relative associée au nombre de cristallites (■) et de l'erreur absolue associée à la taille des cristallites pour un grain d'environ 250 nm de diamètre (●) en fonction du logarithme décimal du nombre de cristallites.

En effet, lorsque le nombre initial de cristallites contenues dans la microsphère est très élevé, typiquement compris entre 10^3 et 10^4 , le comptage du nombre de cristallites présentes à la surface du grain est très difficile du fait, d'une part, de la résolution médiocre des cristallites à cette échelle et, d'autre part, de leur taille souvent inférieure à la dizaine de nanomètres au début du traitement thermique. Dans ce cas, l'erreur relative associée à la mesure est proche de 15 %. En revanche, lorsque le nombre de cristallites diminue (entre 1000 et 100 cristallites), les cristallites ont une taille suffisante pour être dénombrées facilement : l'erreur relative est alors de l'ordre de 5%. Enfin, cette erreur augmente de nouveau jusqu'à atteindre 50 % lorsque le nombre total de cristallites est compris entre 80 et 2. A ce stade du traitement thermique, le nombre total de cristallites peut être facilement sous-estimé car on observe le grain en deux dimensions : un grain considéré comme monocristallin en le regardant d'un côté pourrait contenir une autre cristallite sur la face opposée, en contact avec le support. L'erreur sur le nombre de cristallites serait dans ce cas de 100%.

Pour toutes les données expérimentales déterminées sur les systèmes à un grain isolé, ces pourcentages d'erreur relative ont été appliqués aux valeurs obtenues et ce, quels que soient le composé étudié et la température de frittage.

Dans le cas de l'étude du frittage de deux grains, la méthode de traitement d'images étant entièrement automatisée, aucune erreur supplémentaire liée à une intervention d'un opérateur extérieur n'est à prendre en compte lors de la détermination des incertitudes. De plus, comme démontré précédemment, la méthode de traitement d'images développée n'induit pas d'erreur relative supplémentaire sur les valeurs déterminées. Cette erreur est donc majoritairement dépendante de la qualité des images MEBE de départ, en particulier pour celles enregistrées au cours des expérimentations *in situ*.

Au cours des expérimentations *in situ*, l'erreur associée aux différentes valeurs déterminées est fortement dépendante de la durée de traitement thermique de l'échantillon et de la vitesse de

balayage à laquelle les images sont enregistrées. L'erreur relative sur les données obtenues à partir de ces images a donc été déterminée, pour chaque vitesse de balayage utilisée, en réalisant plusieurs fois (4 fois en moyenne) la mesure de la taille du pont et de la taille des grains sur une même série d'images. La différence entre les valeurs déterminées pour chaque paramètre a ensuite permis de remonter à l'erreur relative. Au début du palier isotherme, l'image est très instable à cause des perturbations extérieures notamment dues à la stabilisation de la température. De plus, c'est à ce moment que l'on devrait observer les modifications morphologiques les plus rapides et les plus intenses. Aussi, en début d'expérience, les images sont enregistrées à des vitesses de balayage très rapides, de l'ordre de 1 à 2 μs par pixel (taille des images de 1024 x 880 pixels). Elles sont donc fortement bruitées et parfois légèrement déformées du fait de la régulation du four (Figure 55-a). L'erreur relative sur les données obtenues à partir de ces images a donc été évaluée entre 15 % et 20 %. Cette erreur va diminuer progressivement avec la stabilisation de l'imagerie au cours de l'expérience, et atteindre entre 5 % et 10 % lorsque les vitesses de balayages sont comprises entre 5 μs et 30 μs par pixel (Figure 55-b). Dans ce cas, les images enregistrées seront en effet moins bruitées et plus stables du fait de la stabilisation de la température du four. Lors des expérimentations *ex situ*, les images MEBE étant enregistrées à des vitesses de balayage comprises entre 10 μs et 30 μs , l'erreur relative déterminée est également considérée comme étant comprise entre 5 % et 10 %.

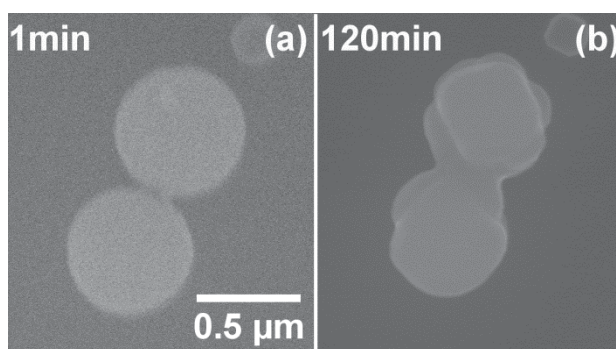


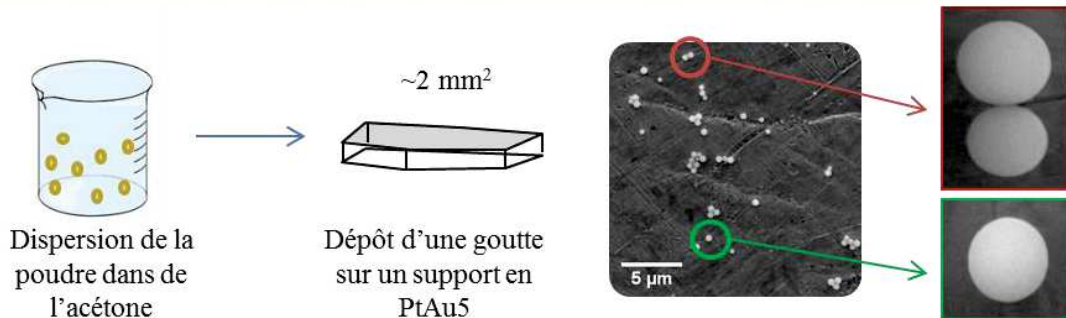
Figure 55 : Images MEBE enregistrées à des vitesses de balayage différentes au cours du frittage *in situ* de deux microsphères de CeO_2 à 1150 °C (a) 2 μs par pixel et (b) à 10 μs par pixel.

La méthode de préparation des échantillons et les différents protocoles d'études décrits dans ce chapitre vont permettre de suivre la première étape du frittage en utilisant des systèmes proches de ceux modélisés. En effet, après dispersion des grains à la surface d'un support, il y a formation spontanée de différents assemblages de grains parmi lesquels un système à deux grains en contact, représentatif du système modèle généralement utilisé pour la description du stade initial du frittage. De plus, le support qui sera utilisé au cours de cette étude a été choisi de manière à rester inerte et à ne pas interagir avec les grains dispersés à sa surface dans la gamme de température étudiée (entre 800 °C et 1300°C) et sous l'atmosphère utilisée.

Pour le suivi en température du comportement de ces échantillons, un protocole d'étude *in situ* par MEBE et deux protocoles *ex situ* ont été développés. L'utilisation de ces protocoles va permettre d'observer directement les modifications morphologiques qui interviennent au cours du traitement thermique des échantillons. Le suivi de l'évolution morphologique des échantillons avec les deux protocoles va permettre d'une part de s'assurer que le faisceau d'électrons n'a pas d'influence significative sur l'évolution des échantillons et d'autre part de combiner différents modes d'imageries (SE et BSE) pour obtenir toutes les informations nécessaires à la compréhension des phénomènes observés. Le suivi de l'évolution morphologique des échantillons selon le protocole *in situ* permettra d'enregistrer un nombre élevé d'images en « conditions réelles » et de disposer d'un ensemble de données brutes inaccessible par toute autre technique expérimentale.

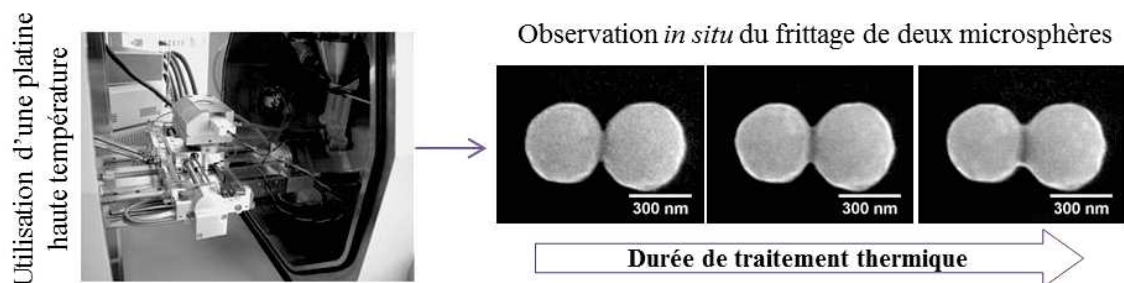
Enfin, les procédures de traitements d'images mises en place pour chacun des différents systèmes étudiés permettront d'obtenir des données expérimentales décrivant les phénomènes qui ont lieu durant le stade initial du frittage. En effet, des données quantitatives fiables seront déterminées en utilisant les logiciels Fiji [19] et ImageJu [22] pour traiter les séries d'images enregistrées au MEBE.

Préparation des échantillons pour le suivi in situ du frittage



Suivi du frittage par MEBE

→ Suivi *in situ* par MEBE-HT

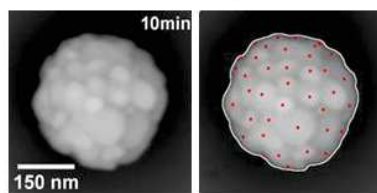


→ Procédure *ex situ*



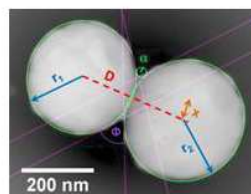
Traitement des images MEBE

Une microsphère



- Détermination de la taille moyenne des cristallites

Deux microsphères



- x: Rayon du pont
- r: Rayon du grain
- D: Distance entre centres des grains
- α : Rayon de courbure du pont
- Φ : Angle dièdre

- Détermination de différents paramètres d'intérêt

Références

- 1** R. Podor, J. Ravau, and H. P. Brau, In Situ Experiments in the Scanning Electron Microscope Chamber-Scanning Electron Microscopy, *Viacheslav Kazmiruk Eds*, ISBN: 978-953-51-0092-8, InTech, **doi: 10.5772/36433**, 31–51 (2012).
- 2** H. Ichinose and G. G. Kuczynski, Role of grain boundaries in sintering, *Acta Metallurgica*, **10**, 209–213 (1962).
- 3** F. Wakai, and K. A. Brakke, Mechanics of sintering for coupled grain boundary and surface diffusion, *Acta. Materialia*, **59**, 5379–5387 (2011).
- 4** G. L. Selman, M. R. Spender, A. S. Darling, The Wetting of Platinum and Its Alloys by Glass. II—Rhodium-Platinum Alloys and The Influence of Gold Platinum Metals, *Platinum Metals Review*, **9**, 92–99 (1965).
- 5** G. Herrmann, H. Gleiter and G. Baro, Investigation of low energy grain boundaries in metals by sintering technique, *Acta Metallurgica*, **24**, 353–359 (1975).
- 6** E. B. Slamovich and F. F. Lange, Densification behavior of single crystal and polycrystalline spherical particles zirconia, *Journal of the American Ceramic Society.*, **73**, 3368–3375 (1990).
- 7** S. Diewald and C. Feldmann, *In situ* observation of the melting and sintering of submicron-sized bismuth particles, *Nanotechnology*, **20**, 125704–125712 (2009).
- 8** D. J. Stokes, Principles and practice of variable pressure/environmental scanning electron microscopy (VP/ESEM), *John Wiley and Sons Ltd*, 215 p (2008).
- 9** R. Podor, Working with the ESEM at high temperature Proceeding from EMAS 2016 - 12th Regional workshop on electron probe microanalysis today. 8–11 may 2016 (Marcoule, France).
- 10** L. Joly-Pottuz, A. Bogner, A. Lasalle, A. Malchere, G. Thollet, S. Deville, Improvements for imaging ceramics sintering in situ in ESEM, *Journal of Microscopy*, **244**, 93–100 (2011).
- 11** R. W. Knowles and T. A. Hardt, High temperature specimen stage and detector for an environmental scanning electron microscope, *US Patents*, 525–592, (1996).
- 12** R. Podor, D. Pailhon, J. Ravau, and H. P. Brau, Development of an integrated thermocouple for the accurate sample temperature measurement during high temperature environmental scanning electron microscopy (HT-ESEM) experiments, *Microscopy and Microanalysis*, **21**, 307–312 (2015).
- 13** E. Abi-aad, R. Bechara, J. Grimblot and A. Aboukais, Preparation and characterization of ceria under an oxidizing atmosphere. Thermal analysis, XPS, and EPR study, *Chemistry of Materials*, **5**, 793–797 (1993).
- 14** W.C. Chueh and S.M. Haile, A thermochemical study of ceria: exploiting an old material for new modes of energy conversion and CO₂ mitigation, *Philosophical Transactions of the Royal Society a-Mathematical Physical and Engineering Sciences*, **368**, 3269–3294 (2010).
- 15** K.B. Krauskopf, Thorium and rare-earth metals as analogs for actinide elements, *Chemical Geology*, **55**, 323–335 (1986).
- 16** M. Iwasaki, T. Sakurai, N. Ishikawa and Y. Kobayashi, Oxidation of UO₂ Pellets in Air: Effect of Heat-Treatment of Pellet on Particle Size Distribution of Powders Produced, *Journal of Nuclear Science and Technology*, **5**, 652–653(1968).
- 17** R. Podor, N. Clavier, J. Ravau, L. Claparède, N. Dacheux and D. Bernache-Assollant, Dynamic aspects of cerium dioxide sintering: HT-ESEM study of grain growth and pore elimination, *Journal of the European Ceramic Society*, **32**, 353–362 (2012).

- 18** S. Ebnesajjad, Handbook of Adhesives and Surface Preparation, *applications and manufacturing*, William Andrew Eds, 427p (2011).
- 19** ImageJ: Wayne Rasband, <http://rsbweb.nih.gov/ij/>; Fiji: Johannes Schindelin and al. <http://fiji.sc/Fiji>, (2012)
- 20** M. D. Abramoff, P.J. Magalhães and R. J. Sunanda, Image processing with ImageJ, *Biophotonics International*, **11**, 36–42 (2004).
- 21** J. Pascau, J.M. Mateos Pérez, Image Processing with ImageJ, *Packt publishing Ltd, Birmingham*, (2013).
- 22** J. Favrichon / Imageju, <https://github.com/jfavrichon/imageju>, (2016).

Chapitre IV :
Etude de l'évolution microstructurale
d'un grain isolé

La synthèse des poudres d'oxydes de lanthanides et d'actinides de morphologie contrôlée a conduit à l'obtention de microsphères polycristallines (constituées de plusieurs domaines cohérents) pour chaque composé synthétisé [1,2]. Cette polycristallinité a été notamment mise en évidence en déterminant par affinement Rietveld la taille moyenne des cristallites constituant les microsphères de départ. Le comportement de ces cristallites, au cours d'un traitement thermique, sera étudié en suivant l'évolution d'une microsphère isolée lors d'un traitement thermique. Cette étude sera réalisée en combinant des observations *in situ* et *ex situ* par microscopie électronique à balayage en mode environnemental (MEBE) et la diffraction des rayons X (dans le cas de l'étude de CeO_2) [3]. L'étude d'un système constitué d'une microsphère isolée permettra ainsi de suivre l'évolution de la morphologie des cristallites au sein de la microsphère, sans qu'il y ait apport extérieur de matière, et d'identifier les mécanismes qui induisent cette évolution lors d'un traitement thermique. La caractérisation fine des modifications morphologiques se déroulant au sein d'une microsphère isolée devra permettre d'obtenir les informations nécessaires à l'étude de systèmes plus complexes, tels que ceux utilisés pour la description du stade initial du frittage (constitués de deux à trois microsphères en contact).

Cette étude spécifique, réalisée sur des microsphères de CeO_2 [3] et de ThO_2 [4], devra également permettre de déterminer les paramètres qui contrôlent la microstructure du grain lors d'un traitement thermique. La microstructure d'un matériau étant fortement liée à ses propriétés, contrôler ce paramètre à l'échelle granulaire peut en effet représenter un enjeu important pour le domaine des céramiques techniques. Dans le cas de l'étude du stade initial du frittage, le contrôle de la microstructure des microsphères synthétisées permettra, entre autres, de déterminer les conditions d'élaboration de microsphères monocristallines généralement utilisées pour la description du premier stade du frittage par simulation numérique.

1. Evolution microstructurale

Les modifications morphologiques qui interviennent au cours du traitement thermique d'une microsphère polycristalline isolée ont été suivies de manière continue au cours d'observations *in situ* et *ex situ* par MEBE. Ces observations ont été réalisées en utilisant les microsphères d'oxyde de cérium et d'oxyde de thorium synthétisées selon les protocoles décrits dans le chapitre II.

Lors de l'étude des microsphères de CeO_2 (présentant un diamètre d'environ 600 nm), les suivis par MEBE ont été réalisés dans une gamme de températures comprises entre 1000 °C et 1200 °C. Celle-ci a été définie comme étant celle pour laquelle les cinétiques de modifications des échantillons sont adaptées aux observations par MEBE-HT. En effet, une cinétique de transformation trop rapide entraîne des modifications importantes au sein de l'échantillon sur des temps courts. Aussi, la morphologie de l'échantillon sera modifiée lors de l'enregistrement d'une image, qui ne sera pas alors représentative de l'état de l'échantillon à un instant donné. A l'inverse, une cinétique de transformation trop lente nécessitera des durées d'expériences très longues et incompatibles avec l'observation des phénomènes [5,6].

Dans le cas de l'étude du comportement des microsphères de ThO_2 , des expériences préliminaires ont permis de montrer que la température minimale permettant d'observer l'évolution des échantillons est d'environ 1175°C. L'étude du suivi de l'évolution microstructurale des microsphères de ThO_2 au cours d'un traitement thermique a donc été menée dans la gamme de températures comprises entre 1175°C et 1300°C. L'écart entre les températures de traitement thermique des microsphères de CeO_2 et de ThO_2 est comparable à celui rapporté dans la littérature pour le frittage des compacts de ces oxydes [7,8].

Lors de l'étude de l'évolution du comportement des microsphères de CeO_2 et de ThO_2 en fonction de la température, les modifications morphologiques observées dans les deux cas sont dues à l'évolution de la taille moyenne des cristallites (donc du nombre de cristallites) et de la porosité interne au cours du traitement thermique. Par exemple, pour les microsphères de CeO_2 , la taille moyenne des cristallites est d'environ 45 nm après 5 min à 1100 °C, puis atteint jusqu'à 75 nm après 10 minutes de maintien à cette température (Figure 56-a). L'augmentation de la taille des cristallites continue jusqu'à ce qu'une microsphère monocristalline, constituée d'une cristallite de taille équivalente à celle du grain dense, soit formée. De la même manière, lors du traitement thermique d'une microsphère de ThO_2 d'environ 350 nm de diamètre, une particule monocristalline d'environ 330 nm de diamètre est obtenue après 18 minutes de traitement thermique à 1275°C (Figure 56-b). Par ailleurs, quelles que soient les conditions de traitement thermique, la diminution du nombre de cristallites composant la microsphère de départ n'induit pas de modification notable de sa morphologie, qui reste quasi sphérique au cours du traitement thermique. Ces données permettront donc de déterminer, pour chacun des oxydes étudiés, les conditions d'élaboration de microsphères monocristallines à différentes températures de traitement thermique.

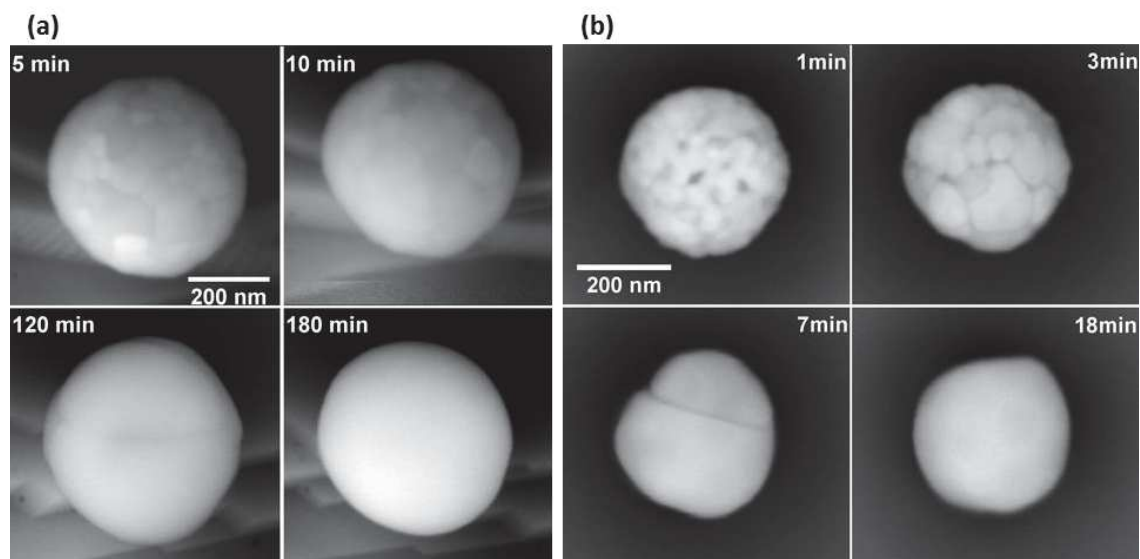


Figure 56 : Images MEBE enregistrees en mode BSED au cours du traitement thermique d'un systeme constitue d'une microsphere isolee : (a) microsphere de CeO₂ à T = 1100 °C et (b) microsphere de ThO₂ à T = 1275 °C.

En outre, les images MEBE enregistrees en utilisant le mode d'imagerie en electrons retrodiffuses (BSE) mettent en evidence une modification des niveaux de gris des cristallites sur des images enregistrees successivement (Figure 56). La presence de differents niveaux de gris sur une image BSE est generalement attribuee a la presence de numero atomique different au sein du meme echantillon. Neanmoins, aucune modification de la composition chimique des microspheres au cours du traitement thermique n'etant envisageable lors de notre etude, ce phenomene peut etre attribue a un changement de l'orientation des plans cristallins. En effet, dans un echantillon polycristallin, constitue de plusieurs cristallites, des contrastes peuvent etre observes du fait d'un effet de canalisation des electrons entre les plans cristallins, ce qui conduit a l'emission d'une quantite d'electrons retrodiffuses differente en fonction de leur orientation [9,10]. De ce fait, la croissance des cristallites au cours du traitement thermique d'une microsphere semble accompagnee d'une modification simultanee de leur orientation cristallographique.

Le suivi par microscopie electronique en transmission a haute temperature (MET-HT) de l'evolution de nanoparticules polycristallines de ThO₂ durant un traitement thermique effectue entre 1000 °C et 1100 °C a permis d'observer une evolution similaire des cristallites a l'echelle nanometrique et de confirmer les hypotheses emises a partir des micrographies MEBE. En effet, en travaillant avec un dispositif de traitement thermique associe a un MET haute resolution, il a ete possible d'observer la croissance des cristallites au sein d'une microsphere d'environ 50 nm de diametre. Comme precedemment, la diminution progressive du nombre de cristallites contenues au sein des particules de ThO₂ a conduit a l'obtention d'un grain monocristallin (Figure 57). Des transformees de Fourier (FFT) realisees sur les images MET a haute resolution enregistrees au cours de ces observations ont permis de mettre en evidence la diminution du nombre de domaines coherents constituant le grain [11,12], et ainsi de confirmer le passage du grain de l'etat polycristallin l'etat monocristallin lors du traitement thermique. En effet, la

transformée de Fourier de l'image MET haute résolution enregistrée au début du traitement thermique a révélé une structure en anneaux caractéristique de la présence de plusieurs orientations cristallographiques au sein du grain. Ce type de structure est spécifique des échantillons polycristallins (Figure 57-a). De plus, cette image présente l'arrangement typique d'une structure cubique, qui correspond bien à la structure type fluorine de ThO_2 . Après l'obtention d'un grain monocristallin, la FFT des images MET a mis en évidence la présence d'une seule orientation cristallographique au sein du grain (Figure 57-b). A ce stade, tous les plans atomiques présents dans le grain sont selon un unique réseau. L'exploitation de ces images a ensuite permis de déterminer que les plans cristallins au sein des microsphères de ThO_2 parallèles au plan d'observation sont orientés selon le plan (100). Ces observations *in situ* par MET haute résolution ont donc permis de confirmer la formation d'un seul domaine cohérent après croissance des cristallites.

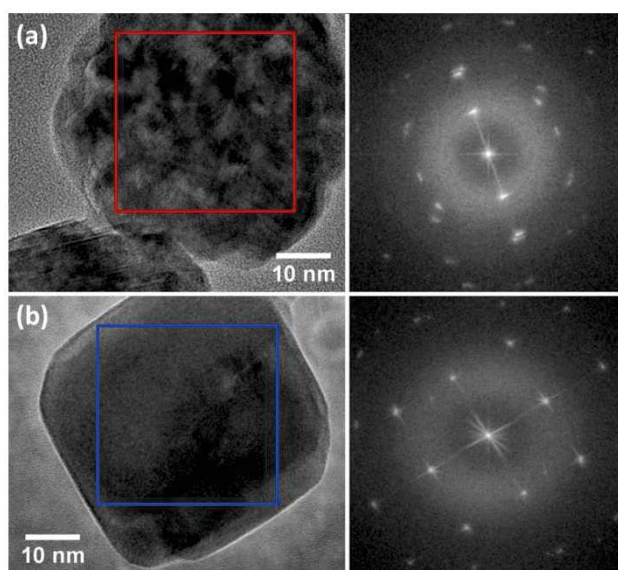


Figure 57 : Image MET enregistrées lors du suivi *in situ* de l'évolution microstructurale de nanosphères de ThO_2 d'environ 50 nm à $T = 1100^\circ\text{C}$ (a) sphère polycristalline avec transformée de Fourier associée (carré rouge) et (b) sphère monocristalline avec transformée de Fourier associée (carré bleu).

La prolongation de la durée de traitement thermique de ces microsphères après l'obtention des grains monocristallins conduit à la perte de la morphologie sphérique de départ. En effet, les microsphères monocristallines obtenues commencent à se facetter pour tendre vers une morphologie plus angulaire après une longue durée de traitement thermique (Figure 57-b et Figure 58). Pour CeO_2 , par exemple, la modification de la morphologie sphérique des grains débute après 260 min de traitement thermique à 1100°C . Les images MEB enregistrées mettent alors en évidence la formation progressive de zones planes à la surface des microsphères, qui correspondent à un facettage de l'objet. Une évolution similaire est observée lors du traitement thermique des microsphères de ThO_2 après environ 20 min à 1275°C . La morphologie cubique vers laquelle les microsphères semblent tendre peut être considérée comme la forme d'équilibre de ces objets, ce qui est en bon accord avec la symétrie cubique de type fluorine de ces oxydes (les cristaux deviennent holoédrique) [3,15].

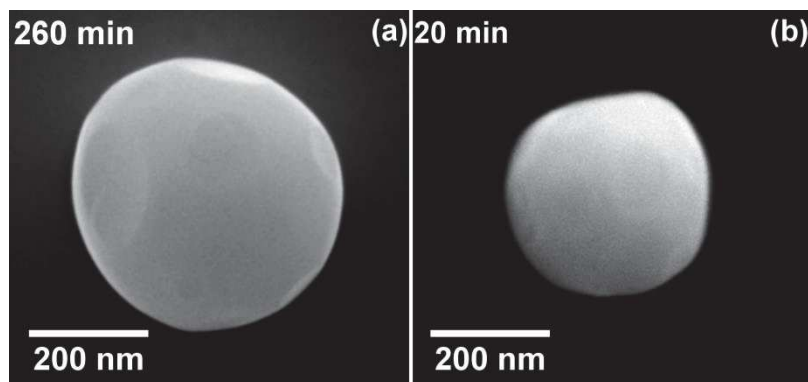


Figure 58 : Images MEBE enregistrées après traitement thermique d'un système constitué d'une microsphère isolée (a) microsphère de CeO₂ après 260 min à 1100°C et (b) microsphère de ThO₂ après 20 min à 1275°C.

La modification de la forme des microsphères lors du traitement thermique est probablement pilotée par des processus de transport de matière à la surface des grains, déjà mis en évidence pour d'autres céramiques telles que TiO₂ [13].

2. Détermination des paramètres d'intérêt

Les images MEBE enregistrées au cours des observations *in situ* et *ex situ* ont, par la suite, été exploitées afin de quantifier les modifications morphologiques observées au cours du traitement thermique des microsphères de CeO₂ et de ThO₂. Pour cela, une procédure de traitement d'images (détaillée dans le chapitre précédent), permettant notamment de déterminer l'évolution de la taille moyenne des cristallites et de la taille des grains au cours du traitement thermique, a été utilisée. Ceci a permis d'obtenir des données quantitatives reliant l'évolution de ces paramètres aux différentes températures et durées étudiées.

Les courbes montrant l'évolution de la taille moyenne des cristallites au cours de traitements thermiques réalisés à différentes températures sont rapportées sur la Figure 59. Quels que soient la température et l'oxyde étudiés, ces données permettent de mettre en évidence l'augmentation progressive de la taille moyenne des cristallites au cours du traitement thermique. De plus, en comparant les données obtenues aux différentes températures étudiées, il ressort clairement que la croissance des cristallites est un phénomène thermiquement activé. La cinétique de croissance des cristallites est donc fortement dépendante de la température de traitement thermique des microsphères. Ainsi, plus la température de traitement thermique considérée est élevée, plus la croissance des cristallites au sein de la microsphère est rapide. Dans le cas de CeO₂, pour une même durée de traitement thermique, la taille moyenne des cristallites est doublée lorsque la température est augmentée d'environ 50°C. Ainsi, après 20 min de traitement thermique à 1050°C, la taille moyenne des cristallites est d'environ 40 nm, tandis qu'elle atteint environ 80 nm pour la même durée de traitement thermique à 1100°C (Figure 59-a).

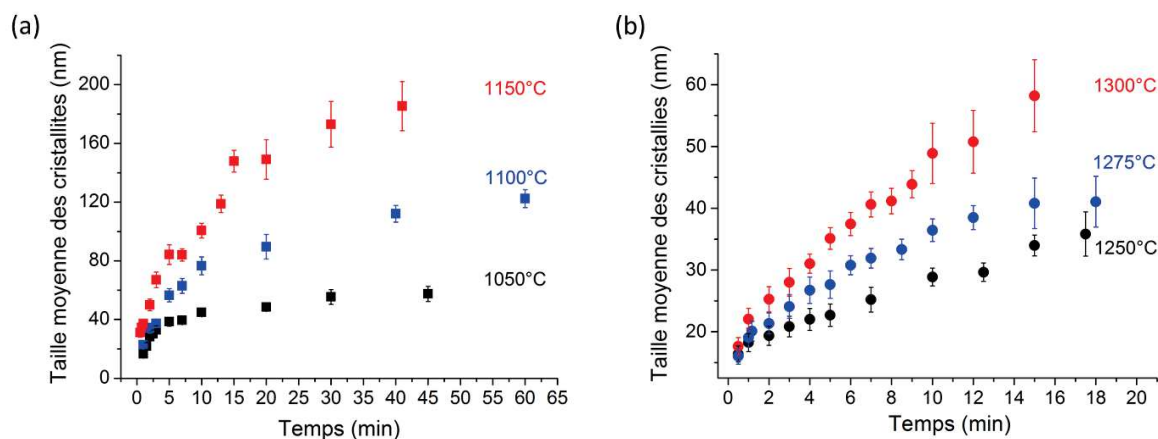


Figure 59 : Evolution de la taille moyenne des cristallites au cours du traitement thermique d'une microsphère isolée à différentes températures : (a) microsphères de CeO₂ et (b) microsphères de ThO₂.

De plus, l'évolution de la taille des cristallites semble se faire en deux étapes. Au début du traitement thermique, une croissance très rapide de la taille des cristallites au sein des microsphères de CeO₂ est observée pour toutes les températures étudiées. La vitesse de croissance des cristallites semble devenir ensuite plus lente lorsque l'on tend vers l'obtention d'un grain monocristallin, c'est-à-dire pour des durées de traitement thermique plus longues. En effet, au début du traitement thermique, les cristallites peuvent être considérées comme des nanoparticules dont la taille croît très vite pour devenir par la suite submicrométrique.

Par contre, les données obtenues après exploitation des images MEBE sur les microsphères de ThO₂ (Figure 59-b) montrent que l'évolution de la taille moyenne des cristallites pour les durées de maintien en température étudiées présente une allure plus linéaire. Comme dans le cas de CeO₂, la température de traitement thermique va fortement influencer la vitesse de croissance des cristallites. Par exemple, après 10 min de traitement thermique à 1200°C, la taille moyenne des cristallites atteint environ 25 nm. Cette taille est doublée, jusqu'à atteindre 50 nm, lorsque la température de traitement thermique est portée à 1300°C, pour une même durée de traitement thermique.

Parallèlement à la diminution du nombre de cristallites au sein des microsphères, l'évolution d'autres paramètres tels que le volume - et le rayon - du grain au cours du traitement thermique a été déterminée. La diminution progressive de la taille des microsphères de CeO₂ et de ThO₂ durant le traitement thermique a ainsi pu être mise en évidence (Figure 60). Les courbes obtenues après traitement des images montrent que la diminution de la taille des microsphères est très rapide au début du traitement thermique puis atteint une valeur d'équilibre à laquelle la taille des microsphères reste quasi constante. En effet, lors du traitement thermique des microsphères de CeO₂, la taille des microsphères diminue progressivement jusqu'à atteindre environ 90% de la taille initiale après 40 min à 1100 °C. Dans le cas de ThO₂, il faut environ 10 min à 1275°C pour que le rayon des grains atteigne une valeur d'équilibre d'environ 95 % du rayon initial. Contrairement à l'évolution de la taille moyenne des cristallites, la variation du rayon des grains au cours du temps suit la même tendance pour les deux oxydes étudiés. La variation de la taille

des microsphères est probablement due à un réarrangement intragranulaire au cours du traitement thermique, induit par la croissance progressive des cristallites et par l'élimination de la porosité résiduelle présente au sein des microsphères. La nature du précurseur synthétisé peut donc avoir une influence sur la quantité de porosité résiduelle présente au sein des microsphères après conversion thermique et ainsi conduire à des oxydes ayant différentes propriétés microstructurales. Les microsphères de ThO_2 obtenues à partir d'un précurseur oxyde hydraté sont donc légèrement plus denses au départ que celles de CeO_2 obtenues à partir d'un précurseur oxocarbonate.

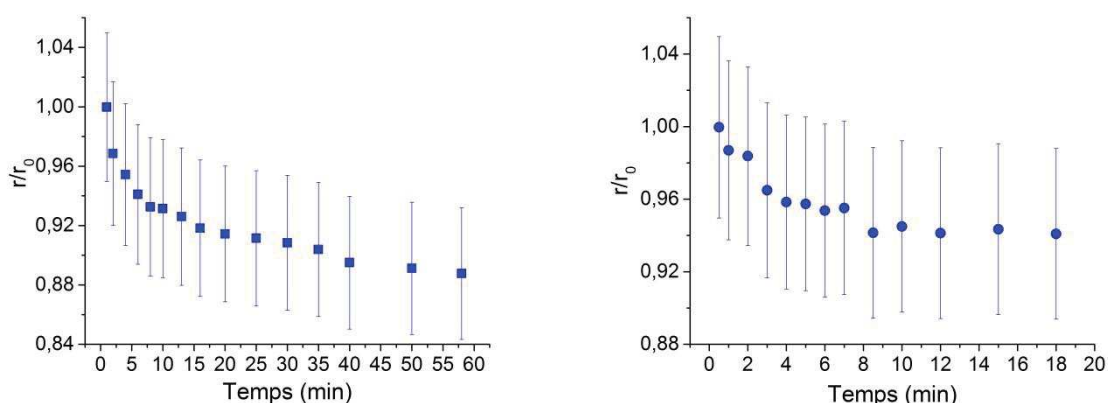


Figure 60 : Evolution du rayon relatif du grain (r/r_0) au cours du traitement thermique des microsphères de CeO_2 à 1100 °C (■) et des microsphères de ThO_2 à 1275 °C (●).

Lors du traitement thermique d'une microsphère isolée, la croissance des cristallites est donc accompagnée de la diminution progressive de la taille de la microsphère. Cette évolution peut être assimilée à celle d'un compact au cours du frittage, pour lequel la croissance des grains est accompagnée de la diminution de la taille du compact et donc de sa densification [14].

2.1.Détermination de la taille moyenne des cristallites par DRX

Afin de confirmer la croissance de la taille des domaines cohérents au cours du traitement thermique des microsphères, un suivi de l'évolution de la taille moyenne des cristallites a été réalisé par diffraction des rayons X. Pour cela, des poudres constituées de microsphères d'oxyde de cérium ont été traitées thermiquement dans un four conventionnel à 1100°C pour différentes durées de traitement thermique comprises entre 1 et 45 minutes. Des diffractogrammes de rayons X ont ensuite été enregistrés sur chacune de ces poudres traitées thermiquement. La comparaison des différents diffractogrammes enregistrés permet de mettre en évidence l'augmentation progressive de l'intensité des pics avec l'augmentation de la durée de traitement thermique (Figure 61). En effet, plus la durée de traitement thermique est élevée, plus les pics enregistrés sont fins. La diminution de la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction après traitement thermique est caractéristique de la croissance de la taille des cristallites, et par conséquent du passage d'une poudre constituée de cristallites nanométriques à une poudre dont la taille des domaines cohérents est plus importante.

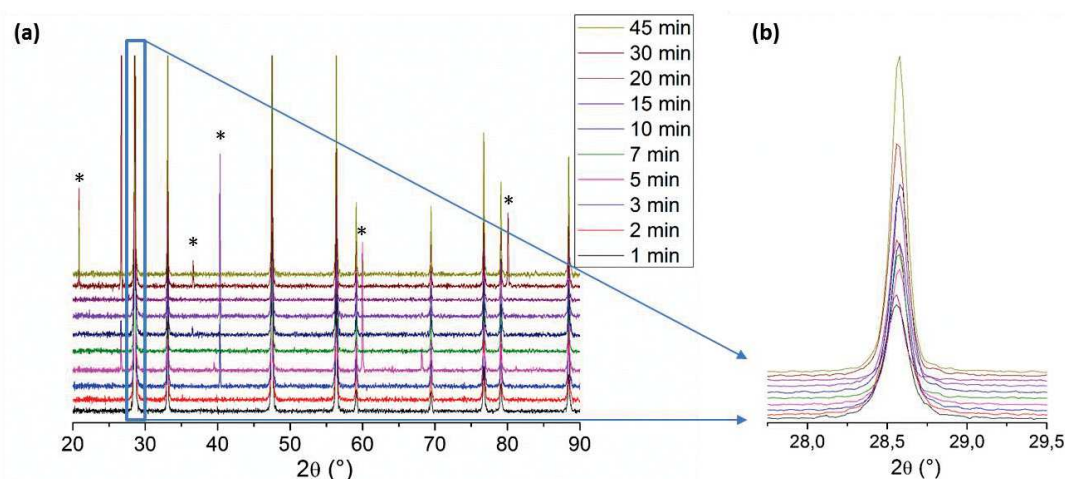


Figure 61 : Diffractogrammes de rayons X enregistrés sur des poudres d'oxyde de cérium traitées thermiquement à 1100°C : (a) diffractogrammes enregistrés entre 1 min et 45 min et (b) zoom sur la raie (111). * raies du support.

La taille moyenne des domaines cohérents au cours du traitement thermique a été quantifiée par affinement Rietveld des diffractogrammes de rayons X enregistrés après chaque durée de traitement thermique. Les données obtenues sont rapportées dans le **Tableau 4**.

Tableau 4 : Résultats des affinements Rietveld obtenus à partir des diffractogrammes des poudres de CeO_2 après différentes durées de traitement thermique à 1100 °C.

Temps (min)	a (Å)	V (Å ³)	Taille moyenne des cristallites (nm)
1	5,4100	158,34	58
2	5,4103	158,37	80
3	5,4108	158,41	95
5	5,4108	158,41	90
7	5,4107	158,40	150
10	5,4108	158,41	145
15	5,4107	158,40	135
20	5,4105	158,38	155
30	5,4107	158,40	160
45	5,4110	158,42	220

Les données déterminées par cette méthode sont en bon accord avec celles obtenues à partir des observations *in situ* et *ex situ* (méthode « statistique ») par MEBE (**Figure 62**). En effet, l'ensemble des résultats obtenus met en évidence la croissance de la taille moyenne des cristallites, et des jeux de valeurs très similaires sont obtenus avec les trois méthodes d'analyse. Par exemple, après 10 minutes de traitement thermique à 1100°C, la taille moyenne des cristallites mesurée est d'environ 60 nm, quelle que soit la méthode d'étude mise en œuvre.

La très bonne corrélation relevée entre les trois ensembles de données (MEBE *in situ*, *ex situ* et DRX) justifie ainsi *a posteriori* la démarche expérimentale qui a été adoptée. De plus, elle

indique également que le faisceau d'électrons ne modifie pas de manière significative l'évolution des systèmes étudiés lors des traitements thermiques réalisés *in situ* dans le MEBE. En effet, dans le cas de l'oxyde de cérium, le faisceau électronique aurait pu interagir avec le matériau et induire une réduction du Ce (IV) en Ce (III) et, de fait, probablement influencer la cinétique de croissance des cristallites durant le traitement thermique. Pour des raisons similaires, la faible pression résiduelle dans la chambre du MEBE (comprise entre 200 et 250 Pa d'air) aurait pu modifier l'évolution des matériaux lors des expériences menées *in situ*. Mais la cohérence entre ces différentes données permet de confirmer qu'il n'y a aucune influence de ces paramètres sur les modifications morphologiques des échantillons. Cela est en bon accord avec les données précédemment rapportées par Podor *et al.* [15] qui ont observé la conservation du cérium au degré d'oxydation IV dans des conditions de traitements thermiques similaires.

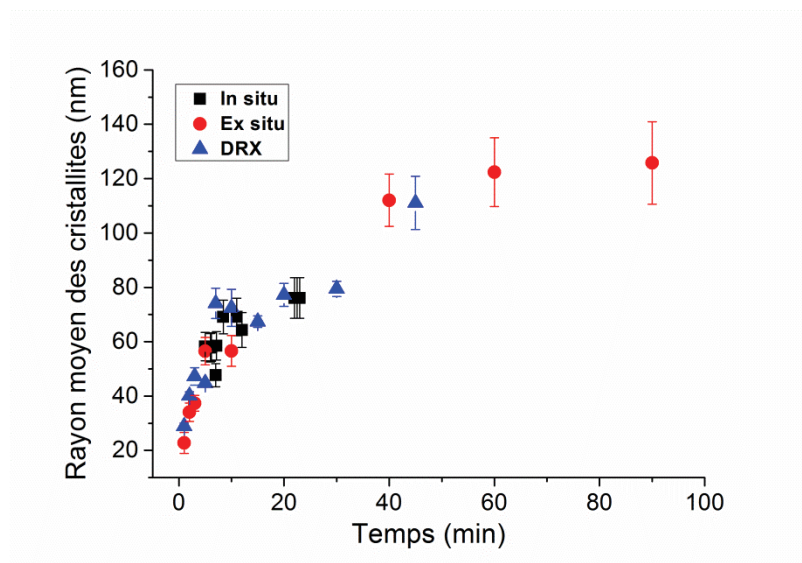


Figure 62 : Evolution de la taille moyenne des cristallites dans une microsphère de CeO₂ d'environ 400 nm de diamètre au cours d'un traitement thermique à 1100 °C : observations MEBE-HT *in situ* (■), méthode dite « *ex situ* statistique » (●), et affinement Rietveld des diffractogrammes de rayons X (▲).

La cohérence entre les résultats obtenus par MEBE et par DRX montre en outre que le suivi de l'évolution microstructurale d'un grain isolé est représentatif de l'évolution d'une population plus large de microsphères polycristallines au cours d'un traitement thermique. En effet, lors de l'étude réalisée par DRX, puis par la méthode dite « *ex situ* statistique » qui permet de quantifier le comportement d'une population de 30 grains environ, la taille moyenne des cristallites déterminée à partir d'une poudre (constituée de plusieurs microsphères) est similaire à celle déterminée en suivant l'évolution d'une microsphère isolée *in situ* par MEBE-HT.

2.2. Effet de la taille des microsphères sur la croissance des cristallites

La croissance des cristallites pourrait être induite par des processus similaires à ceux qui conduisent à la diminution de l'énergie libre du système au cours du frittage d'un compact. Cette diminution de l'énergie de surface se fait notamment par formation d'interfaces

solide/solide de faible tension superficielle à la place d'interfaces solide/gaz [16,17]. Dans ce cas, la tension de surface des microsphères pourrait avoir une influence sur les cinétiques de croissance des cristallites. En effet, étant donné que le rapport surface/volume varie avec le rayon de la microsphère, la tension de surface pourrait modifier le processus de croissance des cristallites, en particulier pour les plus petites microsphères étudiées. La croissance des cristallites serait donc dans ce cas dépendante de la taille des grains.

Toutefois, dans le cadre de cette étude, aucune corrélation n'a été observée entre le volume initial des microsphères et la taille moyenne des cristallites. En effet, même si le diamètre des microsphères utilisées varie entre 300 nm et 800 nm pour CeO_2 et entre 300 nm et 400 nm pour ThO_2 , la taille moyenne des cristallites déterminée reste indépendante de la taille initiale des microsphères au cours du traitement thermique.

A titre d'exemple, les résultats obtenus après 2,5 min de traitement thermique à 1050°C de microsphères de CeO_2 de tailles différentes sont rapportés sur la Figure 63. L'ajustement linéaire de la courbe présentant la variation du volume moyen des microsphères en fonction du nombre de cristallites conduit à l'obtention d'un volume moyen pour une cristallite d'environ $(12,5 \pm 0,8) \times 10^4 \text{ nm}^3$ (qui correspond à un diamètre d'environ 30 nm), quelle que soit la taille des microsphères. Par conséquent, les mécanismes mis en jeu lors de la croissance des cristallites sont probablement majoritairement indépendants du diamètre initial des microsphères.

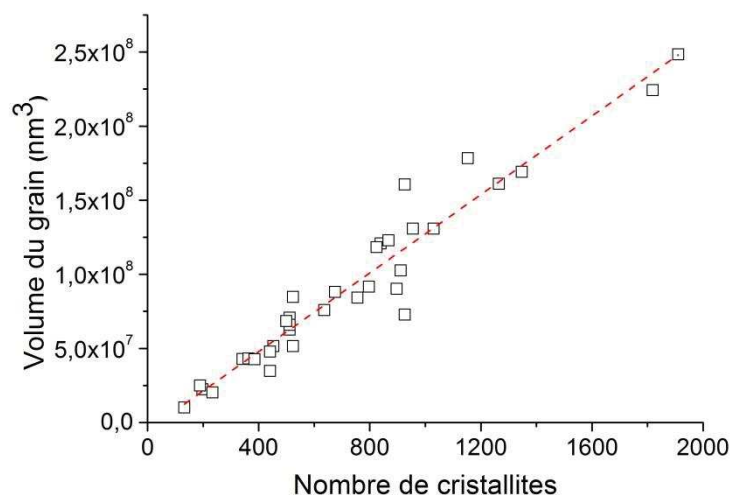


Figure 63 : Variation du volume moyen des microsphères de CeO_2 en fonction du nombre de cristallites ($T = 1050^\circ\text{C}$, $t = 2,5 \text{ min}$)

3. Cinétique de croissance des cristallites

Parallèlement à l'évolution de la taille moyenne des cristallites, l'évolution du nombre de cristallites au sein d'une microsphère a été représentée en fonction de la durée de traitement thermique pour les différentes températures étudiées pour CeO_2 et ThO_2 . Les courbes obtenues ont ainsi mis en évidence la diminution progressive du nombre de cristallites au cours du

traitement thermique, jusqu'à ce qu'une microsphère monocristalline (constituée d'une cristallite unique) soit obtenue (Figure 64).

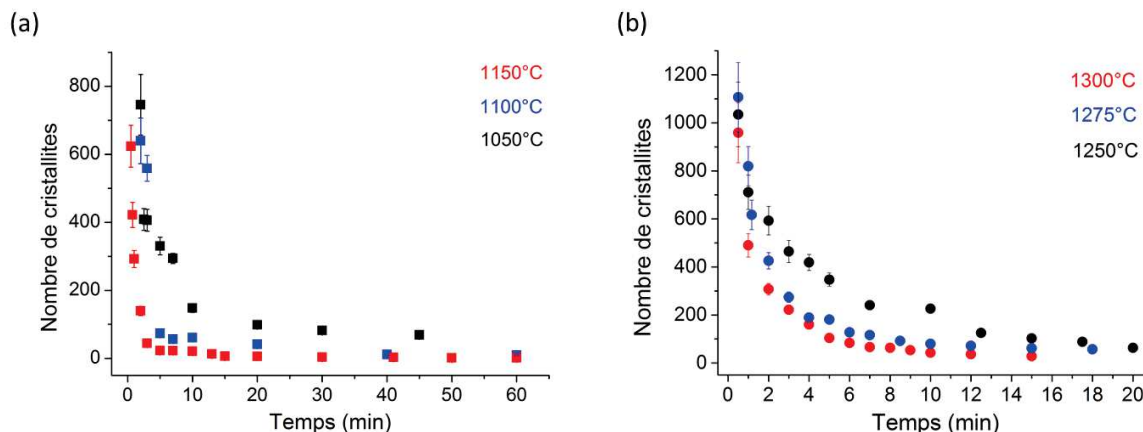


Figure 64 : Evolution du nombre de cristallites au sein des microsphères de CeO₂ (a) et de ThO₂ (b) pour différentes températures de traitement thermique.

Afin de déterminer les grandeurs cinétiques qui décrivent les mécanismes intervenant lors de la croissance des cristallites, une exploitation mathématique des différentes courbes a été réalisée. Pour cela, différentes lois mathématiques simples permettant de décrire l'évolution du nombre de cristallites au cours d'un traitement thermique ont été utilisées.

3.1. Cas de CeO₂

Dans le cas de l'oxyde de cérium, différents modèles permettant de réaliser un ajustement mathématique des courbes ont été utilisés aux différentes températures étudiées (entre 900°C et 1155°C). Le premier est le modèle de Johnson-Mehl-Avrami (JMA) qui est généralement utilisé dans le domaine des matériaux pour décrire les cinétiques d'évolution des cristallites au cours d'un traitement thermique ou d'une recristallisation (notamment lors du recuit de matériaux irradiés) [18,19,20] :

$$\alpha = \frac{N - N_0}{N_\infty - N_0} = 1 - \exp(-[k \cdot t]^n) \quad (10)$$

Avec α le paramètre de croissance, N le nombre de cristallites à un temps t , N_0 le nombre de cristallites au temps initial, N_∞ le nombre de cristallites à un temps infini, k la constante de vitesse, t le temps et n l'exposant JMA.

Néanmoins, l'utilisation de ce modèle nécessite pour obtenir des résultats cohérents, représentatifs des phénomènes observés au cours du traitement thermique, de déterminer précisément le nombre de cristallites initialement présentes au sein de la microsphère (N_0). Lors de cette étude, la détermination précise du paramètre N_0 apparaît complexe, notamment du fait de la taille nanométrique des cristallites de départ, qui les rend difficilement observables. Le modèle JMA n'a donc pas été retenu pour la détermination des données quantitatives précises.

Pour pallier ces difficultés, une loi exponentielle simple permettant de déterminer les constantes de vitesses aux différentes températures sans détermination préalable de la valeur initiale du nombre de cristallites composant les microsphères a été utilisée (11).

$$N = N_0 - A \cdot \exp(-k \cdot t) \quad (11)$$

Avec N le nombre de cristallites à un temps t , N_0 le nombre de cristallites au temps initial, A le facteur pré exponentiel, k la constante de vitesse et t le temps.

Toutefois, un tel modèle n'a pas permis d'obtenir des ajustements satisfaisants conduisant à la détermination de données cohérentes. En effet, seule la partie de la courbe correspondant aux traitements thermiques les plus longs semble être décrite correctement lors du calcul, la [Figure 65-a](#) présente à titre d'exemple l'ajustement réalisé pour les données obtenues à 1100°C. Cette loi ne permet donc pas de décrire l'ensemble des données expérimentales et d'obtenir des données cinétiques représentatives de l'évolution des microsphères pour toutes les températures étudiées : elle n'a donc pas été retenue.

Une loi en double exponentielle décroissante a enfin été utilisée pour réaliser l'exploitation mathématique des courbes (12).

$$N = N_0 - A_1 \cdot \exp(-k_1 \cdot t) - A_2 \cdot \exp(-k_2 \cdot t) \quad (12)$$

Avec N le nombre de cristallites à un temps t , N_0 le nombre de cristallites au temps initial, A_1 le facteur pré exponentiel aux temps courts, A_2 le facteur pré exponentiel aux temps longs, k_1 la constante de vitesse aux temps courts, k_2 la constante de vitesse aux temps longs et t le temps.

Cette dernière a permis de réaliser des ajustements mathématiques précis de l'évolution du nombre de cristallites et ainsi de déterminer des données cinétiques fiables. En effet, comme le montre l'exemple de l'ajustement mathématique des données obtenues à 1100°C ([Figure 65-b](#)), l'utilisation de cette loi permet de décrire toutes les données expérimentales.

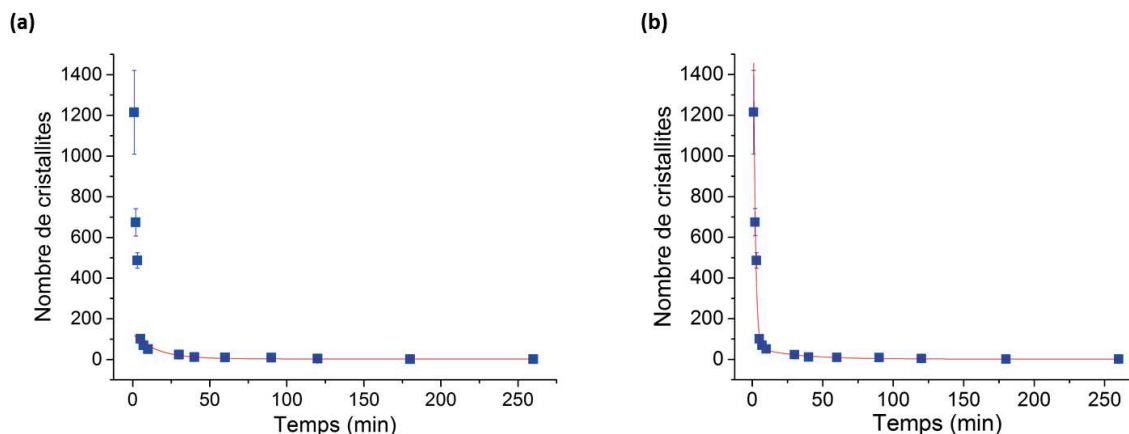


Figure 65 : Ajustement mathématique des courbes montrant l'évolution du nombre de cristallites au sein d'une microbille de CeO₂ à 1100 °C en utilisant (a) une loi exponentielle simple ($N = N_0 - A_1 \cdot \exp(-k_1 \cdot t)$) et (b) une loi en double exponentielle ($N = N_0 - A_1 \cdot \exp(-k_1 \cdot t) - A_2 \cdot \exp(-k_2 \cdot t)$).

La modélisation des données à l'aide d'une loi en exponentielle double conduit donc à décrire deux mécanismes distincts lors de la croissance des cristallites. Le premier mécanisme est prépondérant aux temps courts de traitement thermique tandis que le second devient majoritaire aux temps longs. Ainsi, pour chaque jeu de données, deux valeurs de constantes de vitesses k_1 et k_2 ont été déterminées et sont rapportées dans le [Tableau 5](#).

Tableau 5 : Constantes de vitesse déterminées à partir des données obtenues lors du traitement thermique d'une microsphère de CeO₂ entre 900°C et 1155°C, en utilisant une loi en double exponentielle ($N = N_0 - A_1 \cdot \exp(-k_1 \cdot t) - A_2 \cdot \exp(-k_2 \cdot t)$).

Température (°C)	Temps courts		Temps longs	
	k_1	$\ln(k_1)$	k_2	$\ln(k_2)$
900	37 ± 7	$3,6 \pm 0,7$	$0,002 \pm 0,001$	$-5,9 \pm 2,8$
1005	80 ± 16	$4,3 \pm 0,9$	$0,11 \pm 0,01$	$-2,2 \pm 0,3$
1050	113 ± 34	$4,7 \pm 1,4$	2 ± 2	$0,4 \pm 0,6$
1080	135 ± 40	$4,9 \pm 1,4$	$2,4 \pm 0,2$	$0,89 \pm 0,08$
1100	178 ± 44	$5,1 \pm 1,3$	$0,53 \pm 0,05$	$-0,63 \pm 0,06$
1155	204 ± 43	$5,3 \pm 1,1$	3 ± 2	$1,0 \pm 0,8$

Les constantes de vitesse obtenues pour chacune des températures de traitement thermique ont, par la suite, été utilisées pour déterminer les valeurs des énergies d'activation mises en jeu lors de la croissance des cristallites, en utilisant la loi d'Arrhenius. Deux valeurs d'énergies d'activations E_{a1} et E_{a2} , respectivement associées aux mécanismes prépondérants aux temps courts et aux temps longs lors du traitement thermique ont ainsi pu être déterminées ([Figure 66](#)).

Le premier mécanisme, qui pilote l'évolution de la nanostructure du grain au début du traitement thermique, est caractérisé par une valeur d'énergie d'activation d'environ 95 ± 15 kJ.mol⁻¹ (Figure 66-a). Cette valeur peut être considérée comme relativement faible par rapport à celles habituellement déterminées pour le frittage de matériaux de type fluorine MO₂ (typiquement entre 300 et 600 kJ.mol⁻¹) à l'échelle macroscopique [21,22]. Par exemple, Podor *et al.* [21] ont déterminé une valeur d'énergie d'activation d'environ 300 kJ.mol⁻¹ lors du frittage de compacts de CeO₂ (précurseur oxalate) entre 1000 °C et 1300 °C tandis que Kinemuchi et Watari [23] ont atteint une valeur d'environ 450 kJ.mol⁻¹ à partir d'une poudre commerciale frittée entre 1300 °C et 1600 °C.

En tenant compte de l'incertitude liée à la valeur obtenue au cours de ce travail, l'énergie d'activation déterminée peut plus vraisemblablement être corrélée à celles déterminées par différents auteurs lors de la cristallisation de CeO₂ durant un traitement thermique à relativement basse température, entre (300 °C et 600°C) [20,24]. En effet, lors de ces phénomènes de cristallisation, la croissance des domaines cohérents (ou cristallites) est induite par un mécanisme de réorientation des plans cristallins dans une même direction (Figure 67-a). Ce mécanisme est décrit dans la littérature comme l'« Oriented Attachment » (OA) qui diffère du murissement d'Ostwald classique et intervient au cours de la croissance de nanoparticules [25,26]. L'OA peut être, dans ce cas, favorisé par la présence de porosités résiduelles au sein des microsphères de CeO₂, formée après conversion thermique des oxocarbonates de cérium (Chapitre II), qui confère un certain degré de liberté aux cristallites. Par conséquent, ce mécanisme est stoppé lorsque le degré de liberté des cristallites au sein de la microsphère devient plus faible, c'est-à-dire suite à sa densification au cours du traitement thermique [27,28]. Scardi *et al.* [20] ont ainsi déterminé une valeur d'énergie d'activation d'environ 52 ± 4 kJ.mol⁻¹ lors de la croissance des nanoparticules monocristallines de CeO₂ par ce mécanisme. Cette valeur étant proche de celle déterminée dans le cas présent, la croissance des cristallites à ce stade du traitement thermique est donc probablement contrôlée par un mécanisme similaire.

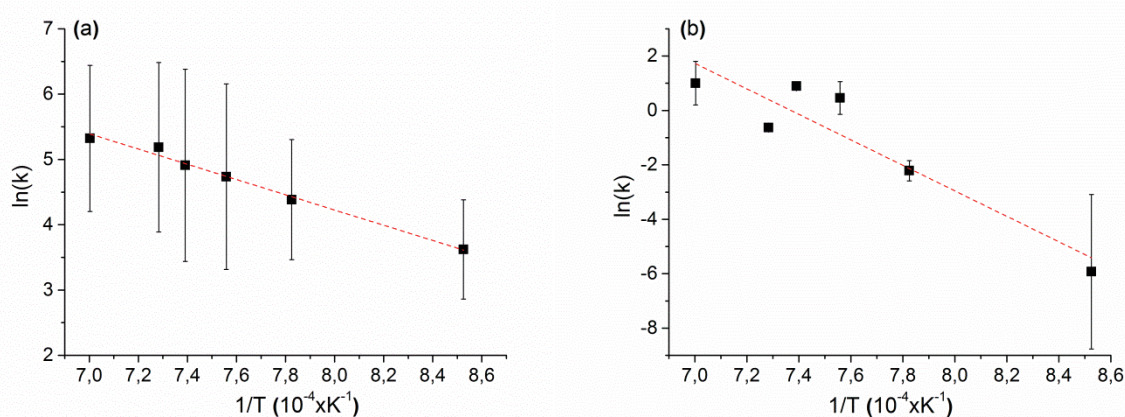


Figure 66 : Diagrammes d'Arrhenius associés à la croissance des cristallites dans une microsphère de CeO₂ entre 900 °C et 1155 °C pour (a) les temps courts de traitement thermique et (b) les temps longs de traitement thermique.

Ce mécanisme de réorientation des plans cristallins au début du traitement thermique peut être étayé par une observation fine des images électroniques en mode électrons rétrodiffusés, et en

particulier par la modification des niveaux de gris d'une même cristallite sur deux images successives ((Figure 67-a). En effet, comme indiqué précédemment, cette variation est probablement due à une modification de l'orientation cristallographique des cristallites au cours du traitement thermique. Au début du traitement thermique, l'évolution à l'échelle nanométrique des microsphères de CeO_2 est donc induite par un mécanisme de réarrangement qui favorise la formation d'un réseau continu à la place du joint de cristallites [29].

Pour les temps longs de traitement thermique, la croissance des cristallites n'étant plus pilotée par des processus de réarrangement mécanique des cristallites (OA), un second mécanisme de croissance des cristallites est considéré. L'énergie d'activation associée est de l'ordre de $390 \pm 75 \text{ kJ.mol}^{-1}$, valeur proche des énergies d'activation caractéristiques des phénomènes de croissance des grains lors du frittage d'un compact [21,22] (Figure 66-b). La croissance des grains au cours du frittage étant généralement induite par des mécanismes de diffusion de matière entre les grains, la croissance des cristallites à ce stade du traitement thermique peut être contrôlée par un mécanisme similaire (Figure 67-b). Ainsi, pour les temps longs de traitement thermique, la croissance des cristallites est pilotée par des processus de diffusion de matière entre cristallites, qui entraînent, comme observé entre les grains lors du frittage d'un échantillon massif, l'élimination des petites cristallites au profit des plus grosses. Ce mécanisme de croissance en deux étapes est proche de celui rapporté dans la littérature par Qin *et al.* [29] lors de l'étude de la calcination de grenats d'yttrium et d'aluminium (YAG). En effet, lors de cette étude la croissance rapide de la taille moyenne des cristallites entre 900°C et 1300°C a été attribuée à un mécanisme de réarrangement des cristallites (OA). A plus haute température (supérieure à 1300°C), ce mécanisme laisse place au murissement d'Ostwald.

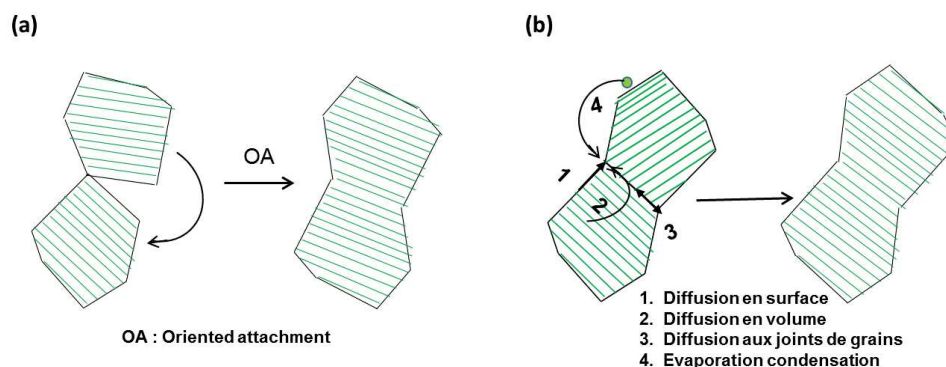


Figure 67 : Schéma représentant les mécanismes intervenant lors de la croissance des cristallites contenues dans une microsphère de CeO_2 : (a) réorientation mécanique des plans cristallins (OA) et (b) diffusion de matière entre cristallites.

3.2. Cas de ThO₂

Les données cinétiques relatives à la croissance des cristallites lors du traitement thermique d'une microsphère de ThO₂ ont ensuite été déterminées, en utilisant également une loi en double exponentielle décroissante (Figure 68).

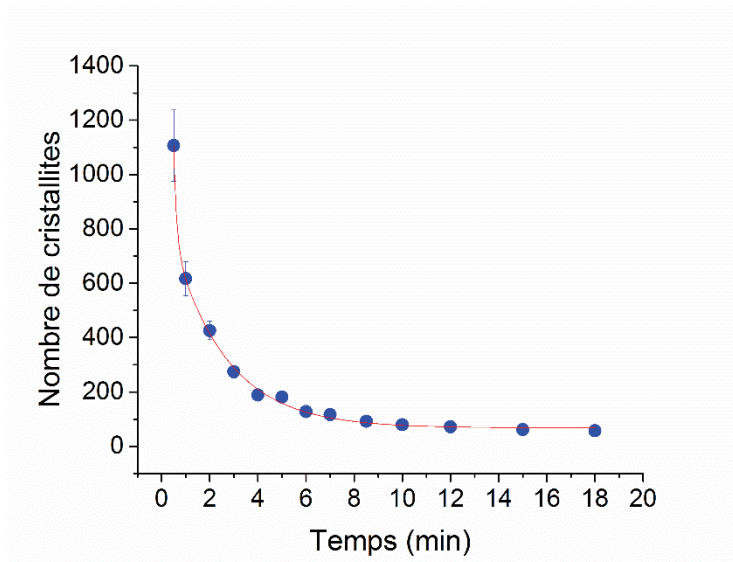


Figure 68 : Ajustement mathématique des courbes montrant l'évolution du nombre de cristallites au sein d'une microbille de ThO₂ en fonction de la durée de traitement thermique à 1275 °C en utilisant une loi en double exponentielle ($N = N_0 - A_1 \cdot \exp(-k_1 \cdot t) - A_2 \cdot \exp(-k_2 \cdot t)$).

Comme dans le cas de l'étude dédiée aux microsphères de CeO₂, l'utilisation de cette loi a permis de réaliser un ajustement mathématique fiable des courbes traitées, qui permet de tenir compte de tous les points présents sur la courbe. Cela a permis d'obtenir des données cohérentes, représentatives des phénomènes induisant les modifications morphologiques des microsphères de ThO₂. Les valeurs des constantes de vitesse k_1 (temps courts) et k_2 (temps longs) déterminées aux différentes températures étudiées (entre 1200 °C et 1300 °C) sont rapportées dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Constantes de vitesse obtenues lors du traitement thermique d'une microsphère de ThO₂ entre 1200 °C et 1300 °C en utilisant une loi en exponentielle double ($N = N_0 - A_1 \cdot \exp(-k_1 \cdot t) - A_2 \cdot \exp(-k_2 \cdot t)$).

Température (°C)	Temps courts		Temps longs	
	k_1	$\ln(k_1)$	k_2	$\ln(k_2)$
1200	$0,09 \pm 0,02$	$-2,3 \pm 0,5$	$0,35 \pm 0,07$	$-1,0 \pm 0,2$
1225	$0,12 \pm 0,03$	$-2,1 \pm 0,5$	$0,7 \pm 0,2$	$-0,3 \pm 0,1$
1250	$0,15 \pm 0,01$	$-1,8 \pm 0,2$	$1,6 \pm 1,6$	$0,5 \pm 0,5$
1275	$0,20 \pm 0,04$	$-1,6 \pm 0,3$	$2,0 \pm 0,8$	$0,6 \pm 0,3$
1300	$0,26 \pm 0,02$	$-1,3 \pm 0,1$	$3,3 \pm 0,5$	$1,2 \pm 0,2$

Les valeurs des constantes de vitesse ont été rapportées dans des diagrammes d'Arrhenius, ce qui a permis de déterminer deux valeurs d'énergies d'activation. La première correspond au mécanisme mis en jeu au début du traitement thermique et la seconde à ceux intervenant pour les temps les plus longs (Figure 69).

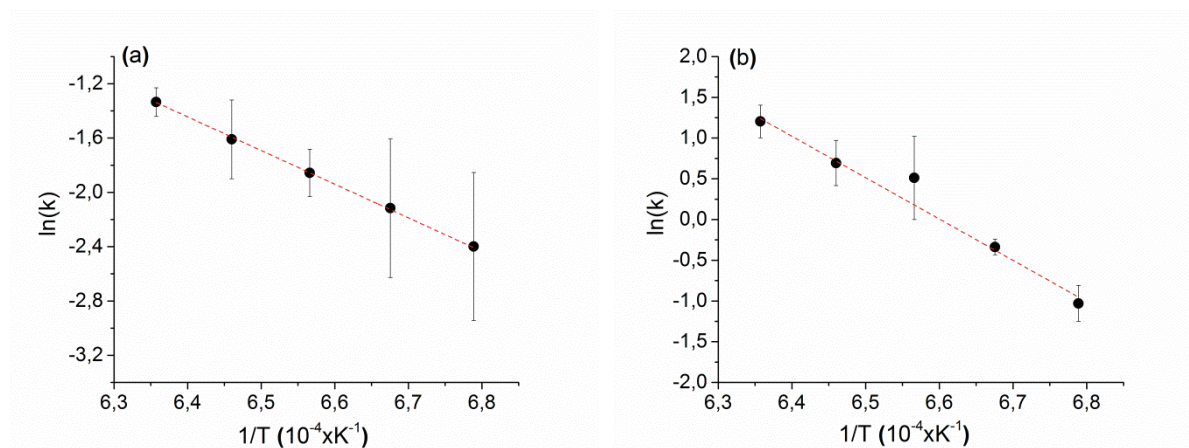


Figure 69 : Diagrammes d'Arrhenius déterminés durant la croissance des cristallites dans une microsphère de ThO₂ entre 1200°C et 1300°C pour (a) les temps courts de traitement thermique et (b) les temps longs de traitement thermique.

Au début du traitement thermique des microsphères de ThO₂, l'énergie d'activation nécessaire à l'évolution microstructurale du système déterminée est de $205 \pm 10 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Cette valeur est supérieure à celles généralement rapportées pour différents matériaux pour le mécanisme d'« Oriented Attachment » (OA) [20,30,31], qui pilote la croissance des cristallites par réorientation mécanique des plans cristallins dans une même direction. En effet, ce mécanisme demande très peu d'énergie pour se développer et est généralement caractérisé par des énergies d'activation de l'ordre de quelques dizaines à une centaine de kiloJoules par mole. Dans le cas présent, le mécanisme dit d'« Oriented Attachment » ne peut donc pas être considéré comme prédominant à ce stade du traitement thermique, contrairement à ce qui a été mis en évidence pour CeO₂. A l'inverse, l'énergie d'activation déterminée dans ce travail apparaît largement inférieure aux valeurs d'énergies d'activation obtenues lors de diverses études portant sur le frittage de compacts de ThO₂ et correspondant à des phénomènes de croissance granulaire, celles-ci étant typiquement comprises entre 435 kJ.mol^{-1} [32] et 650 kJ.mol^{-1} [33,34]. Par conséquent, le mécanisme prédominant durant la première étape ne peut pas non plus être uniquement attribué à la diffusion de matière entre les grains.

La valeur d'énergie d'activation obtenue dans ce cas est ainsi comprise entre celles caractéristiques du réarrangement mécanique des cristallites et de la diffusion de matière entre cristallites. L'hypothèse que ces deux mécanismes interviennent de manière concomitante au début du traitement thermique peut donc être formulée. Le réarrangement mécanique des plans cristallins, généralement favorisé par la microporosité présente au sein de la microsphère (qui permet la rotation et le déplacement des cristallites dans le volume du grain) [28], est probablement prépondérant durant les premières minutes du traitement thermique. Il s'atténue ensuite avec la diminution de la porosité au sein de la microsphère. La diffusion de matière entre cristallites devient alors le mécanisme prépondérant pilotant la diminution de nombre de

cristallites, suite à la diminution du degré de liberté des cristallites. Cette hypothèse est confortée par les mesures de surface spécifique des microsphères de ThO_2 , de l'ordre de $60 \text{ m}^2/\text{g}$ après conversion thermique à environ 750°C . Même si la valeur de la surface spécifique apparaît relativement élevée elle ne correspond en réalité qu'à une porosité d'environ 6 % du volume de la microsphère (taille moyenne des pores d'environ 3,5 nm). La porosité résiduelle du précurseur après conversion thermique est donc suffisante pour permettre le réarrangement des cristallites au sein de ces microsphères, mais également suffisamment faible pour que ce mécanisme reste limité aux temps très courts de traitement thermique.

La différence de porosité initiale dans les microsphères de CeO_2 et de ThO_2 pourrait donc expliquer que le réarrangement des plans cristallins (OA) soit prépondérant durant toute l'étape de traitement thermique aux temps courts pour CeO_2 et qu'il reste un phénomène secondaire dans le cas de ThO_2 . Cette différence est probablement liée à la différence de nature des précurseurs synthétisés pour chaque oxyde. L'oxocarbonate de cérium confère ainsi probablement un fort degré de liberté aux cristallites après sa conversion thermique en oxyde, phénomène moins marqué l'oxyde de thorium après sa déshydratation. En effet, la calcination de ces précurseurs a conduit à des pertes de masses relatives différentes, environ 20 % pour CeO_2 et seulement 12 % pour ThO_2 . Les oxydes obtenus après calcination ont de ce fait des propriétés différentes, notamment en termes de surfaces spécifiques et de porosité résiduelle. La nature des précurseurs synthétisés est donc un paramètre important pouvant influencer sur la nature des mécanismes mis en jeu lors du traitement thermique de ces microsphères.

Pour les temps longs de traitement thermique, la disparition de la porosité interne de la microsphère rend impossible la rotation des cristallites et la contribution du mécanisme d'OA à la croissance des cristallites devient nulle. Ce changement est caractérisé par une modification de l'énergie d'activation, qui atteint environ $420 \pm 25 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Cette valeur est ainsi similaire à celle associée à un mécanisme de diffusion, telle que celle rapportée par Clavier *et al.* [32] lors de l'étude du frittage d'un compact de ThO_2 ($435 \pm 25 \text{ kJ.mol}^{-1}$). De manière similaire à ce qui a été obtenu pour les microsphères de CeO_2 , la croissance des cristallites est donc essentiellement pilotée par la diffusion de matière entre les cristallites pour les temps longs de traitement thermique. Ce mécanisme conduit à l'élimination progressive des petites cristallites [3], leur croissance au sein de la microsphère pouvant alors être comparée à celle des grains au sein d'un compact.

4. Contrôle de la microstructure du grain

Les données extraites par traitement des images MEBE ont également été utilisées pour mettre en place une procédure permettant de contrôler la microstructure au sein d'un grain. Un tel contrôle peut être réalisé dans le cas du frittage d'un compact cru à travers l'élaboration de cartes de frittage qui représentent la variation de la densité relative du compact en fonction de la taille moyenne des grains. Cette méthode est utilisée depuis de nombreuses années pour l'élaboration de matériaux à microstructure contrôlée [35,36], mais n'a jamais été rapportée, à notre connaissance, pour décrire la croissance des cristallites au sein d'une particule de taille submicrométrique.

Pour cela, une méthode permettant de construire « une carte nanostructurale » montrant l'évolution de la densité relative d'une microsphère en fonction de la taille moyenne des cristallites qui la composent a été développée. La variation de la densité relative d'une microsphère lors d'un traitement thermique a été déterminée à partir des données obtenues après traitement des images MEBE. En effet, après formation d'une microsphère monocristalline, la densité de la microsphère est égale à la densité théorique du matériau, déterminée à partir des paramètres de maille de l'oxyde étudié ($\rho = 7,215 \text{ g.cm}^{-3}$ pour CeO_2). Le calcul de la densité relative aux différentes durées de traitement thermique est alors réalisé en déterminant le rapport entre le volume de la microsphère monocristalline et le volume de la microsphère calculé pour chaque durée de traitement thermique.

Dans le cas des microsphères de CeO_2 , la « carte nanostructurale » obtenue (Figure 70) permet, comme dans le cas d'un compact, de décrire l'évolution nanostructurale du grain et de faire le lien entre la taille des cristallites et la densité relative. Quelle que soit la température considérée, la courbe obtenue a révélé que l'évolution de la nanostructure de ces microsphères se fait en deux étapes, avec une étape de densification caractérisée par une croissance limitée de la taille des cristallites, suivie par une étape où la microsphère se densifie peu, mais pour laquelle la taille des cristallites augmente. Ces données sont en bon accord avec les deux mécanismes proposés précédemment. En effet, la densification de la microsphère intervient en même temps que la croissance des cristallites par un mécanisme de réarrangement des plans cristallins. Ce mécanisme conduit donc à une croissance modérée de la taille des cristallites. Lorsque la microsphère est plus dense, une croissance plus importante de la taille des cristallites, certainement par diffusion de matière, est observée.

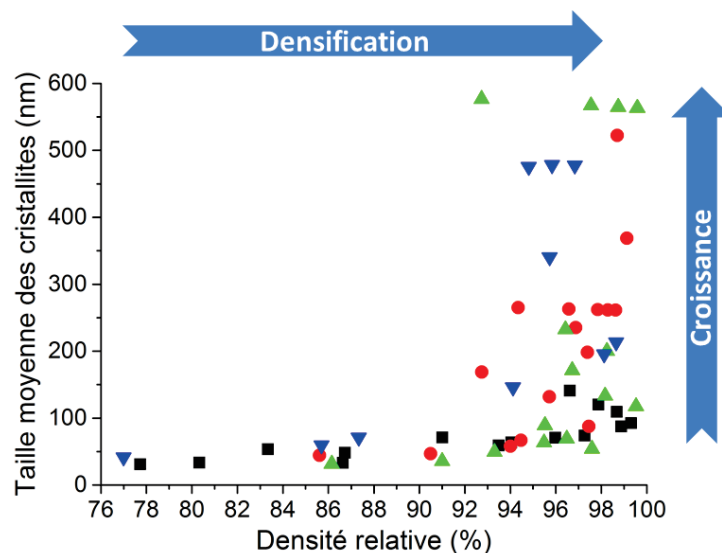


Figure 70 : Carte de l'évolution nanostructurale des microsphères d'oxyde de cérium durant des traitements thermiques réalisés à 1050 °C (■), 1100 °C (●), 1150 °C (▲) et 1200 °C (▼).

Par ailleurs, cette courbe met évidence un comportement similaire entre celui des cristallites au sein d'une microsphère et celui des grains dans un compact, pour lequel les cartes de frittage obtenues ont la même allure générale [37]. Un parallèle peut donc être fait entre la formation de ponts entre les grains au début du traitement thermique d'un compact (remplacement des

interfaces solide/gaz par des interfaces solide/solide d'énergie plus faible) et le mécanisme d'« Oriented Attachment » (OA) observé lors de la croissance des cristallites de tailles nanométriques. Ce mécanisme intervient, en effet, dans la première partie de la « carte nanostructurale » des microsphères, lorsque la densité des microsphères augmente rapidement avec la croissance des cristallites. En outre, une telle augmentation de la densité des microsphères peut également être corrélée à l'élimination des pores présents au sein du grain après conversion des précurseurs oxocarbonates en oxydes.

En revanche, la seconde partie de la « carte nanostructurale » du grain est essentiellement caractérisée par la croissance des cristallites car la densité des microsphères à ce stade est proche de celle de l'oxyde de cérium pur (densité relative proche de 1). En effet, comme le montre la [Figure 70](#), lorsque la taille des cristallites dépasse la centaine de nanomètres, la densité relative du grain est d'environ 95 %. L'évolution des microsphères est alors comparable à celle des matériaux céramiques à la fin du frittage, généralement caractérisée par de la croissance granulaire. La modification de la nanostructure des microsphères de CeO_2 au cours du traitement thermique est induite par la combinaison de deux processus qui permettent de minimiser l'énergie libre du système, comme c'est le cas lors du frittage d'un compact.

De plus, il est important de noter que la transition entre ces deux régimes (densification et croissance) intervient clairement autour de 90 % de densité relative. Même si les mécanismes qui interviennent au cours de l'évolution de la nanostructure du grain sont légèrement différents de ceux impliqués dans le développement de la microstructure lors du frittage d'un compact, la transition entre ces deux régimes (densification et croissance) semble se produire pour des valeurs très proches de densité relative. En effet, lors du frittage d'un compact, la transition entre le stade intermédiaire et le stade final intervient généralement autour de 92 % de densité relative [\[14,38\]](#).

Le traitement thermique d'une microsphère polycristalline isolée a conduit, quel que soit l'oxyde étudié, à la diminution progressive du nombre de cristallites composant la microsphère, jusqu'à ce qu'une particule dite monocristalline soit obtenue. L'exploitation des images enregistrées lors des expérimentations *in situ* et *ex situ* par MEBE a ensuite permis de quantifier les modifications morphologiques observées. Ainsi, l'évolution de différents paramètres tels que la taille moyenne des cristallites, le nombre de cristallites et la taille du grain a pu être déterminée.

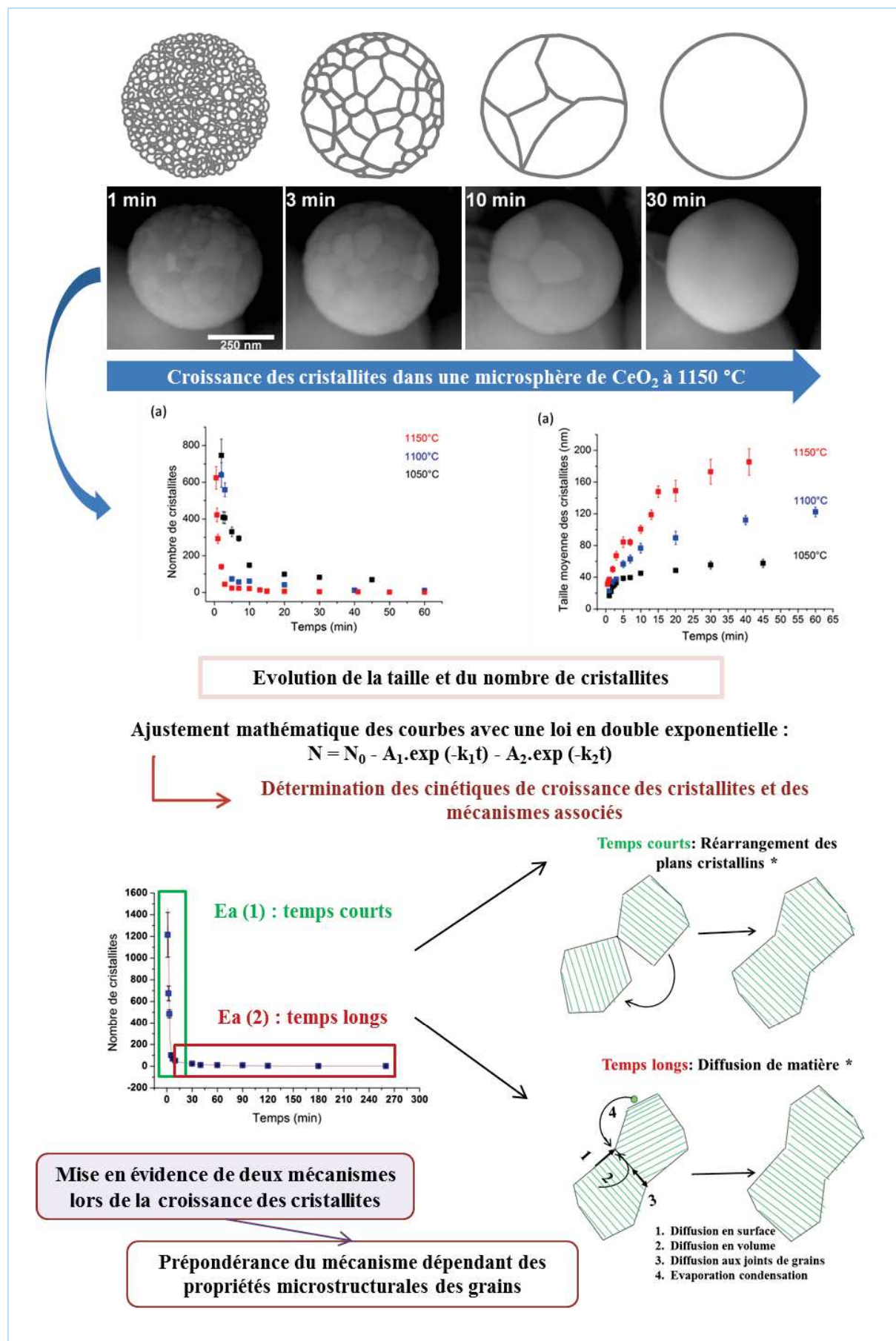
L'ajustement mathématique des courbes obtenues, en particulier celle de l'évolution du nombre de cristallites en fonction du temps, à partir d'une loi en double exponentielle ($N = N_0 - A_1 \cdot \exp(-k_1 \cdot t) - A_2 \cdot \exp(-k_2 \cdot t)$) a conduit à la détermination de données cinétiques relatives à l'évolution du système lors du traitement thermique. Les mécanismes mis en jeu au début du traitement thermique, lorsque le grain est constitué de cristallites nanométriques, ont ainsi pu être différenciés de ceux qui interviennent aux temps longs de traitement thermique, deux valeurs d'énergies d'activation distinctes ayant été déterminées.

Composés	Energie d'activation (kJ.mol ⁻¹)		Mécanismes
CeO ₂	Ea ₁ (temps courts)	95	Réarrangement (OA)
	Ea ₂ (temps longs)	390	Diffusion de matière
ThO ₂	Ea ₁ (temps courts)	200	Réarrangement et diffusion *
	Ea ₂ (temps longs)	400	Diffusion de matière

** Mécanismes intervenant simultanément lors de la croissance des cristallites*

Aux temps courts, le réarrangement des plans cristallins est prépondérant lors de la croissance des cristallites au sein des microsphères de CeO₂ et intervient successivement avec la diffusion de matière dans le cas de ThO₂. Il a été démontré que cette différence de contribution entre les mécanismes est probablement due à la nature des précurseurs synthétisés au départ, ces précurseurs conduisant à des oxydes de densités relatives différentes après conversion thermique. En effet, l'oxyde de cérium est obtenu après calcination d'un oxocarbonate de cérium (perte de masse relative d'environ 20 %) et l'oxyde de thorium après déshydratation d'un oxyde de thorium hydraté (perte de masse relative d'environ 12 %). Aux temps longs, la croissance des cristallites se fait de la même manière que la croissance des grains dans un compact, c'est-à-dire par diffusion de matière.

En outre, cette étude a permis de contrôler la microstructure d'un grain isolé par traitement thermique et de ce fait de déterminer les conditions d'élaboration des grains monocristallins, similaires à ceux généralement utilisés pour décrire le stade initial du frittage.



Références

- 1 S. Wang, F. Gu, C. Li and H. Gao, Shape-controlled of CeOHCO_3 and CeO_2 microstructures, *Journal of Crystal Growth*, **307**, 386–394 (2007).
- 2 L. Wang, R. Zhao, X. W. Wang, L. Mei, L. Y. Yuan, S. A. Wang, Z. F. Chaia and W. Q. Shi, Size-tunable synthesis of monodisperse thorium dioxide nanoparticles and their performance on the adsorption of dye molecules, *CrystEngComm*, **16**, 10469–10475 (2014).
- 3 G. I. Nkou Bouala, N. Clavier, A. Mesbah, J. Lechelle and N. Dacheux, R. Podor, *In situ* HT-ESEM study of crystallites growth within CeO_2 microspheres, *Ceramics International*, **41**, 14703–14711(2015).
- 4 G. I. Nkou Bouala, N. Clavier, J. Lechelle, J. Monnier, C. Ricolleau, N. Dacheux, and R. Podor, High-temperature electron microscopy study of ThO_2 microspheres sintering, *Journal of the European Ceramic Society*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.08.029>, (2016).
- 5 R. Podor, J. Ravaux and H. P. Brau, In Situ Experiments in the Scanning Electron Microscope Chamber-Scanning Electron Microscopy, *Viacheslav Kazmiruk Eds*, ISBN: 978-953-51-0092-8, InTech, doi: **10.5772/36433**, 31–51 (2012).
- 6 T. Kamino, T. Yaguchi and T. Hashimoto, High Temperature In-situ Electron Microscopy using a Dedicated Scanning Electron Microscope, *Microscopy and Microanalysis*, **9**, 922–923 (2003).
- 7 Y. C. Zhou and M. N. Rahaman, Hydrothermal synthesis and sintering of ultrafine CeO_2 powders, *Journal of materials research*, **8**, 1680–1686 (1993).
- 8 J. R. Johnson and C. E. Curtis, Note on Sintering of ThO_2 , *Journal of the American Ceramic Society*, **37**, 611–611 (1954).
- 9 D. C. Joy, D. E. Newbury and D. L. Davidson, Electron channeling patterns in the scanning electron microscope, *Journal of Applied Physics*, **53**, 81–122 (1982).
- 10 G. E. Lloyd, Atomic number and crystallographic contrast images with the SEM: a review of backscattered electron techniques, *Mineralogical Magazine*, **51**, 3–19 (1987).
- 11 A. K. Srivastava, P. Tiwari and R.V. Nandedkar, TEM studies on the formation of nano crystallites of Si by metal induced crystallization, *Solid State Communications*, **137**, 400–404 (2006).
- 12 S. J. Yoo, C. Y. Kim, J. W. Shin, S. G. Lee, J. M. Jeong, Y. J. Kim, S. H. Lee and J. G. Kim, Characterization of an amorphous carbon film covering a Mo grid during in situ heating TEM study, *Materials Characterization*, **78**, 31–36 (2013).
- 13 J.L. Shi, Y. Deguchi, Y. Sakabe, Relation between grain growth, densification and surface diffusion in solid state sintering - a direct observation, *Journal of Materials Science*, **40**, 5711–5719 (2005).
- 14 S. J. L. Kang, Sintering: Densification Grain Growth and Microstructure, *Elsevier Butterworth-Heinemann*, 261p (2005).
- 15 R. Podor, N. Clavier, J. Ravaux, L. Claparede, N. Dacheux and D. Bernache-Assollant, Dynamic aspects of cerium dioxide sintering: HT-ESEM study of grain growth and pore elimination, *Journal of the European Ceramic Society*, **32**, 353–362 (2012).
- 16 C. E. Hoge, J. A. Pask, Thermodynamic and geometric considerations of solid state sintering, *Ceramurgia International*, **3**, 95–99 (1977).
- 17 G. McHale, S. M. Rowan and M. I. Newton, Frenkel's method and the spreading of small spherical droplets, *J. Appl. Phys.*, **27**, 2619–2623 (1994).
- 18 A. J. Marangoni, On the use and misuse of the Avrami equation in characterization of the kinetics of fat crystallization, *Journal of the American Oil Chemists Society*, **75**, 1465–1467 (1998).

- 19** C. Tamain, F. Garrido, L. Thome, N. Dacheux and A. Ozgumus, Structural behavior of beta-thorium phosphate diphosphate (beta-TPD) irradiated with ion beams, *Journal of Nuclear Materials*, **373**, 378–386 (2008).
- 20** P. Scardi, M. Leoni, M. Mueller and R. Di Maggio, In situ size-strain analysis of nanocrystalline ceria growth, *Materials Science and Engineering: A*, **528**, 77–82 (2010).
- 21** R. Podor, N. Clavier, J. Ravaux, L. Claparede, N. Dacheux, In Situ HT-ESEM Observation of CeO₂ Grain Growth During Sintering, *Journal of American Ceramic Society*, **95**, 3683–3690 (2012).
- 22** T. S. Zhang, P. Hing, H. T. Huang and J. Kilner, Early-stage sintering mechanisms of Fe-doped CeO₂, *Journal of Materials Science*, **37**, 997–1003 (2002).
- 23** Y. Kinemuchi and K. Watari, Dilatometer analysis of sintering behavior of nano-CeO₂ particles, *Journal of the European Ceramic Society*, **28**, 2019–2024 (2008).
- 24** A. J. Allen, V. A. Hackley, P. R. Jemian, J. Ilavsky, J. M. Raitano and S. W. Chan, In situ ultra-small-angle X-ray scattering study of the solution-mediated formation and growth of nanocrystalline ceria, *Journal of Applied Crystallography*, **41**, 918–929 (2008).
- 25** J. Zhang, F. Huang and Z. Lin, Progress of nanocrystalline growth kinetics based on oriented attachment, *Nanoscale*, **2**, 18–34 (2009).
- 26** R. L. Penn and J. F. Banfield, Imperfect oriented attachment: Dislocation generation in defect-free nanocrystals, *Science*, **281**, 969–971 (1998).
- 27** F. Huang, H. Zhang and J. F. Banfield, The role of oriented attachment crystal growth in hydrothermal coarsening of nanocrystalline ZnS, *Journal of Physical Chemistry B*, **107**, 10470–10475 (2003).
- 28** D. Li, M. H. Nielsen, J. R. Lee, C. Frandsen, J. F. Banfield and J. J. De Yoreo, Direction-specific interactions control crystal growth by oriented attachment, *Science*, **336**, 1014–1018 (2012).
- 29** J. Qin, R. Yang, G. Liu, M. Li, Y. Shi, Grain growth and microstructural evolution of yttrium aluminum garnet nanocrystallites during calcination process, *Materials Research Bulletin*, **45**, 1426–1432 (2010).
- 30** H. Zhang and J. F. Banfield, Kinetics of crystallization and crystal growth of nanocrystalline anatase in nanometer-sized amorphous titania, *Chemistry of materials*, **14**, 4145–4154 (2002).
- 31** J. Zhang, Z. Lin, Y. Lan, G. Ren, D. Chen, F. Huang and M. Hong, A multistep oriented attachment kinetics: coarsening of ZnS nanoparticle in concentrated NaOH, *Journal of the American Chemical Society*, **128**, 12981–12987 (2006).
- 32** N. Clavier, R. Podor, L. Deliere, J. Ravaux and N. Dacheux, Combining in situ ESEM observations and dilatometry: An original and fast way to the sintering map of ThO₂, *Materials Chemistry and Physics*, **137**, 742–749 (2013).
- 33** H. Matzke, Diffusion processes and surface effects in non-stoichiometric nuclear fuel oxides UO₂^{2+x} and (U, Pu)O_{2±x}, *Journal of Nuclear Materials*, **114**, 121–135 (1983).
- 34** T. R. G. Kutty, K. B. Khan, P. V. Hegde, J. Banerjee, A. K. Sengupta, S. Majumdar and H. S. Kamath, Development of a master sintering curve for ThO₂, *Journal of Nuclear Materials*, **327**, 211–219 (2004).
- 35** G. Bernard-Granger and C. Guizard, Spark plasma sintering of a commercially available granulated zirconia powder: I. Sintering path and hypotheses about the mechanism(s) controlling densification, *Acta Materialia*, **55**, 3493–3504 (2007).
- 36** A. Maitre, D. Beyssen, R. Podor, Modelling of the grain growth and the densification of SnO₂-based ceramics, *Ceramics International*, **34**, 27–35 (2008).

37 L. Claparede, N. Clavier, N. Dacheux, P. Moisy, R. Podor and J. Ravaux, Influence of Crystallization State and Microstructure on the Chemical Durability of Cerium-Neodymium Mixed Oxides, *Inorganic Chemistry*, **50**, 9059–9072 (2011).

38 D. Bernache-Assolant, Chimie-physique du frittage, *Hermès Eds*, 348p (1993).

Chapitre V :
**Etude expérimentale du stade initial du
frittage de CeO_2 et de ThO_2**

Après le suivi du comportement d'une microsphère isolée, qui a permis de déterminer les mécanismes mis en jeu lors de la croissance des cristallites ainsi que les conditions de préparation de grains monocristallins [1], l'étude du stade initial du frittage de CeO₂ et de ThO₂ sera entreprise en considérant à la fois des systèmes poly- et monocristallins [2,3]. En utilisant les procédures expérimentales détaillées précédemment, le suivi *in situ* et *ex situ* par MEBE du frittage de deux microsphères en contact sera effectué pour chacun de ces oxydes. Ainsi, l'élaboration du pont entre les microsphères en contact pourra être observée dans une gamme de température comprise entre 1000 °C et 1225 °C pour CeO₂ et entre 1175 °C et 1300 °C pour ThO₂. L'exploitation des images MEBE enregistrées au cours de ces expériences va, par la suite, conduire à la détermination de l'évolution de différents paramètres d'intérêt tels que la taille du pont, les angles dièdres, les rayons des grains et la distance entre les centres des grains, généralement utilisés pour décrire la première étape du frittage [4,5]. L'exploitation de ces courbes à l'aide de différentes lois analytiques permettra ensuite de déterminer les cinétiques de frittage ainsi que les différents mécanismes associés.

En travaillant en parallèle avec des grains monocristallins, similaires à ceux utilisés dans les travaux de modélisation, et des grains polycristallins, plus proches des systèmes réels, l'influence de la polycristallinité des grains sur les cinétiques et les mécanismes mis en jeu au cours du frittage pourra être mise en évidence. En parallèle, la comparaison des données expérimentales avec celles obtenues par simulation numérique en utilisant le code SALAMMBO sera également présentée [6,7].

1. Frittage des microsphères de CeO_2

1.1. Evolution microstructurale

Le suivi *in situ* par MEBE-HT de la première étape du frittage des microsphères de CeO_2 a été réalisé dans une gamme de température comprise entre 1000 °C et 1225 °C. Cette étude a permis d'observer de manière continue, avec une résolution temporelle de 1 à 30 secondes, les modifications morphologiques se produisant sur des systèmes composés de deux microsphères en contact au cours d'un traitement thermique. Ces modifications ont été clairement mises en évidence sur les séries d'images MEBE enregistrées durant ces expériences. A titre d'exemple, deux séries d'images MEBE enregistrées lors du traitement thermique de deux microsphères de CeO_2 à 1050 °C, composées de grains monocristallins (une cristallite unique) (Figure 71-b) et de grains polycristallins (Figure 71-a), sont présentées à la Figure 71.

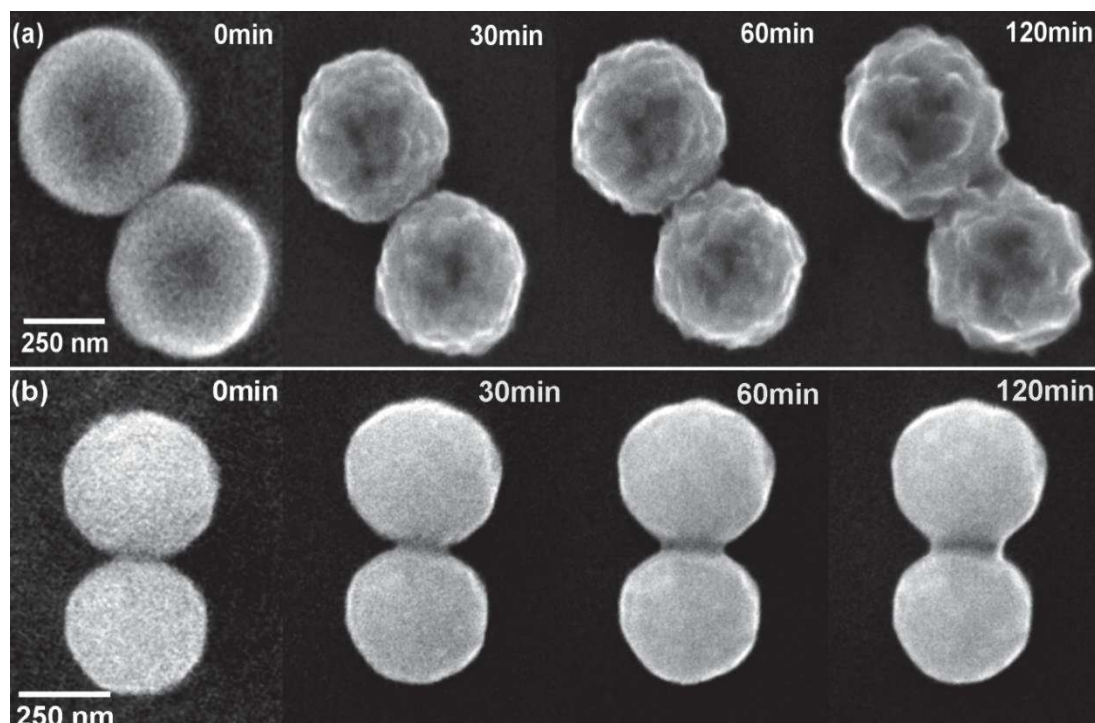


Figure 71 : Observation *in situ* par MEBE-HT du frittage de deux microsphères de CeO_2 à 1050 °C :
(a) grains polycristallins et (b) grains monocristallins

Dans tous les cas, la formation puis la croissance progressive d'un pont entre les microsphères initialement en contact ont été observées. Des modifications morphologiques similaires se sont produites aux autres températures de frittage étudiées (entre 1000 °C et 1225 °C), avec des cinétiques différentes. De plus, quelle que soit la température utilisée, la croissance du pont entre les microsphères s'est avérée être systématiquement plus rapide pour les grains polycristallins que pour les grains monocristallins, dans les mêmes conditions de traitement thermique. Par exemple, après 120 min de traitement thermique à 1050 °C, le pont formé entre des microsphères polycristallines, d'environ 500 nm de diamètre, atteint environ 250 nm tandis qu'il n'atteint que 180 nm pour des microsphères monocristallines de taille équivalente (Figure 71).

Lors du traitement thermique des microsphères polycristallines, la croissance du pont s'accompagne par ailleurs simultanément de la diminution progressive du nombre de cristallites composant les microsphères de départ. En effet, la taille moyenne des cristallites, évaluée à environ 25 nm après 30 min de traitement thermique à 1050 °C, atteint jusqu'à 100 nm après 120 min à la même température (Figure 71-a). Un comportement similaire avait précédemment été observé lors du traitement thermique d'une microsphère isolée de CeO_2 [1,8], conduisant alors à la formation de microsphères monocristallines. Dans le cas du frittage de deux microsphères, le même comportement a été observé pour des températures supérieures ou égales à 1150 °C, deux grains monocristallins liés par un pont étant alors formés à l'issue du traitement thermique.

De plus, les cinétiques de croissance de cristallites observées pour une microsphère isolée et deux microsphères en contact, apparaissent assez proches. En effet, lors du traitement thermique de deux microsphères en contact à 1050 °C, la taille moyenne des cristallites est similaire à celle déterminée précédemment pour un système composé d'une microsphère isolée, et égale à environ 100 nm après 120 min. La formation du pont entre les microsphères n'a donc pas d'influence significative sur la cinétique de croissance des cristallites au sein du grain.

1.2. Evolution des différents paramètres d'intérêt

Les images MEBE enregistrées lors du traitement thermique de ces microsphères, à différentes températures, ont ensuite été traitées afin de quantifier la variation de différents paramètres généralement utilisés pour la description théorique de la première étape du frittage. Comme détaillé dans le Chapitre III, les logiciels Fiji [9] et ImageJu [10] ont été utilisés, ce qui a permis de déterminer pour chaque image les valeurs de paramètres tels que la taille du pont, les rayons des grains, la distance entre les centres des grains et les angles dièdres. L'évolution de ces paramètres, déterminée après traitement d'images MEBE enregistrées au cours d'un traitement thermique à 1100 °C, est présentée à la Figure 72 à titre d'exemple.

L'évolution de la taille du pont durant le frittage est représentée à la Figure 72-a pour les grains polycristallins ($r \approx 250$ nm) et monocristallins ($r \approx 200$ nm). Cette évolution est plus rapide lors du frittage avec des grains polycristallins qu'avec des grains monocristallins. Il est important de préciser que la faible différence (≈ 50 nm) entre le rayon des grains polycristallins et celui des grains monocristallins n'a pas d'influence significative sur l'évolution des systèmes étudiés. Pour les grains monocristallins, les courbes obtenues ont mis en évidence une croissance rapide de la taille du pont au cours des premières minutes de traitement thermique, puis l'obtention d'une valeur quasi constante d'environ 90 nm après 30 min à 1100 °C. A l'inverse, dans les mêmes conditions de traitement thermique, le pont formé entre les grains polycristallins continue à croître pour atteindre jusqu'à 200 nm après 60 min à 1100 °C. La tendance précédemment observée sur les séries d'images MEBE est ainsi confirmée en comparant les données quantitatives obtenues.

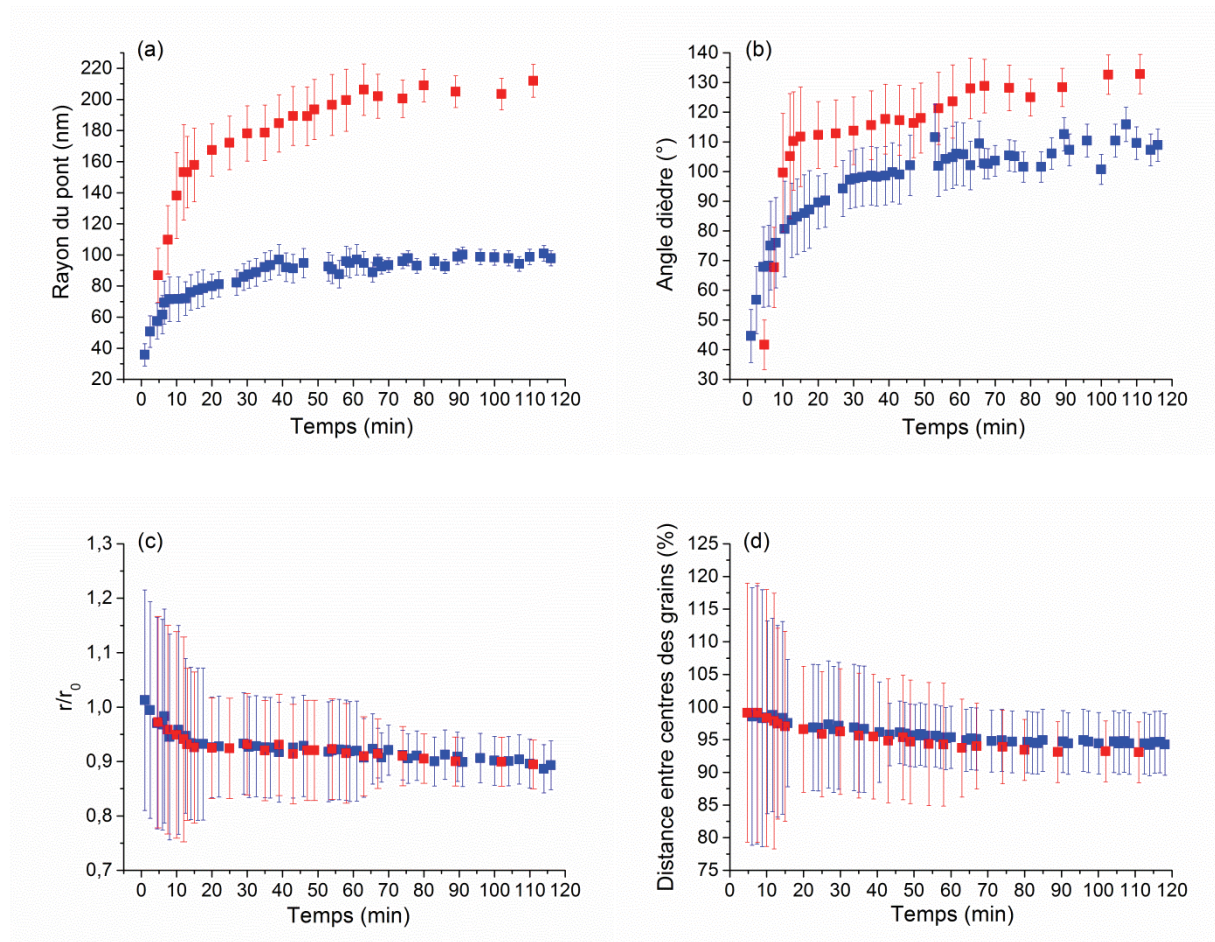


Figure 72 : Evolution de différents paramètres d'intérêt durant le frittage des microsphères polycristallines (■) et monocristallines (■) de CeO_2 à 1100 °C : (a) taille du pont, (b) angles dièdres, (c) rayon des grains et (d) distance entre les centres des grains.

Simultanément à la croissance du pont, la croissance de l'angle formé par le contact des deux microsphères dans la région du pont a été observée. Pour les systèmes formés de monocristaux, généralement utilisés dans les modèles de simulation numérique, cet angle est désigné comme étant un angle dièdre et sa valeur est contrôlée par l'équilibre des forces au point triple formé par le contact entre les deux monocristaux [11]. Par conséquent, cette valeur ne reflète pas une réalité physique, au sens strict, pour les grains polycristallins car pour ce système il existe autant d'angles dièdres que de jonctions triples formées par les cristallites en contact lors de l'élaboration du pont. Cependant, quelle que soit la nature des grains utilisés, l'angle dièdre reste un paramètre pertinent pouvant être considéré au sens géométrique du terme lors du frittage de particules sphériques. Il permet en effet de décrire l'évolution globale des systèmes étudiés, qu'ils soient poly- ou monocristallins. Son évolution est par ailleurs assez similaire à celle de la taille du pont, c'est-à-dire plus rapide au départ pour les grains polycristallins (Figure 72-b). En effet, l'angle dièdre finit par atteindre un état d'équilibre avec une valeur plus importante pour les grains polycristallins (autour de 120 °) que pour les grains monocristallins (environ 100 °).

A l'inverse, la variation des rayons des grains (r_1 et r_2) et de la distance entre les centres des grains est similaire pour les deux types de systèmes étudiés. Ces paramètres peuvent donc être considérés comme faiblement dépendants, voire indépendants, de la microstructure initiale des grains. En effet, la variation relative des rayons des grains (r/r_0) reste systématiquement limitée à environ 10 % après 100 min de traitement thermique à 1100 °C (Figure 72-c). Comme démontré lors du traitement thermique d'une microsphère isolée [1], cette diminution de la taille des grains est principalement due au réarrangement intragranulaire suite à l'élimination des pores et défauts présents dans le grain au cours du traitement thermique, favorisée par la diffusion de matière entre les cristallites [2]. Pour les grains monocristallins, lors du traitement thermique d'une microsphère isolée, la modification de la morphologie probablement induite par un réarrangement intragranulaire a également été observée [1]. Le réarrangement intragranulaire des grains monocristallins conduisant à l'élimination de défauts de structure pourrait expliquer la modification de la taille des grains dans ce cas.

La formation du pont entre les microsphères a enfin été accompagnée par une légère diminution de la distance entre les centres des grains (Figure 72-d). Cette dernière est comparable au retrait relatif observé lors du frittage d'un compact, par exemple par dilatométrie, et traduit donc la densification progressive du système étudié [12]. Il est important de noter que ce phénomène est généralement associé à la deuxième étape du frittage, caractérisée par l'élimination de la porosité ouverte, lors de la densification d'un compact [13]. Les observations réalisées *in situ* par MEBE au cours de cette étude montrent ainsi que la densification débute plus tôt et est concomitante avec la formation des ponts entre les grains durant le frittage. Il n'existe donc pas une limite claire entre les différentes étapes du frittage, en particulier entre la première et la deuxième étape. Une évolution similaire a également été observée lors du frittage de microsphères d'oxyde de zirconium, les systèmes étudiés étant constitués de grains polycristallins ou monocristallins [14,15].

1.3. Mécanismes de croissance du pont et énergies d'activation associées

Au cours de la première étape du frittage, la vitesse d'élaboration du pont entre les grains est généralement représentée par un paramètre adimensionnel (λ), qui permet notamment de comparer les modifications morphologiques qui interviennent sur des systèmes constitués de grains de tailles différentes. Ce paramètre appelé avancement relatif du frittage est défini comme le rapport entre le rayon du pont (x) et le rayon moyen des grains (r) pour des grains de tailles légèrement différentes : $\lambda = x / r$ [13,16]. Lors de cette étude, le rayon du pont (x) et le rayon moyen des grains ($r = (r_1 + r_2) / 2$) ont été obtenus par traitement des images enregistrées lors des observations *in situ* réalisées à différentes températures. A titre d'exemple, l'évolution du paramètre x/r au cours du traitement thermique de microsphères poly- ou monocristallines de CeO₂ à 1100 °C sont présentées à la Figure 73.

Comme attendu, l'avancement du frittage semble être principalement piloté par la variation de la taille du pont pour les deux systèmes étudiés. En effet, le rayon moyen des grains ne varie que très peu au cours du traitement thermique, cette variation étant similaire pour les grains polycristallins et monocristallins. Seule la taille du pont va donc influencer l'avancement du

frittage. Quelles que soient les conditions expérimentales utilisées, le degré d'avancement du frittage apparaît ainsi systématiquement plus élevé pour les grains polycristallins que pour les grains monocristallins. Ces résultats sont en bon accord avec ceux précédemment rapportés par Slamovich et Lange [14] pour le frittage des microsphères de ZrO₂. Pour les grains polycristallins, l'observation de l'évolution microstructurale des microsphères a montré que, du fait de la croissance des cristallites contenues dans chaque grain, les cristallites présentes dans la région du pont sont incapables de maintenir le système dans une configuration d'équilibre. Par conséquent, le système composé de grains polycristallins n'atteint quasiment jamais un état stable (ou d'équilibre). La cristallinité des poudres s'avère donc être un paramètre déterminant qui peut influencer le comportement des matériaux à une échelle microscopique [2,8] comme macroscopique [15], et il doit donc être pris en compte lors de l'étude du frittage des matériaux céramiques.

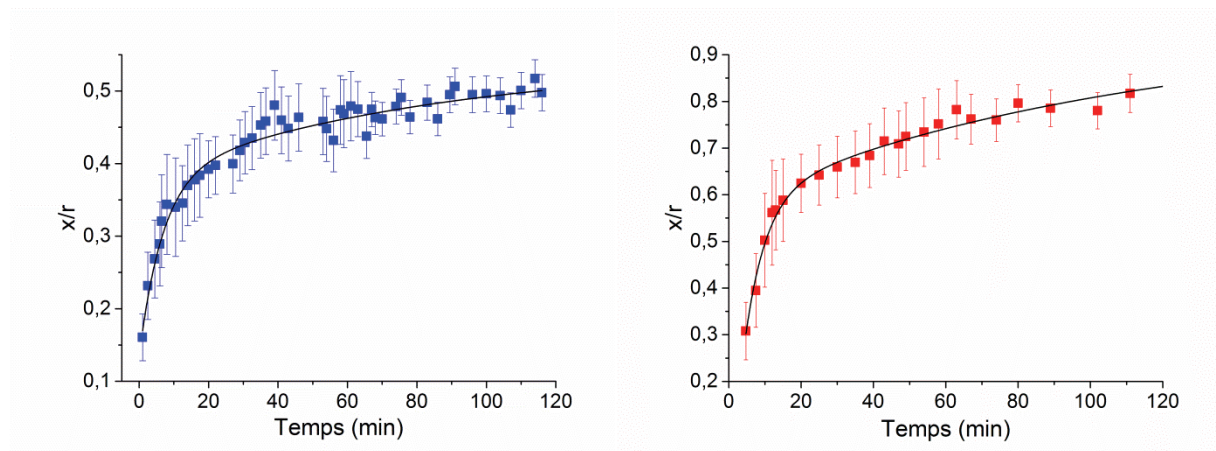


Figure 73 : Evolution de l'avancement du frittage ($\lambda = x/r$) durant le traitement thermique de deux grains polycristallins (■) et monocristallins (■) de CeO₂ à 1100 °C. L'ajustement mathématique de ces courbes a été réalisé à l'aide d'une loi exponentielle pour les grains polycristallins et en utilisant la loi de croissance des ponts pour les grains monocristallins.

Afin de déterminer des données cinétiques relatives aux modifications morphologiques observées lors de ces expériences, en particulier l'énergie d'activation, l'évolution de l'avancement du frittage (λ) déterminée pour les différentes températures étudiées (1050 °C – 1225 °C) a été exploitée. Pour cela, différents modèles analytiques permettant de réaliser l'ajustement mathématique de ces courbes et de déterminer des constantes cinétiques ont été utilisés. Pour les grains monocristallins, utilisés pour la simulation numérique de la première étape du frittage, une loi permettant de décrire les cinétiques d'avancement du frittage est disponible dans la littérature. La loi la plus couramment utilisée pour décrire le premier stade du frittage, appelée loi de croissance du pont (13), a été développée dans les années 1950 et a été utilisée pour réaliser l'ajustement mathématique de ces différentes courbes [13,17,18].

$$\lambda^n = \left(\frac{x}{r}\right)^n = \frac{k \cdot t}{r^m} \quad (13)$$

Avec $\lambda = x/r$ le paramètre d'avancement du frittage, k la constante de vitesse, t la durée du traitement thermique, n et m des exposants caractéristiques du mécanisme de diffusion

prépondérant au cours du frittage (principalement la diffusion en surface, en volume ou aux joints de grains) (**Chapitre I**).

Lors de cette étude, la loi cinétique de croissance du pont (1) a été pour la première fois utilisée à l'échelle microscopique pour déterminer la cinétique d'élaboration du pont entre les grains. Lors de l'utilisation de cette loi, l'ajustement mathématique des courbes représentant la variation de x/r en fonction du temps a conduit à la détermination des valeurs des constantes apparentes $k' = (k/r^m)^{1/n}$, de n et de m . Ceci a permis de remonter aux valeurs des constantes cinétiques k à chaque température par simple calcul mathématique (**Tableau 7**).

Tableau 7 : Valeurs des constantes de vitesse obtenues durant le frittage de grains monocristallins en utilisant la loi de croissance des ponts ($\lambda^n = \frac{k \cdot t}{r_m}$) et pour les grains polycristallins en utilisant une loi exponentielle ($\lambda = a_0 \cdot \exp(kt) + \lambda_0$).

Température (°C)	Grains monocristallins			Grains polycristallins		
	$k' = (k/r^m)^{1/n}$	k	$\ln(k)$	$k' = 1/k$	k	$\ln(k)$
1050	$0,170 \pm 0,002$	$2 \times 10^4 \pm 3 \times 10^2$	$10,0 \pm 0,1$	-63 ± 4	$0,016 \pm 0,001$	$-4,1 \pm 0,3$
1100	$0,220 \pm 0,007$	$2 \times 10^5 \pm 5 \times 10^3$	$12,0 \pm 0,4$	-28 ± 2	$0,035 \pm 0,002$	$-3,3 \pm 0,2$
1150	$0,290 \pm 0,005$	$6 \times 10^5 \pm 1 \times 10^4$	$13,3 \pm 0,2$	-	-	-
1200	$0,360 \pm 0,007$	$3 \times 10^6 \pm 6 \times 10^4$	$14,9 \pm 0,3$	-14 ± 2	$0,070 \pm 0,008$	$-2,6 \pm 0,3$
1225	-	-	-	-7 ± 1	$0,15 \pm 0,02$	$-1,8 \pm 0,2$

Les valeurs de k déterminées à chacune des températures de traitement thermique ont ensuite été rapportées dans un diagramme d'Arrhenius de manière à déterminer les valeurs d'énergies d'activation correspondant aux mécanismes mis en jeu lors du stade initial du frittage de CeO₂.

Pour les microsphères monocristallines, l'énergie d'activation déterminée en utilisant la loi de croissance du pont est d'environ 516 ± 27 kJ.mol⁻¹ (**Figure 74-a**). Cette valeur est comparable à celles rapportées dans la littérature pour le frittage d'un compact de CeO₂, pour lequel la densification et la croissance granulaire au cours du frittage se font essentiellement par diffusion de matière. Toutefois, la valeur déterminée dans ce cas est clairement située dans la limite haute des énergies d'activation rapportées par différents auteurs pour le frittage de CeO₂ et déterminées dans diverses conditions expérimentales [19,20]. Par exemple, de Florio *et al.* [21] ont déterminé une valeur d'énergie d'activation d'environ 325 kJ.mol⁻¹ lors du frittage de CeO₂ tandis que Chen *et al.* [22] atteignent environ 580 kJ.mol⁻¹ pour le même oxyde. Cette disparité pourrait s'expliquer par l'influence de différents paramètres tels que le rapport O/Ce ou l'atmosphère de traitement thermique.

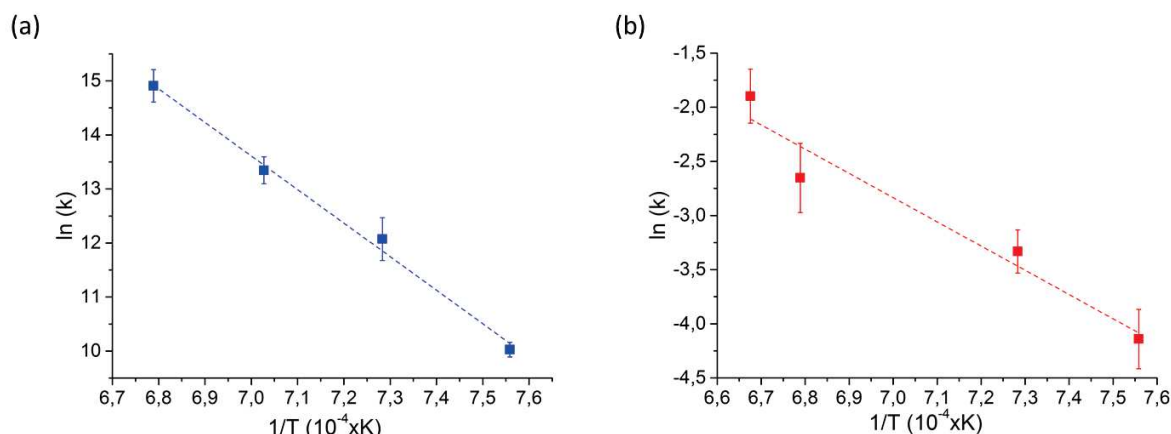


Figure 74 : Diagrammes d'Arrhenius établis à partir des données issues du frittage des microsphères de CeO₂ entre 1050 °C et 1225 °C. (a) grains monocristallins (■) et (b) grains polycristallins (■).

Pour les grains polycristallins, les données expérimentales ont été déterminées en utilisant une loi exponentielle simple pour l'ajustement mathématique des courbes (Figure 73-a). En effet, la loi cinétique de croissance du pont (1) utilisée précédemment a été développée en se basant sur l'hypothèse de l'utilisation de grains monocristallins lors du frittage [4]. De ce fait, cette loi ne peut pas être appliquée aux systèmes polycristallins. Pour ces derniers, il n'existe actuellement dans la littérature aucun modèle permettant de décrire les cinétiques de frittage. Par conséquent, une loi exponentielle, correspondant à une cinétique de premier ordre (14), a été utilisée pour la détermination des données cinétiques relatives au frittage de ces systèmes. Comme précédemment, les valeurs de k déterminées à partir de cette loi sont présentées dans le Tableau 7.

$$\lambda = a_0 \cdot \exp(kt) + \lambda_0 \quad (14)$$

Avec $\lambda = x/r$ le paramètre d'avancement du frittage, λ_0 l'avancement du frittage à $t = 0$, k la constante de vitesse, t la durée du traitement thermique et a_0 le facteur pré-exponentiel.

Une énergie d'activation de $186 \pm 31 \text{ kJ.mol}^{-1}$ a été déterminée en traçant le diagramme d'Arrhenius à partir des valeurs de constantes de vitesses déterminées dans le cas des grains polycristallins (Figure 74-b). Cette valeur est largement inférieure à celle déterminée lors du frittage de grains monocristallins, indiquant ainsi que les mécanismes entraînant l'élaboration du pont, ou de manière plus générale les modifications morphologiques observées, sont probablement différents pour les deux systèmes étudiés. Une fois encore, ces résultats mettent en évidence l'influence de la polycristallinité des grains sur l'évolution des échantillons frittés.

Par ailleurs, l'énergie d'activation obtenue est également beaucoup plus faible que les valeurs généralement rapportées dans la littérature pour le frittage de compacts de CeO₂. L'élaboration du pont entre les grains polycristallins ne se fait pas par un mécanisme de diffusion pur mais plus probablement par la combinaison de différents mécanismes qui interviennent simultanément. Au début du traitement thermique, plusieurs cristallites de tailles nanométriques sont présentes dans la région de contact entre les deux microsphères : à ce stade, la formation initiale du pont entre les grains se fait probablement par simple réorientation des plans cristallins dans une même direction, ce qui entraîne la formation d'un réseau continu entre les

microsphères. Ce mécanisme de réorientation des plans cristallins, également connu sous le nom d'« Oriented Attachment » (OA) [23,24], conduit à la formation d'un pont constitué de plusieurs cristallites dans la région de contact entre les microsphères. Dans le cas des nanoparticules de CeO₂, il est associé à des valeurs d'énergies d'activation comprise entre $52 \pm 4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ [25] et de $95 \pm 15 \text{ kJ.mol}^{-1}$ [1].

Lors de l'étude réalisée avec une microsphère de CeO₂ isolée, le mécanisme d'« Oriented Attachment » a été identifié comme un des mécanismes pilotant la croissance des cristallites au sein de la microsphère. Lors de cette précédente étude, il a été démontré que ce mécanisme, associé à une énergie d'activation d'environ $95 \pm 15 \text{ kJ.mol}^{-1}$, intervient au début du traitement thermique lorsque les cristallites ont un degré de liberté élevé au sein de la microsphère. Dans le cas des systèmes à deux grains, l'OA est donc également prépondérant au début du traitement thermique, lorsque les microsphères sont peu denses et que la mobilité des cristallites est possible.

Après la formation initiale du pont, les grains polycristallins sont encore constitués de plusieurs cristallites. En effet, le mécanisme de réarrangement mécanique conduit seulement à une croissance modérée des cristallites qui conservent globalement une taille nanométrique, même si cette croissance est également accompagnée par la densification progressive des microsphères. Cette densification entraîne ainsi une diminution du degré de liberté des cristallites du fait de l'élimination de la porosité présente au sein des microsphères, ce qui diminue fortement leur capacité à se réorienter dans une même direction. En effet, le mécanisme d'OA ne peut intervenir que lorsque les cristallites sont de tailles nanométriques et qu'elles ont un degré de liberté important au sein du grain. Lorsque les cristallites font quelques nanomètres et que les microsphères sont plus denses, la croissance n'est plus entraînée par un réarrangement mécanique, mais plus probablement contrôlée par un mécanisme de diffusion. La croissance du pont s'opère alors par diffusion de matière d'une cristallite à une autre dans la région du pont, en favorisant l'élimination des petites cristallites au profit des plus grosses, comme lors de la croissance des grains au sein d'un compact.

En effet, comme indiqué précédemment, l'énergie d'activation rapportée dans la littérature pour un mécanisme de diffusion lors du frittage de CeO₂ est comprise entre 300 kJ.mol^{-1} [21,26] et 600 kJ.mol^{-1} [22,27]. Celle déterminée lors du frittage de deux microsphères polycristallines ($186 \pm 31 \text{ kJ.mol}^{-1}$) étant comprise entre les valeurs rapportées pour l'« Oriented Attachment » et la diffusion de matière, ces deux mécanismes interviennent probablement de manière simultanée lors du traitement thermique des microsphères. Une combinaison similaire de mécanismes a été précédemment mise en évidence lors de l'étude de l'évolution microstructurale d'une microsphère isolée de CeO₂ et ThO₂ [1], caractérisée par la croissance des cristallites contenues au sein des microsphères isolées (Chapitre IV). Lors de cette étude [1], l'utilisation d'une loi en double exponentielle ($\lambda = \lambda_0 - a_{01}.\exp(k_1.t) - a_{02}.\exp(k_2.t)$) avait permis de différencier ces deux mécanismes, en déterminant une énergie d'activation associée à chacun d'eux. Dans le cas présent, l'utilisation d'une loi similaire n'a pas permis d'ajuster précisément les courbes d'avancement du frittage (x/r) et ainsi de différencier de manière plus précise ces deux mécanismes. Par conséquent, ces mécanismes interviennent certainement de manière plus complexe lors du frittage de deux microsphères : il est en effet possible que le réarrangement

mécanique intervienne dans une partie de l'échantillon où les cristallites sont encore nanométriques tandis que la diffusion intervient simultanément dans une autre zone de l'échantillon composée de cristallites de taille plus importante.

Pour les grains monocristallins, une valeur d'énergie d'activation significativement plus élevée a été déterminée ($516 \pm 27 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Dans ce cas, le mécanisme d'« Oriented Attachment » (OA) ne peut pas intervenir. L'élaboration puis la croissance du pont entre les grains s'opèrent essentiellement par diffusion de matière entre les deux microsphères. La différence entre les énergies d'activation déterminées pour les grains polycristallins et les monocristallins, respectivement voisines de 200 kJ.mol^{-1} et 500 kJ.mol^{-1} , permet d'expliquer, au moins partiellement, les différences entre les valeurs rapportées dans la littérature. La cristallinité des poudres de départ, ainsi que leur microstructure (taille des cristallites, porosité, etc.), influence donc de manière significative les valeurs d'énergie d'activation déterminées par ces différents auteurs.

1.4. Mécanismes de diffusion de matière

Au cours du frittage d'un matériau, cinq mécanismes de diffusion de la matière peuvent intervenir de manière successive ou simultanée [6,28] (Chapitre I : Figure 5). Le mécanisme de diffusion prépondérant au cours du frittage de deux microsphères d'oxyde de cérium a été identifié en utilisant la loi cinétique de croissance du pont (15), qui a permis de déterminer la valeur de l'exposant n représentatif du mécanisme de diffusion prépondérant [29,30].

$$\lambda = \left(\frac{k \cdot t}{r^m} \right)^{1/n} = (k' \cdot t)^{1/n} \quad (15)$$

Pour réaliser ce calcul, le paramètre r^m a été considéré comme étant constant durant tout le traitement thermique. Cette approximation reste en bon accord avec les données obtenues après traitement d'image qui mettent en évidence une faible variation de la taille des microsphères lors du frittage. Cela a donc conduit à considérer une constante cinétique apparente $k' = k / r^m$, dont les valeurs sont rapportées dans le Tableau 7. Les valeurs de l'exposant n ont ainsi été déterminées, dans le cas du frittage des microsphères monocristallines, aux différentes températures étudiées. Ces valeurs, rapportées dans le Tableau 8, sont systématiquement proches de 6 dans la gamme de températures utilisées. De ce fait, l'élaboration du pont lors du frittage des microsphères de CeO₂ monocristallins est entraînée de manière prépondérante par un mécanisme de diffusion aux joints de grains.

Tableau 8 : Valeurs des exposants n déterminées durant le frittage de grains monocristallins de CeO₂ à différentes températures, en utilisant la loi cinétique de croissance des ponts ($\lambda^n = (k' \cdot t)^{1/n}$).

Température (°C)	n
1050	$5,3 \pm 0,9$

1100	$5,8 \pm 0,7$
1150	$6,5 \pm 0,8$
1200	$5,5 \pm 0,6$

Pour les grains polycristallins, la loi cinétique de croissance du pont utilisée précédemment pour l'identification du mécanisme de diffusion prépondérant lors du frittage de systèmes monocristallins ne peut être utilisée car elle n'est adaptée qu'à la description du frittage de systèmes monocristallins. Ainsi, la loi de similitude de Herring [31] a été utilisée pour l'identification du mécanisme de diffusion prépondérant pendant le frittage des polycristaux. En effet, cette loi (16) met en évidence l'influence de la taille initiale des particules sur les modifications morphologiques des échantillons au cours du frittage. Pour des poudres (ou des grains) de morphologies similaires et de tailles différentes, frittées dans les mêmes conditions expérimentales, la loi de similitude de Herring indique que le temps de traitement thermique nécessaire pour que ces poudres atteignent le même degré d'avancement du frittage (x/r) sera plus long pour celui composé des grains les plus gros. Lors du frittage de deux systèmes de tailles différentes, composés chacun de deux microsphères de CeO₂ en contact, le rapport entre le temps nécessaire pour que ces systèmes atteignent le même avancement du frittage peut alors s'exprimer de la manière suivante [32,33]:

$$\frac{t_1}{t_2} = \left(\frac{r_1}{r_2}\right)^m \quad (16)$$

Avec r_1 et r_2 les rayons des microsphères, t_1 et t_2 les durées de traitement thermique, m un exposant caractéristique du mécanisme de diffusion prépondérant au cours du frittage ([Chapitre I : p. 19](#)).

La loi de similitude de Herring a donc été appliquée à deux systèmes de grains polycristallins composés respectivement de microsphères d'environ 395 nm et de microsphères d'environ 225 nm. Ces systèmes sont composés de grains de tailles assez différentes pour pouvoir observer la différence prédite par la loi de Herring mais également assez proches pour conserver le même mécanisme de frittage et avoir des valeurs de x/r communes. Le frittage de ces deux systèmes a été réalisé à une température de 1200 °C. Comme prédit par la loi de similitude de Herring, les courbes obtenues ont montré que l'avancement du frittage est plus rapide pour le système constitué des petites microsphères (225 nm) que pour les sphères de 395 nm de diamètre, pour une même durée de traitement thermique ([Figure 75](#)). En effet, après 10 min de traitement thermique à 1200 °C, l'avancement du frittage (x/r) est d'environ 0,45 pour les microsphères de 225 nm tandis qu'il n'atteint qu'environ 0,25 pour les microsphères d'environ 395 nm. Le taux d'avancement du frittage est donc doublé lorsque la taille des microsphères est deux fois plus petite. Les valeurs de n ont donc été déterminées pour des valeurs de x/r comprises entre 0,35 et 0,39, communes aux deux courbes.

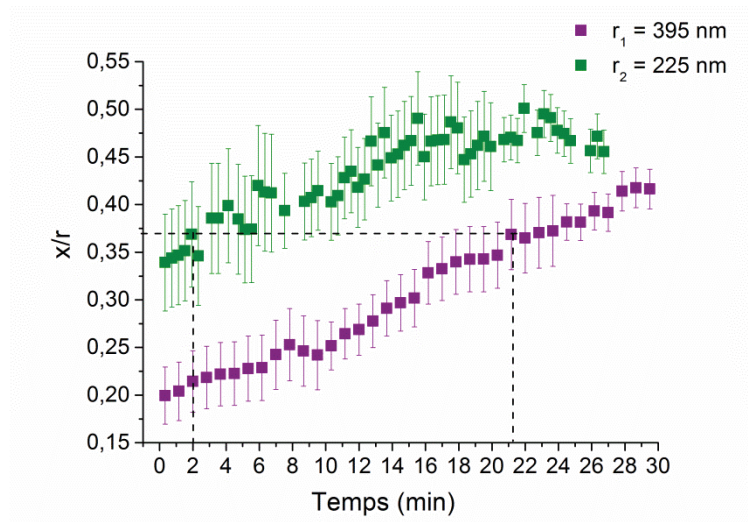


Figure 75 : Avancement du frittage (x/r) durant le traitement thermique à 1200 °C de systèmes composés de deux microsphères polycristallines de CeO₂ en contact : (■) microsphères de rayon moyen $r_1 = 395$ nm (■) microsphères de rayon moyen $r_2 = 225$ nm.

Pour différentes valeurs d'avancement du frittage, rapportées dans le [Tableau 9](#), l'utilisation de la loi de Herring a permis de déterminer la valeur de l'exposant m . Quel que soit le taux d'avancement choisi, la valeur de m déterminée est systématiquement proche de 4. Comme dans le cas des grains monocristallins, le mécanisme de diffusion prépondérant lors du frittage de deux grains polycristallins est la diffusion aux joints de grains. La polycristallinité des particules frittées ne semble donc pas influencer de manière significative le mécanisme de diffusion mis en jeu, mais permet en revanche la mise en place d'autres processus (réarrangement mécanique, ou « Oriented Attachment »).

Tableau 9 : Valeurs des exposants m déterminées durant le frittage des grains monocristallins à différentes températures, en utilisant la loi de similitude de Herring ($\frac{t_1}{t_2} = \left(\frac{r_1}{r_2}\right)^m$).

Avancement du frittage (x/r)	t_1 (min)	t_2 (min)	m
0,35	1,6	20,4	$4,3 \pm 0,7$
0,37	2	21,3	$4 \pm 0,5$
0,39	3	26,5	$3,8 \pm 0,5$

1.5.Comparaison avec les données obtenues par simulation numérique

Afin d'évaluer les potentialités des simulations numériques, en particulier dans leur caractère prédictif vis-à-vis des cinétiques liées à la première étape du frittage, une comparaison de l'avancement du frittage de CeO₂ calculé par modélisation avec les données expérimentales issues de ce travail a été réalisée. Pour cela, un modèle prédictif du frittage des microsphères de CeO₂ a été développé en utilisant le code SALAMMBO [34,35]. Dans ce cadre, les données recueillies dans le **Tableau 10** ont été utilisées comme données d'entrées pour la simulation [6]. En plus des conditions expérimentales, telles que la température de frittage et les paramètres évalués par traitement d'images MEBE (taille des grains et taille du pont), des données physiques provenant de la littérature ont été utilisées. Par exemple, le terme δD_b , représentant le produit de l'épaisseur du joint de grain et du coefficient de diffusion aux joints de grains, a été déterminé à partir des valeurs de cinétique de croissance du joint de grain rapportées par Chen pour le frittage de CeO₂ à 1270 °C [36]. De même δD_s , correspondant à la diffusion en surface, a été estimé à partir de la relation établie par Jin *et al.* dans une gamme de température comprise entre 1200 °C et 1390 °C [37].

$$D_s = (35 \pm 1.6)e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}) \quad (17)$$

Avec $E_A = 458 \pm 14 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Le volume moléculaire des espèces diffusantes, Ω , et la tension de surface, γ_s , ont été relevés dans le même travail. Dans ce dernier cas, comme γ_s varie entre 1,12 et 2,43 J.m⁻² suivant l'orientation cristallographique, la valeur supérieure a été considérée.

Tableau 10 : Données d'entrée utilisées pour la modélisation du frittage de deux grains monocristallins de CeO₂.

Expérience	Température (°C)	Rayon des grains (nm)	Taille initiale du pont (nm)	
	1100	200	47	
Littérature	$\delta D_b \text{ (m}^3 \cdot \text{s}^{-1})$ [37]	$\delta D_s \text{ (m}^3 \cdot \text{s}^{-1})$ [38]	$\Omega \text{ (mol} \cdot \text{m}^{-3})$ [37]	$\gamma_s \text{ (J} \cdot \text{m}^{-2})$ [38]
	10 ⁻²⁴	10 ⁻²⁴	10 ⁻²⁹	2,43

La comparaison entre les données issues de la modélisation et les résultats expérimentaux obtenus pour les grains monocristallins met en évidence une très bonne corrélation entre les deux ensembles de données (**Figure 76**). En effet, en dépit d'une légère différence, l'avancement du frittage des grains monocristallins suit systématiquement la même tendance. Cette faible différence de x/r peut être principalement attribuée à la morphologie des particules utilisées lors de l'étude expérimentale, qui ne constituent bien évidemment pas des sphères idéales. En dehors de cette différence négligeable, le code utilisé pour ce calcul a permis d'obtenir des données représentatives de l'évolution expérimentale des systèmes monocristallins. Ce code pourrait donc être utilisé pour prédire le frittage des microsphères de CeO₂ dans d'autres conditions expérimentales, notamment en termes de durée de traitement thermique et de température. De plus, son application pourrait par la suite être étendue à la simulation du frittage

d'autres matériaux, en particulier les dioxydes d'actinides (dont les éléments transuraniens), pour lesquels la mise en œuvre expérimentale peut être limitée du fait de leur forte activité spécifique.

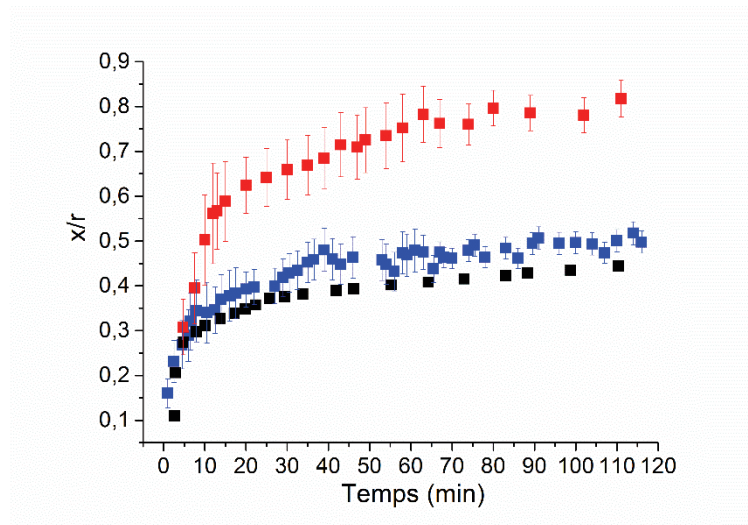


Figure 76 : Comparaison entre les résultats issus de la modélisation et les données expérimentales obtenues lors du frittage de deux microsphères de CeO_2 à 1100 °C : (■) grains polycristallins, (■) grains monocristallins et (■) données fournies par le modèle SALAMMBO.

A l'inverse, et comme attendu en tenant compte des résultats précédents, la courbe simulée est très différente de la courbe expérimentale obtenue pour les grains polycristallins, qui représentent probablement mieux les matériaux réels généralement mis en œuvre. Toutefois, les tendances générales des courbes obtenues pour les deux ensembles de données sont similaires, même si les valeurs de x/r sont différentes pour les mêmes durées de traitement thermique. En effet, dans tous les cas, les valeurs de x/r augmentent très vite au début du traitement thermique puis tendent vers une valeur quasi constante pour la courbe simulée et les courbes expérimentales. Cette différence met, une fois de plus, en évidence l'influence de la polycristallinité des grains sur l'évolution globale d'un matériau au cours du frittage, principalement traduite par la contribution du mécanisme de réarrangement des cristallites (OA) dans la région de formation du pont et au niveau des joints de grains internes aux microsphères. De ce fait, le modèle développé (simulation de deux cristallites) ne peut pour l'instant être utilisé que pour l'obtention de données qualitatives, mais ne permet pas d'obtenir des prédictions quantitatives sur l'évolution de l'avancement du frittage et sur les variations morphologiques des échantillons qui sont généralement polycristallins.

Pour pouvoir obtenir des données quantitatives par simulation numérique, il serait donc nécessaire de simuler l'évolution de matériaux composés d'un grand nombre de cristallites, assemblées pour former un grain initialement poreux, au cours du traitement thermique. Cela permettrait notamment de modéliser le réarrangement des particules au cours du frittage. Un tel travail a été récemment entrepris par Martin *et al.* [6] en simulant le frittage de plusieurs particules monocristallines en contact, avec une simplification de la description des cristallites. Un autre modèle, conçu par Pino-Munoz *et al.* [39], a également permis de simuler l'évolution de plusieurs monocristaux en contact, en tenant compte de différents mécanismes de diffusion.

2. Frittage des microsphères de ThO₂

2.1. Evolution microstructurale des microsphères

L'étude du stade initial du frittage des microsphères de ThO₂ a été réalisée au cours d'observations *in situ* et *ex situ* par MEBE. Quelle que soit la procédure expérimentale utilisée, ces observations ont permis, comme précédemment, de suivre de manière continue les modifications morphologiques qui se produisent sur une paire de microsphères lors d'un traitement thermique isotherme. Dans le cas de ThO₂, l'étude de la première étape du frittage a été réalisée dans une gamme de température comprise entre 1175 °C et 1300 °C. Cette gamme de température est celle à laquelle l'évolution du système est adaptée aux observations *in situ* par MEBE à haute température, la vitesse de modification du système n'étant ni trop lente ni trop rapide. Comme lors de l'étude réalisée avec CeO₂, le comportement de deux systèmes différents a été suivi au cours de ces expériences : un système constitué de deux microsphères polycristallines, obtenues par synthèse hydrothermale, et un système composé de deux microsphères monocristallines, obtenues suite à un traitement thermique des grains polycristallins à 1300 °C pendant 30 min (Figure 77).

A titre d'exemple, les images présentées à la Figure 77 montrent les modifications morphologiques qui ont lieu lors du traitement thermique de ces deux systèmes à une température de 1275 °C. Celles-ci sont principalement dues à la formation puis à la croissance d'un pont entre les microsphères initialement en contact. Il est important de noter que quelle que soit la température de traitement thermique étudiée, les mêmes modifications sont observées avec des cinétiques d'évolution différentes. Ainsi, pour toutes les températures de frittage étudiées, la croissance d'un pont entre les microsphères a été observée, avec une évolution plus rapide pour les grains polycristallins que pour les grains monocristallins dans les mêmes conditions expérimentales (temps et température). Par exemple, après environ 9 min de traitement thermique à 1275 °C, le pont formé entre les grains polycristallins atteint jusqu'à 240 nm tandis qu'il n'est que de 185 nm pour les grains monocristallins frittés dans les mêmes conditions (Figure 77).

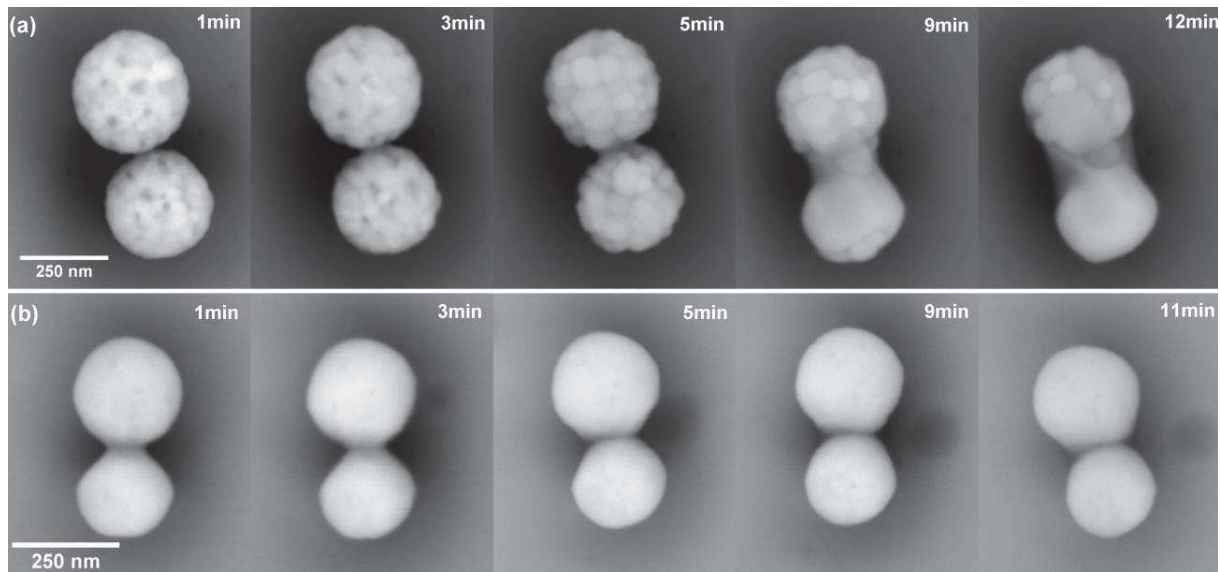


Figure 77 : Images MEBE en mode BSE enregistrées au cours d'expériences *ex situ* et montrant les modifications morphologiques ayant lieu lors du frittage de deux microsphères de ThO_2 dispersées sur un support en PtAu5 à 1275 °C : (a) grains polycristallins et (b) grains monocristallins

Des observations similaires ont été réalisées lors du suivi *in situ* du frittage des sphères de ThO_2 de tailles nanométriques par MET-HR (microscope électronique en transmission à haute résolution) à l'université Paris Diderot (Laboratoire Matériaux et Phénomènes Quantiques UMR 7162) (Figure 78-a). Cette étude a permis d'observer la formation d'un pont entre deux grains polycristallins et deux grains monocristallins à une échelle nanométrique. Dans le cas des grains monocristallins, la taille du pont formé entre les sphères est ainsi d'environ 15 nm après 10 min de traitement thermique à 1025 °C, puis augmente jusqu'à atteindre environ 25 nm après 45 min de maintien à la même température (Figure 78-a). Pour les échantillons polycristallins, les observations à haute résolution de la zone de contact entre les grains ont permis de mettre en évidence la présence d'un pont composé de plusieurs cristallites nanométriques (Figure 78-b). Toutefois, dans ce cas, une comparaison directe et quantitative entre l'évolution des grains polycristallins et des grains monocristallins ne peut pas être effectuée, notamment à cause de l'effet significatif du faisceau d'électrons sur la cinétique de modification de ces systèmes. Cette étude n'apporte donc que des informations qualitatives sur l'évolution de la nanostructure des microsphères et a permis, entre autres, de mettre en évidence la formation progressive d'un réseau continu entre les cristallites lors du traitement thermique. Dans le cas des grains polycristallins, une réorientation progressive des domaines cohérents dans la même direction, correspondant au mécanisme d'« Oriented Attachment » décrit précédemment, a en effet été observée dans la région du pont et au sein du volume de chaque grain (Figure 78-c).

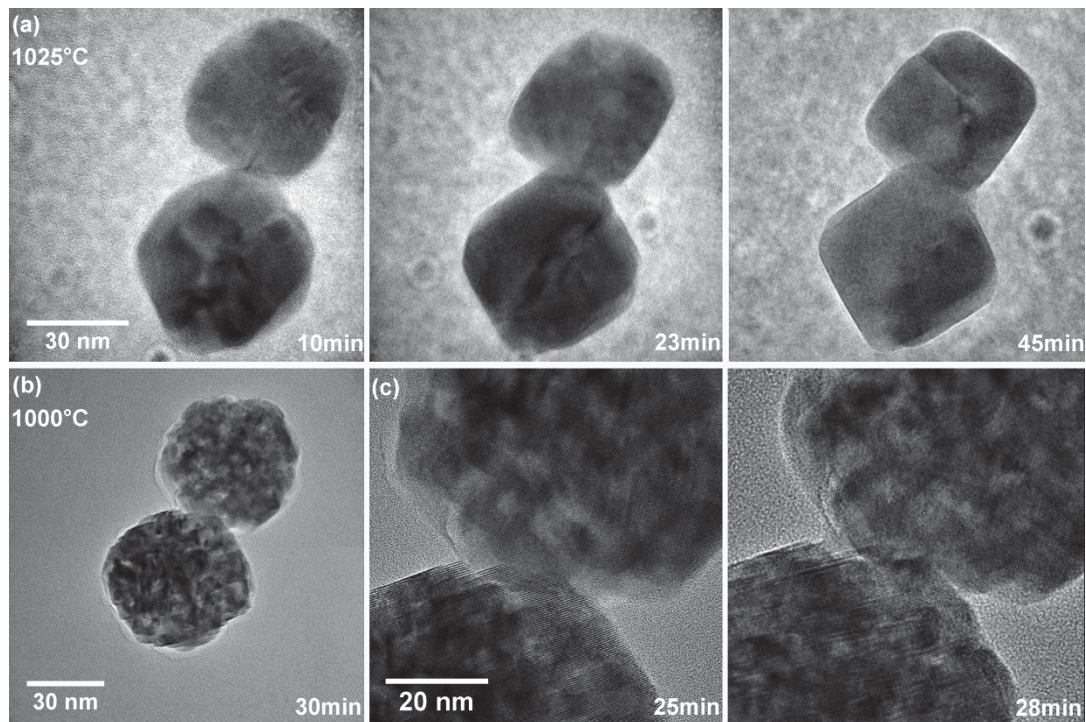


Figure 78 : Observations *in situ* par MET-HT du frittage de deux nanoparticules de ThO_2 en contact : (a) grains monocristallins, (b) Vue d'ensemble de deux grains polycristallins et (c) Images haute résolution du pont formé entre les grains polycristallins.

Simultanément à la croissance du pont, une diminution progressive du nombre de cristallites contenues dans chaque microsphère a par ailleurs été observée dans le cas des grains polycristallins. Ce type de modification a précédemment été observé au cours du traitement thermique d'une microsphère polycristalline isolée [1,2,8]. En effet, lors du traitement thermique d'une microsphère de ThO_2 , la taille moyenne des cristallites augmente progressivement jusqu'à ce qu'un grain monocristallin soit obtenu. A 1275 °C, la taille moyenne des cristallites contenues dans chaque grain atteint ainsi environ 20 nm après 1 min de traitement thermique et 90 nm après 5 min à la même température. La comparaison de l'évolution de la taille moyenne des cristallites au sein d'une microsphère isolée et de chacune des deux microsphères en contact, à une température de 1250 °C, montre, en outre, clairement une cinétique de croissance similaire (Figure 79). Comme dans le cas de CeO_2 , la formation et la croissance d'un pont entre les grains n'impactent donc que très peu, voire pas du tout, l'évolution microstructurale des microsphères, et cela, quelle que soit la température de traitement thermique utilisée.

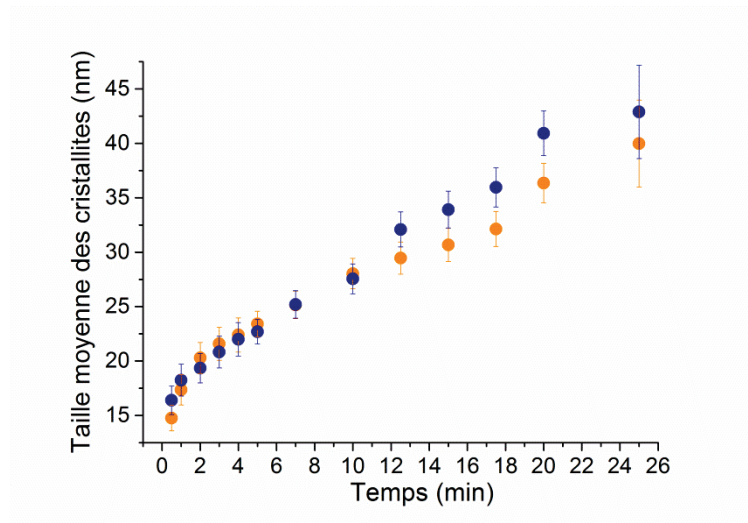


Figure 79 : Evolution de la taille moyenne des cristallites au cours du traitement thermique de grains polycristallins à 1250 °C : (●) système composé d'une microsphère isolée et (●) système composé de deux microsphères en contact.

Toutefois, quelles que soient les conditions expérimentales retenues, la croissance du pont et la diminution du nombre de cristallites à l'intérieur de chaque microsphère ont conduit dans la plupart des cas à la formation d'un grain monocristallin entre les deux microsphères polycristallines de départ. En effet, comme le montre l'exemple présenté à la [Figure 80](#), le pont formé entre les microsphères n'est plus clairement identifiable et laisse place à la formation d'un troisième grain. Ce comportement a été observé à toutes les températures étudiées, la formation du troisième grain survenant plus rapidement lorsque la température augmente (par exemple après environ 12 min de traitement thermique à 1250 °C et environ 9 min à 1275 °C) ([Figure 77-a](#)). Après cette modification morphologique, le pont entre les grains n'étant plus clairement identifiable, le premier stade du frittage est considéré comme étant achevé. De ce fait, après traitement des images, les données obtenues après formation du troisième grain ne seront pas exploitées et seront représentées différemment sur les courbes (cercles vides ○).

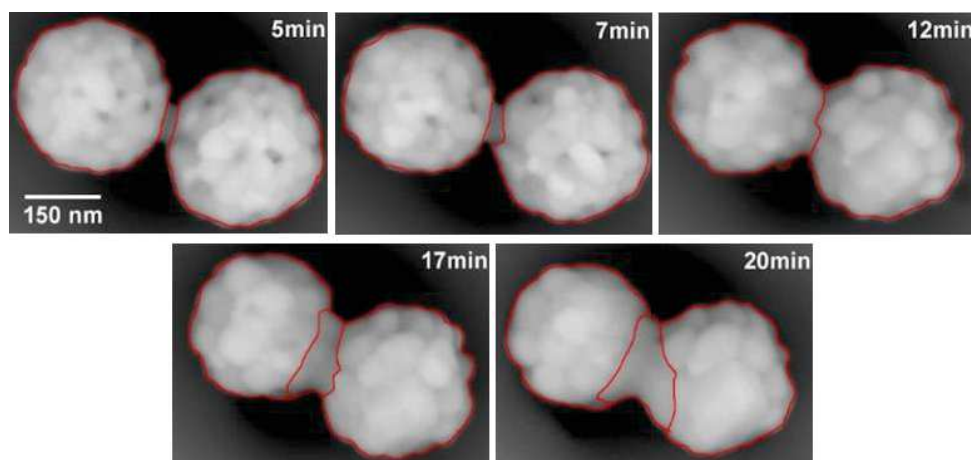


Figure 80 : Images MEBE en mode BSE enregistrées lors du suivi *ex situ* de l'évolution microstructurale de deux microsphères polycristallines de ThO_2 dispersées sur un support en PtAu5 à 1250 °C.

Les modifications microstructurales observées lors du frittage de deux grains polycristallins de ThO₂ sont ainsi différentes de celles précédemment observées lors de l'étude expérimentale de la première étape du frittage avec d'autres matériaux [2,14]. En effet, au cours du frittage de deux grains polycristallins de CeO₂, l'évolution microstructurale observée était très proche de celle généralement décrite par les modèles numériques (à partir de grains monocristallins) avec des cinétiques d'évolution plus rapides. La croissance des cristallites avait alors conduit à l'obtention de deux grains monocristallins à l'issue du traitement thermique. Dans le cas de ThO₂, l'évolution observée est donc plus complexe que celle attendue et n'a *a priori* jamais été mise en évidence lors d'études expérimentales ou par modélisation de la première étape du frittage.

2.2. Variation des paramètres d'intérêt au cours du traitement thermique

Les images MEBE enregistrées au cours du frittage des microbilles de ThO₂ ont été exploitées, en utilisant la procédure de traitement d'images détaillée dans le chapitre III. L'évolution des paramètres généralement utilisés pour la description de la première étape du frittage (taille du pont, des rayons des grains, distance entre les centres des grains et angles dièdres) a été déterminée pour les systèmes constitués de grains polycristallins et monocristallins. L'évolution générale de ces paramètres au cours d'un traitement thermique réalisé à 1250 °C est présentée à titre d'exemple dans la Figure 81.

L'évolution de la taille du pont est rapportée sur la Figure 81-a pour les deux systèmes étudiés et respectivement constitués par deux grains polycristallins ($r \approx 160$ nm) et par deux grains monocristallins ($r \approx 130$ nm). Une fois de plus, ces courbes ont permis de mettre en évidence la croissance progressive du pont formé entre les microsphères au cours du traitement thermique. Pour les grains monocristallins, le pont formé entre les microsphères croît rapidement durant les premières minutes de traitement thermique puis semble atteindre une valeur d'équilibre, autour de 60 nm après 12 min à 1250 °C, pour laquelle sa taille reste quasi constante. Pour les grains polycristallins, la croissance de taille du pont est plus rapide que pour les grains monocristallins et atteint environ 100 nm après 12 min à 1250 °C.

De plus, les allures des courbes obtenues dans les deux cas sont légèrement différentes (Figure 81-a). En effet, pour les grains monocristallins, les courbes obtenues à toutes les températures de frittage ont une allure non linéaire, caractérisée par l'atteinte d'une valeur d'équilibre après une certaine durée de traitement thermique. Cette évolution est en très bonne adéquation avec celle généralement décrite par les modèles de simulation numérique [11,40]. Dans le cas des grains polycristallins, l'évolution de la taille du pont est assez linéaire au cours du traitement thermique puis semble tendre vers une valeur constante. Cette évolution est à nouveau plus complexe que celle attendue et très différente de celle habituellement décrite lors de l'étude de cette étape du frittage, que ce soit de manière expérimentale [2,14] ou par modélisation [13].

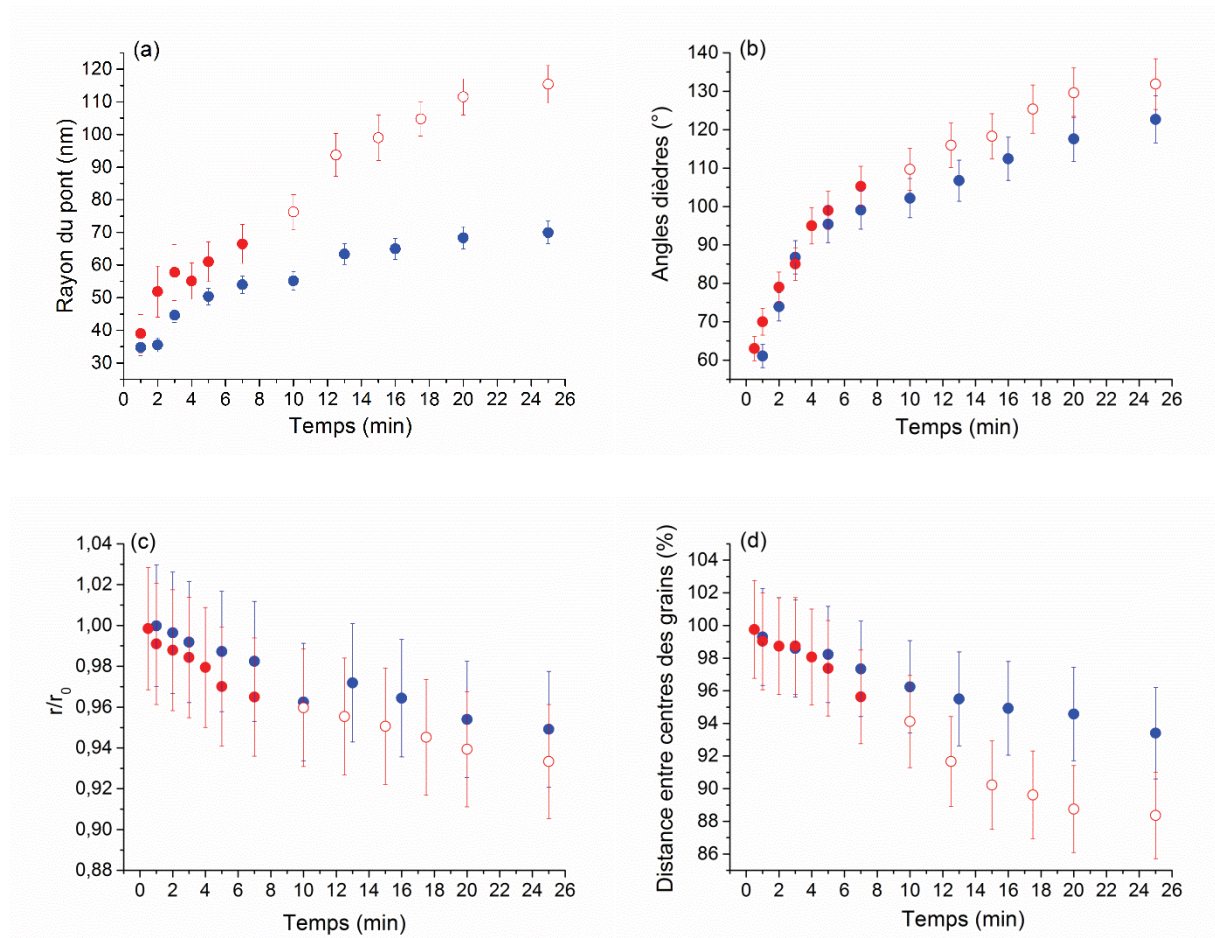


Figure 81 : Evolution de différents paramètres d'intérêt durant le frittage des microsphères polycristallines (●) et monocristallines (●) de ThO_2 à 1250 °C : (a) taille du pont, (b) angles dièdres, (c) rayon des grains et (d) distance entre les centres des grains. Les points vides (○) sont ceux déterminés après formation d'un troisième grain entre les deux microsphères polycristallines.

En plus de la croissance du pont, l'évolution d'autres paramètres caractéristiques du frittage des microsphères de ThO_2 a été déterminée. Par exemple, l'augmentation des valeurs des angles formés par le contact entre les deux microsphères a été quantifiée (**Figure 81-b**). A l'inverse de la croissance du pont, l'évolution de l'angle dièdre est assez similaire pour les deux systèmes étudiés et atteint environ 110 ° après 10 min de traitement thermique à 1250 °C. De plus, les courbes obtenues ont clairement mis en évidence une évolution non linéaire de ce paramètre, caractérisée par l'augmentation rapide des valeurs des angles en début du traitement thermique puis la diminution progressive de sa vitesse de croissance. Ce comportement est donc en bonne adéquation avec ce qui est généralement décrit lors de l'étude de cette étape du frittage.

De même, la variation des rayons des microsphères (r_1 et r_2) est assez similaire pour les grains monocristallins et polycristallins. Comme dans le cas des angles dièdres, ce paramètre est faiblement dépendant, voire indépendant, de la cristallinité des grains frittés. Le taux de variation des rayons des grains (r/r_0) est, en effet, comparable dans les deux cas et atteint environ 4 % après un traitement thermique d'environ 15 min à 1250 °C (**Figure 81-c**). Cette diminution de la taille des grains est plus faible que celle précédemment déterminée lors du frittage des

microsphères de CeO_2 , à savoir 10 %. La densification du système caractérisée par la diminution de la distance entre les centres des microsphères (D) a également été mise en évidence (Figure 81-d) [41,42].

Toutefois, à l'inverse de la variation du rayon des grains, la diminution de la distance entre les centres des grains est légèrement plus prononcée pour les grains polycristallins que pour les grains monocristallins dans les mêmes conditions de frittage. En effet, après environ 20 min à 1250 °C, la diminution de la distance entre les centres des grains est d'environ 11% pour les systèmes polycristallins tandis qu'elle n'atteint que 5 % pour les systèmes monocristallins, pour des grains de tailles équivalentes. Cette différence peut indiquer que dans le cas de ThO_2 , la densification des systèmes composés de grains polycristallins est sensiblement plus rapide que celle des systèmes composés de grains monocristallins. Une différence similaire a précédemment été mise en évidence lors de l'étude du frittage de compacts de ZrO_2 composés respectivement de grains polycristallins et monocristallin par Lange [15]. Au cours de cette étude, la densification du compact de ZrO_2 composé de grains polycristallins a été observée comme étant plus élevée que celui du compact composé de monocristaux pour une même durée de traitement thermique.

De plus, la différence de densification entre ces deux systèmes devient plus importante après la formation d'un troisième grain entre les microsphères polycristallines, formation qui marque la fin de la première étape du frittage. En effet, le début théorique de la deuxième étape du frittage (élimination de la porosité ouverte), considéré pour une valeur d'avancement de frittage (x/r) proche de 0,6, est caractérisé par la présence d'un troisième grain dans la région du pont formé entre les microsphères de départ (Figure 80) [3,4]. Au-dessus de cette valeur de x/r , le pont initialement formé entre les deux microsphères n'étant plus clairement identifiable, la première étape du frittage peut être considérée comme terminée. Par contre, dans le cas de CeO_2 , l'atteinte de cette valeur de x/r n'est pas accompagnée d'une modification morphologique des systèmes étudiés. La formation d'un troisième grain n'étant pas observée, la première étape du frittage a été considérée pour des valeurs de $x/r > 0,6$.

2.3. Energie d'activation et mécanismes associés

Comme dans le cas de CeO_2 , le degré d'avancement du frittage décrit par le paramètre adimensionnel λ ($\lambda = x/r$) a été déterminé pour toutes les températures étudiées. Un exemple de son évolution, lors d'un traitement thermique à 1250 °C est présenté sur la Figure 82.

De même que pour la taille du pont, l'avancement du frittage s'est avéré être systématiquement plus élevé pour les grains polycristallins que pour les grains monocristallins, quelle que soit la température considérée (Figure 82). En effet, la variation de ce paramètre est fortement dépendante de la variation de la taille du pont car les rayons des grains varient très peu au cours du traitement thermique (environ 5 %). Cette différence entre les avancements du frittage déterminés dans les deux cas a été précédemment observée lors du frittage des microsphères de CeO_2 , au cours duquel l'élaboration du pont était induite par des mécanismes différents au début du traitement thermique [2].

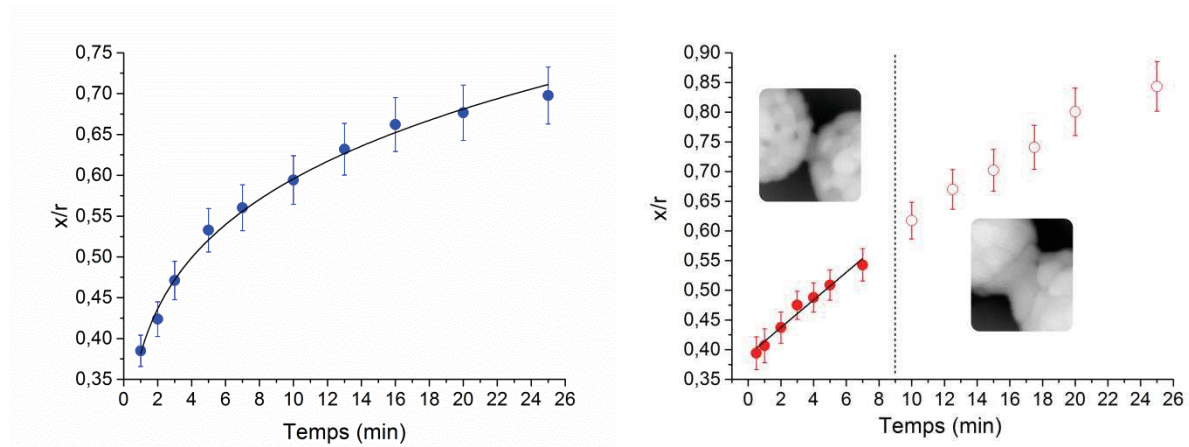


Figure 82 : Evolution de l'avancement du frittage ($\lambda = x/r$) durant le traitement thermique de deux grains polycristallins (●) et monocristallins (●) de ThO₂ à 1250 °C. L'ajustement mathématique de ces courbes a été réalisé à l'aide d'une loi linéaire (pour $x/r < 0,6$) pour les grains polycristallins et en utilisant la loi de croissance du pont pour les grains monocristallins.

Afin de déterminer des données expérimentales et de comprendre les modifications morphologiques observées lors du frittage des microsphères de ThO₂, les courbes d'avancement du frittage (x/r) obtenues précédemment ont été ajustées au moyen de différentes lois analytiques afin de déterminer les énergies d'activation associées aux phénomènes observés au cours des traitements thermiques réalisés entre 1175 °C et 1300 °C.

Pour les grains monocristallins, la loi cinétique de croissance des ponts ($\lambda^n = k.t/r^m$) (13) a été utilisée (Figure 82-a) [17,43]. Elle a permis de déterminer les valeurs des constantes de vitesse aux différentes températures étudiées (Tableau 11).

Tableau 11 : Valeurs des constantes de vitesse obtenues durant le frittage de grains monocristallins en utilisant la loi de croissance des ponts ($\lambda^n = \frac{k \cdot t}{r_m}$) et, pour les grains polycristallins, en utilisant une loi linéaire ($\lambda = k \cdot t + y_0$).

Température (°C)	Grains monocristallins			Grains polycristallins	
	$k' = (k/r^m)^{1/n}$	k	ln(k)	k	ln(k)
1175	$0,25 \pm 0,007$	$1 \times 10^6 \pm 3 \times 10^4$	$14,1 \pm 0,4$	-	-
1200	$0,29 \pm 0,005$	$3 \times 10^6 \pm 5 \times 10^4$	$14,7 \pm 0,3$	$0,002 \pm 0,0002$	$-6,0 \pm 0,8$
1225	$0,35 \pm 0,008$	$5 \times 10^6 \pm 1 \times 10^5$	$15,5 \pm 0,3$	$0,004 \pm 0,0004$	$-5,4 \pm 0,6$
1250	$0,38 \pm 0,007$	$2 \times 10^7 \pm 3 \times 10^5$	$16,7 \pm 0,3$	$0,011 \pm 0,001$	$-4,5 \pm 0,5$
1275	$0,41 \pm 0,005$	$3 \times 10^7 \pm 4 \times 10^5$	$17,2 \pm 0,2$	$0,015 \pm 0,002$	$-4,1 \pm 0,4$
1300	-	-	-	$0,03 \pm 0,02$	$-3,6 \pm 0,4$

Ces valeurs de constantes de vitesse ont ensuite permis de déterminer l'énergie d'activation nécessaire à la modification du système lors du traitement thermique, en utilisant la loi d'Arrhenius (Figure 83). Pour les systèmes monocristallins, la valeur d'énergie d'activation déterminée est de $620 \pm 40 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (Figure 83-a). Cette valeur est comparable à celles précédemment rapportées dans la littérature pour le frittage de compacts de dioxyde de thorium, qui peuvent atteindre 650 kJ.mol^{-1} [44,45]. Cependant, cette valeur est clairement située dans la limite supérieure des valeurs d'énergies d'activation rapportées par différents auteurs pour le frittage de ThO₂ dans différentes conditions expérimentales [19]. En effet, lors du frittage de pastilles de ThO₂, Clavier *et al.* [19] ont par exemple déterminé une valeur d'énergie d'activation d'environ $435 \pm 25 \text{ kJ.mol}^{-1}$ tandis que Matzke [45] a déterminé une valeur d'environ 650 kJ.mol^{-1} . En tenant compte des résultats obtenus lors de cette étude, la valeur déterminée par Matzke [45] pourrait donc indiquer que les grains utilisés lors du frittage étaient très peu polycristallins.

Comme précédemment, le mécanisme de diffusion prépondérant au cours du frittage de deux grains monocristallins a ensuite été déterminé en utilisant la loi cinétique de croissance du pont (3) [23,15] (Tableau 12).

Tableau 12 : Valeurs des exposants n déterminées durant le frittage des grains monocristallins de ThO₂ aux températures étudiées, en utilisant la loi cinétique de croissance des ponts ($\lambda^n = \frac{k_t}{r^m}$).

Temperature (°C)	n
1175	5,5 ± 0,6
1200	5,5 ± 0,5
1225	5,0 ± 0,7
1250	5,3 ± 0,5
1275	5,0 ± 0,8

Quelle que soit la température, la valeur de n déterminée indique que le mécanisme de diffusion prépondérant au cours du frittage des microsphères monocristallines de ThO₂ est la diffusion aux joints de grains. Ce mécanisme est en bon accord avec les données expérimentales déterminées par traitement d'image, car il entraîne parallèlement à l'élaboration du pont, la densification du système fritté. Le même mécanisme avait précédemment été déterminé lors du frittage des microsphères monocristallines de CeO₂ pour les systèmes polycristallins et monocristallins. De plus, les valeurs d'énergies d'activation déterminées autour de 600 kJ.mol⁻¹ représentent probablement la limite haute des valeurs pouvant être déterminées pour le frittage des composés de type MO₂ de structure fluorine. Dans les deux cas (CeO₂ et ThO₂), les énergies d'activation déterminées lors du frittage des monocristaux se situent dans la limite haute des valeurs rapportées dans la littérature [19], cela probablement à cause de la nature monocristalline des grains et de la prédominance d'un mécanisme similaire lors de l'élaboration du pont entre les grains.

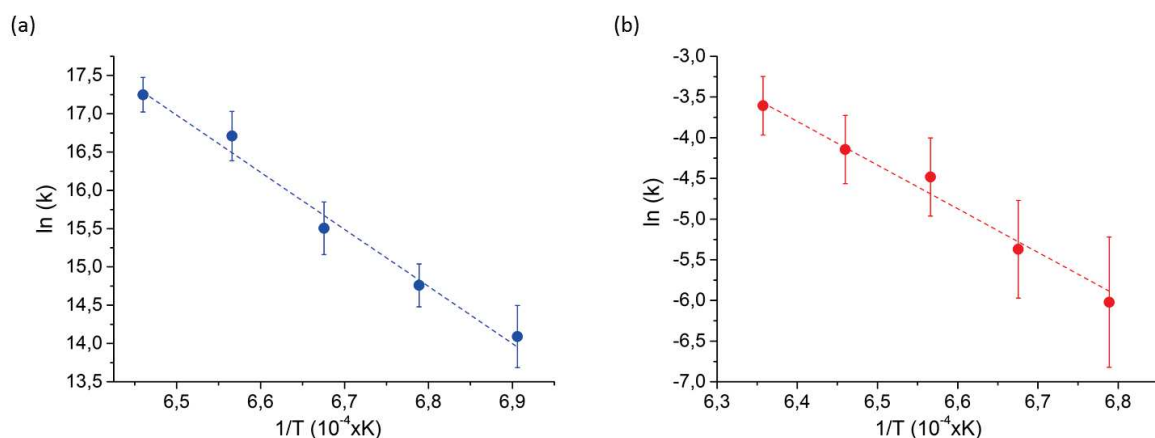


Figure 83 : Diagrammes d'Arrhenius associés à la cinétique de frittage des microsphères de ThO₂ entre 1175 °C et 1300 °C : (a) grains monocristallins (●) et (b) grains polycristallins (●).

Comme dans le cas de CeO₂, la loi cinétique de croissance du pont (13) précédemment utilisée pour décrire le frittage des grains monocristallins ne peut pas être employée pour l'exploitation des courbes obtenues pour les systèmes polycristallins. De plus, les courbes obtenues dans ce

cas ne peuvent être exploitées qu'en partie (pour des valeurs de $x/r < 0,6$), et elles ont alors été ajustées par une simple loi linéaire (18) (Figure 82-b).

$$\lambda = k \cdot t + \lambda_0 \quad (18)$$

Avec $\lambda = x/r$ le paramètre d'avancement du frittage, λ_0 l'avancement du frittage à $t = 0$, k la constante de vitesse et t la durée de traitement thermique.

Les constantes de vitesse déterminées pour chacune des températures étudiées sont rapportées dans le Tableau 11. Une énergie d'activation d'environ $446 \pm 38 \text{ kJ.mol}^{-1}$ a été déterminée en représentant ces valeurs de constantes de vitesse au sein d'un diagramme d'Arrhenius (Figure 83-b). A l'inverse de l'énergie d'activation déterminée pour les grains monocristallins, la valeur obtenue dans ce cas est située dans la limite basse des valeurs rapportées par la littérature pour le frittage d'un compact de dioxyde de thorium [19]. L'écart entre les énergies d'activation déterminées pour ces deux systèmes indique probablement une légère différence entre les mécanismes qui contrôlent les modifications de ces systèmes lors du frittage.

Les valeurs d'énergies d'activation déterminées pour les deux systèmes constitués de grains poly- et monocristallins sont donc comprises dans l'intervalle des valeurs déterminées pour le frittage d'un compact (entre $435 \pm 25 \text{ kJ.mol}^{-1}$ [19] et 650 kJ.mol^{-1} [45]), pour lequel la densification et la croissance des grains sont principalement induites par des mécanismes de diffusion de matière. En tenant compte des valeurs déterminées et des incertitudes associées, la diffusion de matière est donc probablement le mécanisme prépondérant au cours de la première étape du frittage de ThO₂, que ce soit pour un système constitué de grains monocristallins ou de grains polycristallins. Pour les systèmes monocristallins, l'énergie d'activation déterminée est plus importante que dans le cas des grains polycristallins, car pour ces derniers la probable contribution d'un second mécanisme («Oriented Attachment» mise en évidence dans le cadre de cette étude) peut induire une évolution plus rapide des systèmes avec des énergies d'activation moins importantes.

En effet, l'obtention d'une énergie d'activation plus faible dans le cas des grains polycristallins semble être essentiellement due à la présence de plusieurs cristallites au sein des microsphères, qui, comme dans le cas de CeO₂, influence probablement la nature des mécanismes mis en jeu lors du frittage. Ainsi, la contribution du réarrangement mécanique des cristallites (OA) au début du traitement thermique est probablement à l'origine de la différence entre les énergies d'activation déterminées pour les deux systèmes. Toutefois, compte tenu de la faible différence entre les valeurs d'énergie d'activation déterminées, la contribution de ce mécanisme est probablement faible devant celle de la diffusion de matière. La contribution du mécanisme d'OA est ainsi beaucoup moins importante que dans le cas de l'étude du frittage de microsphères de CeO₂. Ces deux oxydes ayant une structure cristallographique similaire (fluorine) [46,47] et étant composés de grains de tailles comparables (entre 400 nm et 600nm), cette différence pourrait, comme cela a été le cas lors de l'étude de microsphères isolées (Chapitre IV), être expliquée par la différence entre les précurseurs d'oxydes, synthétisés dans chaque cas (Ce₂O(CO₃)₂.nH₂O pour CeO₂ [46] et ThO₂.nH₂O pour ThO₂ [47]) La conversion de ces précurseurs en oxyde ayant probablement conduit à l'obtention de microsphères présentant

des porosités résiduelles différentes, qui confèrent un degré de liberté variable aux cristallites dans chaque cas.

Le mécanisme d'OA étant fortement dépendant de ce degré de liberté, l'étape de conversion thermique des précurseurs peut ainsi être à l'origine de la différence observée entre CeO_2 et ThO_2 . En effet, les microsphères de ThO_2 étant peu poreuses au départ, la réorientation des cristallites n'intervient qu'au tout début du traitement thermique, notamment du fait de la densification interne des microsphères. Dans le cas de CeO_2 , le degré de liberté plus important des cristallites, lié à l'élimination des groupements carbonates sous forme gazeuse (CO et CO_2), explique la plus forte contribution du réarrangement mécanique lors de la croissance du pont. Comme la cristallinité des grains, la voie de synthèse retenue et la nature des précurseurs de départ (oxyde, oxocarbonate, oxalate, ...) apparaissent donc comme des paramètres importants pouvant influencer de manière non négligeable l'évolution des matériaux au cours du frittage. Son influence doit donc être prise en compte lors de l'étude des mécanismes de frittage des matériaux céramiques, que ce soit par simulation numérique et/ou de manière expérimentale.

Dans le cas du combustible nucléaire, l'élaboration des pastilles de combustibles de type UOx et MOx ((U, Pu) O_2), utilisées dans les réacteurs à eau pressurisée et dans les futurs réacteurs de génération IV, se fait en utilisant des poudres obtenues par décomposition de précurseurs de type oxalate [48,49]. Le frittage de ces oxydes a fait l'objet de nombreuses études qui se sont, dans la plupart des cas, focalisées sur les propriétés physico-chimiques des poudres [50,51], sans prendre en compte la probable influence de la microstructure des grains (porosité, cristallinité ...) sur l'avancement du frittage [2]. Or, au cours de cette étude, l'influence de la microstructure et de la nature des précurseurs de départ sur l'avancement du frittage et les mécanismes mis en jeu, a été clairement mise en évidence. En effet, suivant la nature des précurseurs, leur calcination va conduire à la formation plus ou moins importante d'une mésoporosité au sein des grains, cette quantité de mésoporosité va favoriser la contribution du mécanisme d'OA. La polycristallinité des poudres et la nature des précurseurs peuvent donc augmenter ou diminuer leur capacité au frittage. De ce fait, l'utilisation d'autres voies de synthèses, en particulier celles basées sur la précipitation à basse température [52,53], pourrait permettre d'obtenir des poudres d'oxydes d'actinides ayant une bonne capacité au frittage, en modulant la nature des précurseurs synthétisés. Cela pourrait également permettre de mieux maîtriser les propriétés finales des matériaux frittés (densité, taille des grains ...). Par exemple, lors d'une étude réalisée par White *et al.* [54], l'utilisation de précurseurs oxaliques pour le frittage de ThO_2 a permis d'obtenir des compacts très denses, de densité proche de 96 % de leur densité théorique. En effet, l'utilisation de cette voie de synthèse a conduit à l'obtention de poudres ayant une forte surface spécifique (environ $13 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) et des tailles de cristallites qui ont permis d'augmenter leur capacité au frittage. Lors du frittage des oxydes d'actinides, la possible influence de ces paramètres sur la densification des matériaux doit être prise en compte durant la synthèse des poudres.

Lors du frittage de deux microsphères en contact, la formation puis, la croissance progressive d'un pont entre les microsphères a été observée lors des études réalisées *in situ* et *ex situ* par MEBE. Parallèlement à l'élaboration du pont, l'évolution d'autres paramètres tels que la distance entre les centres des grains (qui traduit la densification du système), les angles dièdres et les rayons des grains a été observée. Des données cinétiques, en particulier les énergies d'activation relatives aux phénomènes observés, ont également été déterminées, en utilisant différentes lois analytiques pour l'ajustement mathématique des courbes obtenues [2].

Pour un système constitué de deux grains monocristallins en contact, quel que soit l'oxyde étudié, la loi cinétique de croissance du pont, a été utilisée pour décrire la cinétique de modification de ces systèmes lors du stade initial du frittage [23,15]. Cela a permis de déterminer des valeurs d'énergies d'activation correspondant à l'intervention d'un mécanisme de diffusion, avec une prépondérance de la diffusion aux joints de grains, lors du traitement thermique.

Pour un système constitué de deux grains polycristallins en contact, différentes lois ont été utilisées lors de l'exploitation des courbes : une loi exponentielle pour CeO₂ et une loi linéaire, similaire à l'allure des courbes obtenues pour ThO₂. Dans les deux cas, la contribution de deux mécanismes, réarrangement des plans cristallins (OA) au début du traitement thermique puis diffusion de matière, ont conduit à la détermination des valeurs d'énergies d'activation plus faibles que pour les grains monocristallins (Tableau 13). La polycristallinité des grains a donc une influence non négligeable sur les cinétiques et les mécanismes mis en jeu au cours du frittage.

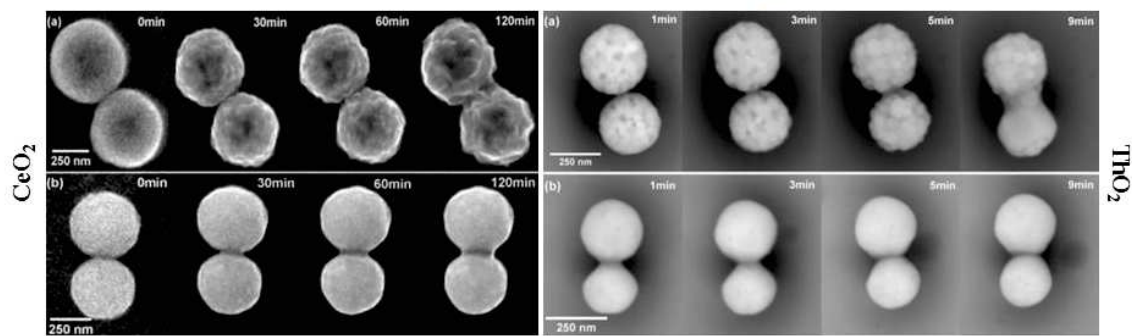
Tableau 13 : Mécanismes mis en jeu lors du frittage des microsphères de CeO₂ et de ThO₂

Composés	Energie d'activation (kJ.mol ⁻¹)		Mécanismes
CeO₂	Monocristallins	516 ± 27	Diffusion de matière
	Polycristallins	186 ± 31	Réarrangement des plans cristallins (OA) puis diffusion
ThO₂	Monocristallins	620 ± 40	Diffusion de matière
	Polycristallins	446 ± 38	Réarrangement des plans cristallins (OA) puis diffusion

En outre, une différence d'évolution microstructurale entre les grains de CeO₂ et de ThO₂ polycristallins, caractérisée par la formation d'un troisième grain lors du traitement thermique des microsphères de ThO₂ a été observée. La formation de ce grain, qui intervient pour des valeurs de $x/r > 0,6$, marque également la fin du stade initial du frittage des microsphères de ThO₂. Cette différence d'évolution a été accompagnée par une différence de contribution du mécanisme d'OA lors du frittage de CeO₂ et de ThO₂. Cette différence de comportement au frittage a été attribuée à la différence de nature chimique entre les précurseurs obtenus lors de la synthèse de ces matériaux, un précurseur oxocarbonate pour CeO₂ et un oxyde hydraté pour ThO₂. Il ressort donc clairement que la nature du précurseur de départ influence l'évolution microstructurale des échantillons lors du frittage.

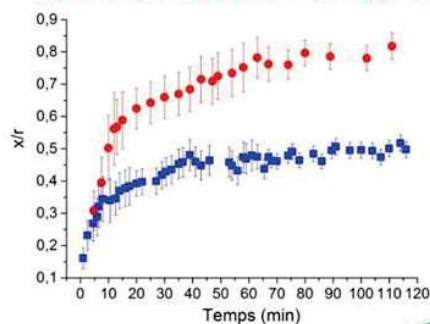
Observation du stade initial du frittage

Grains polycristallins (a)
Grains monocristallins (b)



Influence de la polycristallinité

Avancement du frittage : $\lambda = x/r$, avec : x le rayon du pont et r le rayon du grain



Quel que soit l'oxyde considéré

Avancement du frittage plus élevé pour les grains polycristallins que pour les grains monocristallins

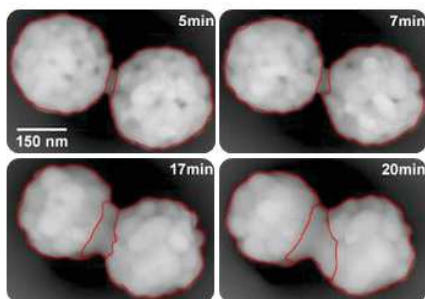
Mécanisme d'élaboration du pont

Grains monocristallins: diffusion de matière

Grains polycristallins: réarrangement des plans cristallins puis diffusion de matière

Influence de la nature du précurseur

La nature du précurseur va influencer les propriétés microstructurale des oxydes obtenus, en particulier en terme de porosité résiduelle



Evolution microstructurale différente de celle généralement observée:

Formation d'un troisième grain dans le cas de ThO_2
Modification des cinétiques de frittage

Références

- 1 G. I. Nkou Bouala, N. Clavier, J. Léchelle, A. Mesbah, N. Dacheux, R. Podor, In situ HT-ESEM study of crystallites growth within CeO₂ microspheres, *Ceramic International*, **41**, 14703 (2015).
- 2 G. I. Nkou Bouala, N. Clavier, S. Martin, J. Léchelle, J. Favrichon, H. P. Brau, N. Dacheux, and R. Podor, From in Situ HT-ESEM Observations to Simulation: How Does polycrystallinity Affects the Sintering of CeO₂ Microspheres?, *The Journal of Physical Chemistry C*, **120**, 386–395 (2016).
- 3 G. I. Nkou Bouala, N. Clavier, J. Léchelle, J. Monnier, C. Ricolleau, N. Dacheux, and R. Podor, High-temperature electron microscopy study of ThO₂ microspheres sintering, *Journal of the European Ceramic Society*, **37**, 727–738, (2017).
- 4 D. Bernache-Assolant, Chimie-physique du frittage, *Hermès Eds*, 348p (1993).
- 5 G. C. Kuczynski, Self-Diffusion in Sintering of Metallic Particles, *Transaction of the AIME*, **85**, 169–178 (1949).
- 6 S. Martin, Modélisation phénoménologique granulaire du frittage à une échelle représentative de la pastille de matériau, *Thèse, Université de Technologie Compiègne*, (2014).
- 7 J. Léchelle, R. Boyer and M. Troabas, A mechanistic approach of the sintering of nuclear fuel ceramics, *Materials Chemistry and Physics*, **67**, 120–132 (2001).
- 8 E. A. Anumol, B. Viswanath, P. G. Ganesan, Y. Shi, G. Ramanath and N. Ravishankar, Surface diffusion driven nanoshell formation by controlled sintering mesoporous nanoparticle aggregates, *Nanoscale*, **2**, 1423–1425 (2010).
- 9 J. Pascau, J.M. Mateos Pérez, Image Processing with ImageJ, *Packt publishing Ltd, Birmingham*, (2013).
- 10 J. Favrichon / Imageju, <https://github.com/jfavrichon/imageju>, (2016).
- 11 F. Wakai, Modeling and Simulation of Elementary Processes in Ideal Sintering, *Journal of the American Ceramic Society*, **89**, 1472–1484, (2006).
- 12 L. Ding, R. L. Davidchack and J. Pan, A molecular dynamics study of sintering between nanoparticles, *Computational Materials Science*, **45**, 247–256 (2009).
- 13 S. J. L. Kang, Sintering: Densification Grain Growth and Microstructure, Elsevier Butterworth-Heinemann, 261p (2005).
- 14 E. B. Slamovich and F. F. Lange, Densification behavior of single crystal and polycrystalline spherical particles zirconia, *Journal of the American Ceramic Society*, **73**, 3368–3375 (1990).
- 15 F. F. Lange, Densification of powder compacts: An unfinished story, *Journal of the European Ceramic Society*, **28**, 1509–1516 (2008).
- 16 W. K. Lee, R. L. Eadie, G. C. Weatherly, K. T. Aust, A Study of the Sintering of Spherical Silver Powder—II. The Initial Stage, *Acta Metallurgica*, **26**, 1837–1843 (1978).
- 17 R. M. German, Sintering: from Empirical Observations to Scientific Principles, *Elsevier Butterworth-Heinemann*, Oxford, U.K., 2014.
- 18 G. C. Kuczynski, Physics and chemistry of sintering, *Advances in Colloid and Interface Science*, **3**, 275–330 (1972).
- 19 N. Clavier, R. Podor, L. Deliere, J. Ravaux and N. Dacheux, Combining in situ ESEM observations and dilatometry: An original and fast way to the sintering map of ThO₂, *Materials Chemistry and Physics*, **137**, 742–749 (2013).

- 20** R. Podor, N. Clavier, J. Ravaux, L. Claparède, N. Dacheux and D. Bernache-Assollant, Dynamic aspects of cerium dioxide sintering: HT-ESEM study of grain growth and pore elimination, *Journal of the European Ceramic Society*, **32**, 353–362 (2012).
- 21** D. Z. de Florio, V. Esposito, E. Traversa, R. Muccillo and F. C. Fonseca, Master sintering curve for Gd-doped CeO₂ solid electrolytes, *Journal of thermal analysis and calorimetry*, **97**, 143–147 (2009).
- 22** P. L. Chen and I. Chen, Grain Growth in CeO₂: Dopant Effects, Defect Mechanism, and Solute Drag *Journal of the American Ceramic Society*, **79**, 1793–1800 (1996).
- 23** J. Zhang, F. Huang and Z. Lin, Progress of Nanocrystalline Growth Kinetics Based on Oriented Attachment, *Nanoscale*, **2**, 18–34 (2009).
- 24** R. L. Penn and J. F. Banfield, Imperfect oriented attachment: Dislocation generation in defect-free nanocrystals, *Science*, **281**, 969–971 (1998).
- 25** P. Scardi, M. Leoni, M. Mueller and R. Di Maggio, In situ size-strain analysis of nanocrystalline ceria growth, *Materials Science and Engineering: A*, **528**, 77–82 (2010).
- 26** T. Zhang, P. Hing, H. Huang and J. Kilner, Early-stage Sintering Mechanisms of Fe-doped CeO₂, *Journal of Materials Science*, **37**, 997–1003 (2002).
- 27** T. Zhang, P. Hing, H. Huang and J. Kilner, Sintering and Grain Growth of CoO-doped CeO₂ Ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, **22**, 27–34 (2002).
- 28** G. H. Gessinger, Volume diffusion as densification rate-controlling step in sintering, *Scripta Metallurgica*, **4**, 673–675 (1970).
- 29** R. L. Coble, Initial sintering of alumina and hematite, *Journal of the American Ceramic Society*, **41**, 55–61 (1958).
- 30** M. F. Ashby, A first report on sintering diagrams, *Acta Metallurgica*, **22**, 275–289 (1974).
- 31** C. Herring, Effect of Change of Scale on Sintering Phenomena, *Journal of Applied Physics*, **21**, 301–303 (1950).
- 32** N. C. Kothari, The effect of particle size on sintering kinetics in alumina powder, *Journal of Nuclear Materials*, **17**, 43–53 (1965).
- 33** M. Lequitte and D. Autissier, Synthesis and sintering of nanocrystalline erbium oxide, *Nanostructured Materials*, **6**, 333–336 (1995).
- 34** M. Ajdour, Développement d'un code de calcul pour la simulation du frittage en phase solide, Thèse, *Ecole des Mines de St-Etienne*, (2006).
- 35** M. Ajdour, J. Léchelle, F. Valdivieso, P. Goeuriot, K. Saikouk and R. Boyer, Sintering simulation at a scale lower than the grain size, *Advances in Science and Technology*, **45**, 516–521 (2006).
- 36** I. W. Chen, Grain boundary kinetics in oxide ceramics with the cubic fluorite crystal structure and its derivatives, *Interface Science*, **8**, 147–156 (2000).
- 37** M. Jin, E. Shimada and Y. Ikuma, Atomic Force Microscopy Study of Surface Diffusion in Polycrystalline CeO₂ via Grain Boundary Grooving, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **108**, 456–461 (2000).
- 38** C. Feral-Martin, Influence de la morphologie d'oxydes à base de cérium sur les relations (micro) structures / propriétés, Thèse, *Université Bordeaux I* (2010).
- 39** D. Pino-Munoz, J. Bruchon, S. Drapier and F. Valdivieso, Sintering at particle scale: an Eulerian computing framework to deal with strong topological and material discontinuities, *Archives of Computational Methods in Engineering*, **21**, 141–187 (2014).
- 40** J. S. Raut, R. B. Bhagat and K. A. Fichthorn, Sintering of alumina nanoparticles: A molecular dynamics study, *Nano Structured Materials*, **10**, 837–851 (1998).

- 41** G. C Kuczynski, The mechanism of densification during sintering of metallic particles, *Acta Metallurgica*, **4**, 58–61(1956).
- 42** F. B. Swinkels and M. F. Ashby, A second report on sintering diagrams, *Acta Metallurgica*, **29**, 259–281 (1981)
- 43** D. Kuroiwa, A study of ice sintering, *Tellus*, **13**, 252–259 (1961).
- 44** T. R. G. Kutty, K. B. Khan, P. V. Hegde, J. Banerjee, A. K. Sengupta, S. Majumdar and H. S. Kamath, Development of a master sintering curve for ThO₂, *Journal of Nuclear Materials*, **327**, 211–219 (2004).
- 45** H. Matzke, Diffusion processes and surface effects in non-stoichiometric nuclear fuel oxides UO_{2+x} and (U, Pu)O_{2±x}, *Journal of Nuclear Materials*, **114**, 121–135 (1983).
- 46** Y. Minamidate, S. Yin and T. Sato, Synthesis of monodispersed rod-like and spherical CeO₂ particles by mild solution process, *Materials Science and Engineering*, **1**, 012003 (2009).
- 47** L. Wang, R. Zhao, X. W. Wang, L. Mei, L. Y. Yuan, S. A. Wang, Z. F. Chaia and W. Q. Shi, Size-tunable synthesis of monodisperse thorium dioxide nanoparticles and their performance on the adsorption of dye molecules, *CrystEngComm*, **16**, 10469–10475 (2014).
- 48** E. Kelly, Generation IV International Forum: a decade of progress through international cooperation, *Progress in Nuclear Energy*, **77**, 240–246 (2014).
- 49** J. Martinez, N. Clavier, T. Ducasse, A. Mesbah, F. Audubert, B. Corso, N. Vigier and N. Dacheux, From uranium (IV) oxalate to sintered UO₂ : Consequences of the powders' thermal history on the microstructure, *Journal of the European Ceramic Society*, **35**, 4535–4546(2015).
- 50** M. J. Bannister and W.J. Buykx, Sintering mechanism in UO_{2+x}, *Journal of Nuclear Materials*, **64**, 57–65 (1977).
- 51** C. Ganguly and U. Basak, Fabrication of high-density UO₂ fuel pellets involving Sol–Gel microsphere pelletization and low-temperature sintering, *Journal of Nuclear Materials*, **178**, 179–183 (1991).
- 52** B. Arab-Chapelet, S. Grandjean, G. Nowogrocki and F. Abraham, Synthesis of new mixed actinides oxalates as precursors of actinides oxide solid solutions, *Journal of Alloys and Compounds*, **444**, 387–390 (2007).
- 53** K. E. Knope and C. L. Cahill, Hydrothermal synthesis of a novel uranium oxalate / glycolate via in-situ ligand formation, *Inorganic chemistry*, **46**, 6607–6612 (2007).
- 54** G.D. White, L.A. Bray and P.E. Hart, Optimization of thorium oxalate precipitation conditions relative to derived oxide sinterability, *Journal of Nuclear Materials*, **96**, 305–313 (1981).

Chapitre VI :
Etude du stade initial du frittage des
oxydes d'uranium

Le suivi du stade initial du frittage des microsphères de CeO_2 [1] et de ThO_2 [2] a permis de réaliser les premières observations *in situ* par MEBE de cette étape du frittage et d'obtenir des données expérimentales inédites, en utilisant des matériaux d'intérêt pour l'industrie nucléaire. Cette étude a également permis de mettre en place différentes procédures expérimentales (préparations des échantillons, traitement d'images ...) qui faciliteront l'étude du frittage des microsphères d'oxyde d'uranium, utilisé comme combustible nucléaire dans la plupart des réacteurs en cours d'utilisation. Toutefois, le comportement redox de l'uranium étant différent de celui du cérium et du thorium, une optimisation de la procédure expérimentale utilisée précédemment sera nécessaire afin de déterminer les conditions optimales pour l'étude du frittage des oxydes d'uranium. Les premières observations expérimentales du stade initial du frittage des microsphères d' UO_2 seront par la suite réalisées en utilisant les microsphères polycristallines synthétisées précédemment [3,4].

L'influence du degré d'oxydation de l'uranium sur les cinétiques de frittage de l'oxyde d'uranium sera ensuite étudiée. Pour cela, des expériences *in situ* seront réalisées sous air (200 Pa) afin d'oxyder l'uranium (IV) au cours du traitement thermique. Deux systèmes seront étudiés dans ces conditions expérimentales : un système composé d'une microsphère isolée qui permettra d'observer l'influence de l'oxydation sur la morphologie des grains et un système composé de deux microsphères en contact qui permettra de mettre en évidence l'influence de l'atmosphère de travail sur les cinétiques d'élaboration du pont. Les résultats préliminaires obtenus permettront de montrer la faisabilité d'une telle étude et d'obtenir les informations nécessaires à la réalisation d'études complémentaires, notamment sur l'influence de la pression partielle en oxygène sur les cinétiques de frittage.

1. Optimisation des conditions expérimentales

Lors de l'étude du stade initial du frittage du dioxyde d'uranium, les observations MEBE ont été réalisées, comme précédemment, en utilisant des systèmes composés de deux microsphères en contact. Dans le cas présent, le suivi du frittage a été réalisé en utilisant essentiellement la procédure d'étude *in situ* détaillée dans le Chapitre III. En effet, dans le cas de l'oxyde d'uranium, la nécessité de maintenir autour de l'échantillon une atmosphère réductrice, permettant d'éviter l'oxydation de l'U(IV) en U(VI) [5] au cours du traitement thermique, ne permet pas d'employer les procédures *ex situ* développées précédemment. Les expériences ont donc, dans un premier temps, été réalisées *in situ* dans la chambre du microscope sous atmosphère He + 4% H₂, à des pressions comprises entre 30 Pa et 50 Pa. L'utilisation de cette atmosphère a ainsi assuré le maintien d'un rapport O/U proche de 2,00. De plus, une feuille de titane a été utilisée comme « getter », métal permettant de capter l'oxygène résiduel présent dans le milieu, afin d'éviter l'oxydation de l'uranium IV au cours de l'expérience.

Toutefois, au cours des traitements thermiques réalisés entre 1100 °C et 1200 °C, l'utilisation de l'alliage Pt-Au5 dans de telles conditions expérimentales a conduit à une modification de la surface de ce support. Cette modification est probablement due à la formation d'un hydrure de platine suite à une réaction entre l'alliage PtAu5 et l'hydrogène [6,7]. Une forte réactivité entre le support et les microsphères d'UO₂ a alors été observée lors du traitement thermique. En effet, la formation d'un hydrure de platine a conduit à l'aplatissement progressif des microsphères d'UO₂ en contact direct avec le support et à la modification de leur morphologie. Comme présenté à la Figure 84-a, au cours du traitement thermique, il y a formation progressive de « creux » à la surface de ces microsphères. En outre, l'image présentée à la Figure 84-b montre une modification de la surface du support en PtAu5, caractérisée par l'apparition de « sillons ».

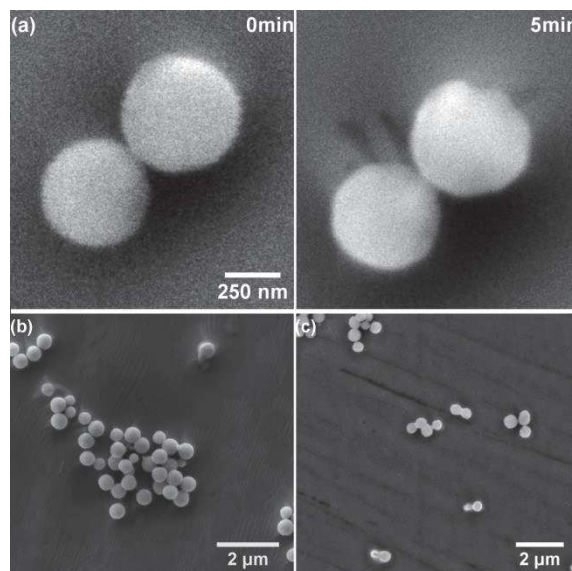


Figure 84 : Frittage des microsphères d'UO₂ dispersées sur un support en PtAu5 à 1100 °C : (a) évolution morphologique de deux microsphères, (b) Vue d'ensemble du support après traitement thermique sous He+4%H₂ et (c) Vue d'ensemble du support après traitement thermique sous vide.

Pour tenter de pallier ce phénomène, les expériences ont par la suite été réalisées sous vide poussé avec une pression résiduelle dans la chambre du microscope d'environ 5.10^{-4} Pa. La modification des conditions expérimentales n'a cependant pas été suffisante pour s'affranchir totalement d'une réaction entre le support et les microsphères, qui intervient pour des durées de traitement thermique plus longues (de l'ordre de quelques heures) (Figure 84-c).

Différents supports (alumine, tungstène/rhénium et nitrure de bore) ont ensuite été testés afin de déterminer lequel serait le plus adapté à cette étude. Après plusieurs essais, les supports en alumine (fournis par Goodfellow), d'environ $150\text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur et 2 mm^2 se sont avérés être compatibles avec cette étude. En effet, les observations préliminaires réalisées avec ce support ont montré d'une part qu'il évolue très peu dans les conditions expérimentales retenues (à la fois en terme de température et d'atmosphère) et, d'autre part qu'aucune réaction avec les microsphères déposées à sa surface n'intervient quelle que soit la durée de traitement thermique considérée [8,9] (Figure 85).

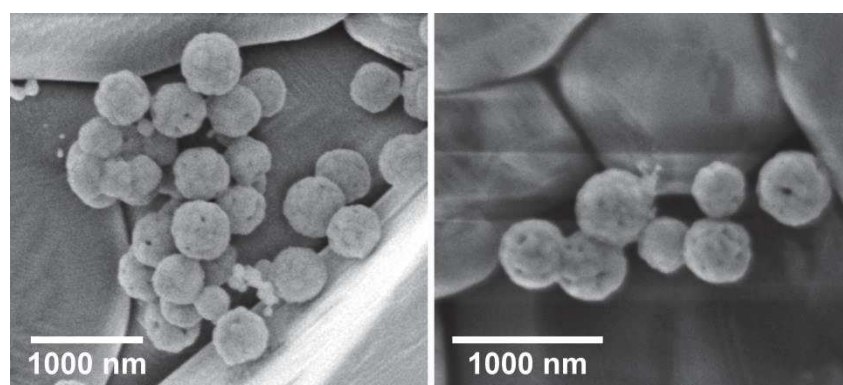


Figure 85 : Frittage des microsphères d' UO_2 dispersées sur un support en alumine à $1200\text{ }^\circ\text{C}$. Images enregistrées après une heure de traitement thermique et montrant la région de contact entre les microsphères et le support.

Toutefois, lors des expériences réalisées à une tension d'accélération de 30 kV , une modification de la surface de l'alumine après une observation prolongée de la même zone a été observée. Cette modification, principalement caractérisée par la formation de pores à la surface du support, est probablement induite par la présence prolongée du faisceau d'électrons sur la même zone. Pour minimiser cet effet, les expériences ont été réalisées à des tensions d'accélération comprises en 10 et 15 kV , plus faibles que celles utilisées précédemment. Dans ces conditions, une modification moins importante du support a été observée pour des durées de traitements thermiques élevées, par exemple après 1 h de maintien à $1200\text{ }^\circ\text{C}$ (Figure 87). De plus, la modification du support ne semble pas influencer de manière significative les modifications morphologiques observées lors du frittage des microsphères d' UO_2 .

La préparation des échantillons a été poursuivie comme décrit au préalable. Quelques milligrammes des microsphères d' UO_2 ont ainsi été dispersés dans 1 ml d'acétone, puis une goutte du mélange obtenu a été déposée sur une plaque en alumine, ce qui a conduit à la formation de différents systèmes d'intérêts pour cette étude (Figure 86).

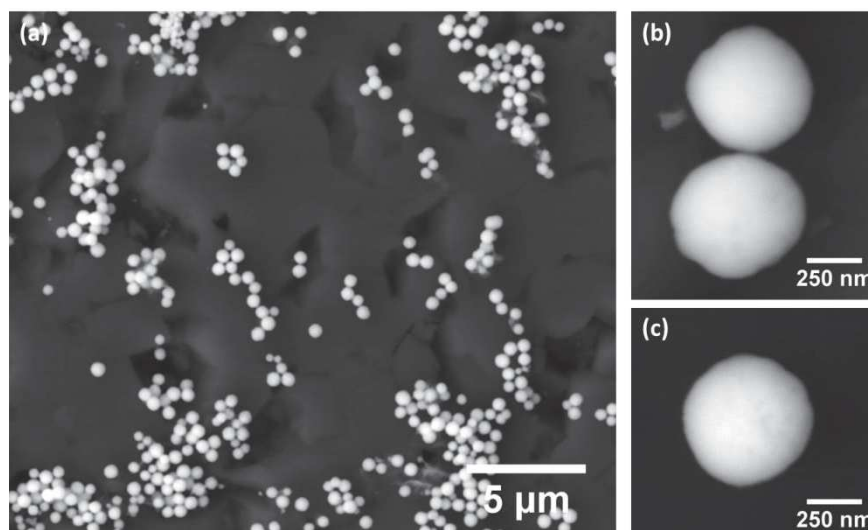


Figure 86 : Microsphères de dioxyde d'uranium dispersées à la surface d'un support en alumine : (a) vue d'ensemble, (b) système de deux grains en contact et (c) système d'un grain isolé.

2. Evolution des microsphères lors du traitement thermique

Les observations préliminaires du stade initial du frittage d' UO_2 ont été réalisées *in situ* par MEBE-HT dans une gamme de température comprise entre 1175 °C et 1200 °C sous vide. Contrairement au cas de CeO_2 [1] et de ThO_2 [2], cette étude n'a été réalisée qu'en utilisant les microsphères polycristallines d' UO_2 , d'environ 500 nm de diamètre, synthétisées par voie hydrothermale [3] (Chapitre II). Les microsphères d' UO_2 de 200 nm et de 300 nm n'ont pas été utilisées lors de cette étude à cause de leur forte réactivité, qui laisse supposer une possible oxydation de l'uranium lors de leur stockage. Quelle que soit la température utilisée, les modifications morphologiques observées lors du traitement thermique sont caractérisées par la formation puis la croissance d'un pont entre les microsphères en contact (Figure 87).

Comme cela a été mis en évidence lors du frittage de CeO_2 et de ThO_2 , parallèlement à la croissance du pont, il y a généralement une diminution du nombre de cristallites contenues dans chaque microsphère [10,11]. Dans le cas présent, seule une augmentation faible de la taille des cristallites a pu être observée dans la gamme de températures étudiée. Toutefois, les conditions expérimentales utilisées n'ont pas permis de quantifier, par traitement d'images, cette variation de la taille des cristallites. En effet, lors des expérimentations sous vide et à des températures supérieures à 1100 °C, la résolution des images MEBE enregistrées n'est pas suffisante pour pouvoir déterminer précisément la taille moyenne des cristallites, généralement nanométriques, qui composent les microsphères [12]. Ces observations n'ont donc permis d'obtenir que des informations qualitatives sur l'évolution des cristallites lors du traitement thermique. De ce fait, le suivi de l'évolution microstructurale d'une microsphère d' UO_2 isolée n'a pas été réalisé au cours de cette étude.

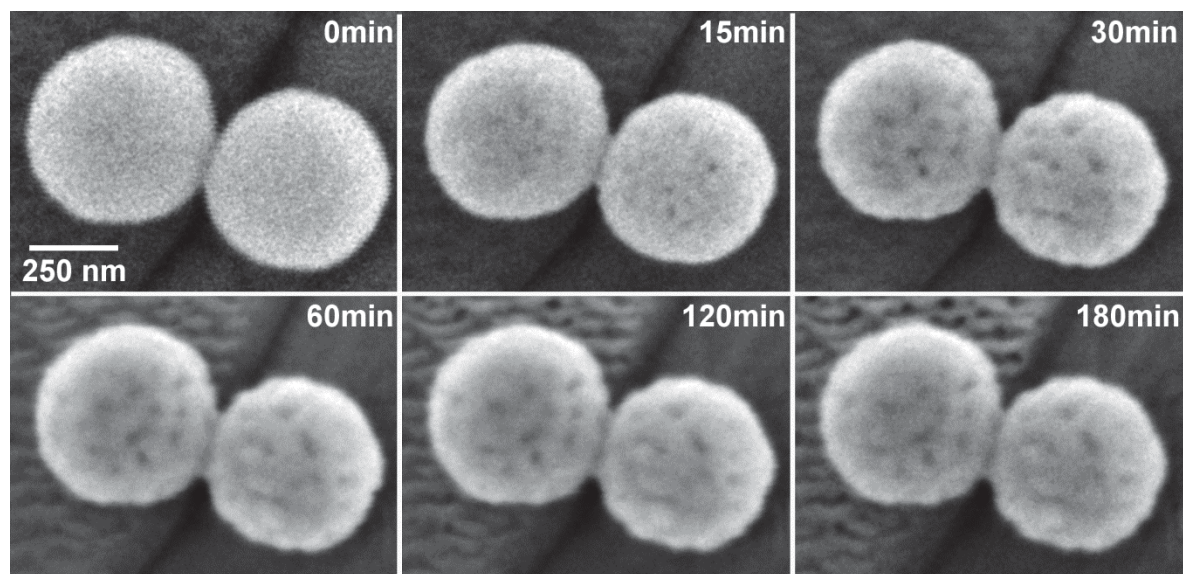


Figure 87 : Observation *in situ* par MEBE-HT du frittage de deux microsphères polycristallines d' UO_2 sur un support en alumine à une température de 1200 °C sous vide.

La comparaison de l'évolution microstructurale de ces microsphères avec celle des microsphères de CeO_2 et de ThO_2 étudiées précédemment montre que l'évolution des particules d' UO_2 est assez proche de celle des microsphères de CeO_2 . En effet, contrairement à ThO_2 , la formation d'un troisième grain entre les deux microsphères polycristallines de départ n'a pas été observée lors du traitement thermique. Le pont initialement formé entre les grains est ainsi clairement identifiable sur toutes les images MEBE enregistrées au cours des expériences *in situ* (Figure 87). Cette évolution est également en bonne adéquation avec ce qui a été décrit par différents auteurs lors de la modélisation de la première étape du frittage [13,14]. Les microsphères d' UO_2 étant, comme celles de ThO_2 , obtenues à partir d'un précurseur oxyde hydraté, la différence d'évolution de ces deux oxydes pourrait s'expliquer par la différence du nombre de molécules d'eau présentes dans leur structure, $\text{UO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et $\text{ThO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, qui conduirait après conversion thermique à des propriétés microstructurales différentes. La conversion thermique de ces précurseurs a donc probablement conduit à l'obtention d'oxydes ayant des porosités résiduelles différentes, ce qui explique l'observation d'une évolution microstructurale différente lors du frittage.

3. Variation des paramètres d'intérêt

L'évolution de la taille du pont présentée à la Figure 88-a permet de mettre en évidence sa croissance progressive au cours du traitement thermique. En effet, la courbe obtenue montre une croissance assez rapide de la taille du pont au début du traitement thermique puis l'obtention progressive d'une valeur d'équilibre (Figure 88-a). Ce comportement est comparable à celui généralement décrit lors des simulations numériques de cette étape du frittage, en utilisant comme systèmes modèles deux grains monocristallins [15]. Si l'on se base sur ces

observations, il est donc raisonnable de penser que le frittage de grains monocristallins d' UO_2 conduirait à l'obtention d'un comportement similaire caractérisé par une cinétique plus lente.

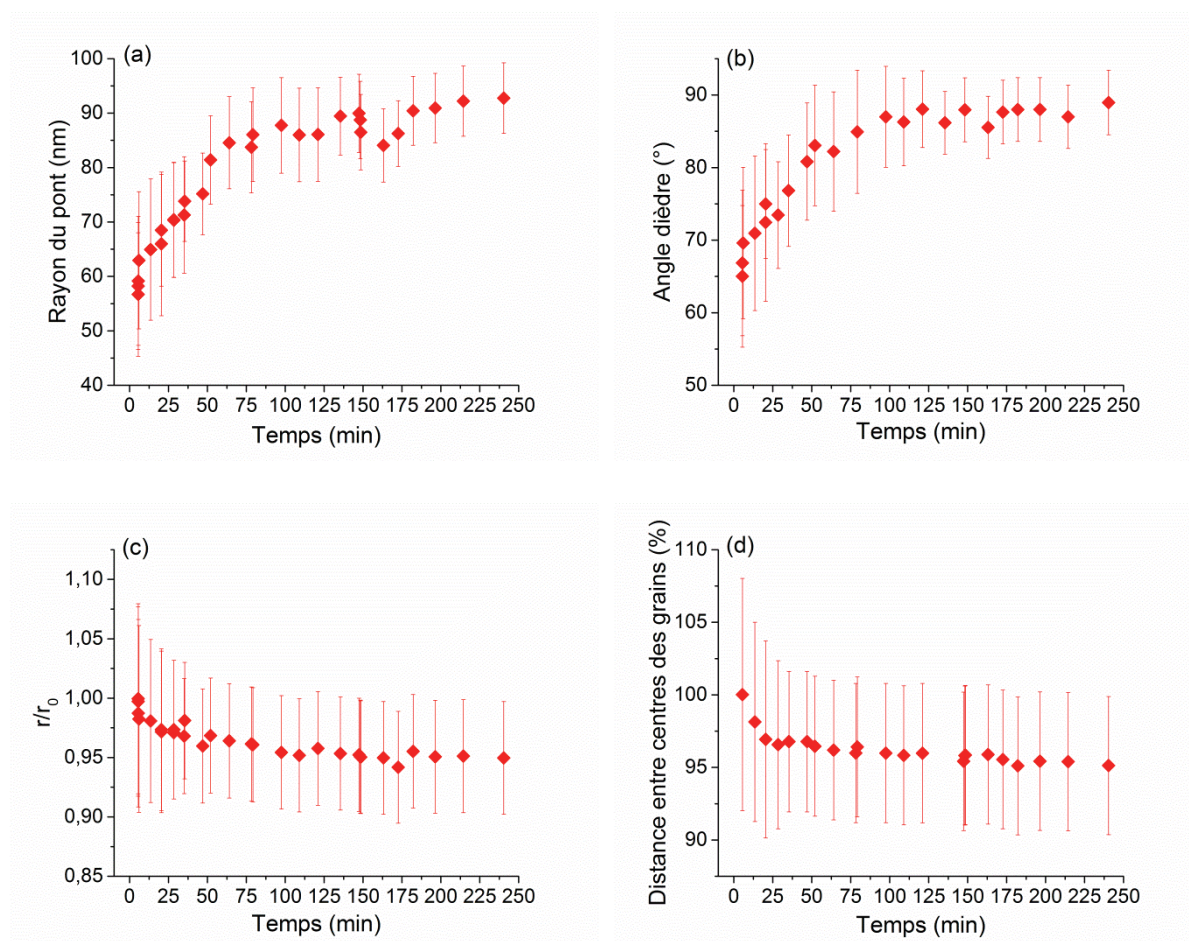


Figure 88 : Evolution de différents paramètres d'intérêt durant le frittage des microsphères polycristallines d' UO_2 à 1200 °C : (a) taille du pont, (b) angles dièdres, (c) rayon des grains et (d) distance entre les centres des grains.

De même, la valeur de l'angle formé par le contact des deux microsphères augmente progressivement jusqu'à atteindre une valeur quasi constante après environ 100 min de traitement thermique à 1200 °C (Figure 88-b). Comme précisé dans le chapitre précédent, cet angle généralement décrit comme un angle dièdre dans le cas du frittage de grains monocristallins, n'apporte ici qu'une information qualitative sur l'évolution du système étudié. De plus, une diminution progressive de la taille des grains (r/r_0) (Figure 88-c) et de la distance entre les centres des grains (D) (Figure 88-d) a été observée lors du traitement thermique. La variation de ces paramètres est principalement induite par le réarrangement intragranulaire, suite à l'élimination de défauts et de la porosité résiduelle lors de la croissance des cristallites contenues dans chaque microsphère. De plus, la variation de D indique qu'il y a densification du système étudié. L'évolution globale du système étudié est donc représentative du stade initial du frittage, qui décrit à la fois l'élaboration du pont et la densification du système. Cette étude préliminaire du frittage de deux microsphères polycristallines d' UO_2 a ainsi permis de mettre

en évidence une évolution générale assez similaire à celle observée précédemment lors de l'étude expérimentale des oxydes CeO_2 [1] et ThO_2 [2] (Chapitre V).

4. Cinétique de croissance du pont

La vitesse d'élaboration du pont décrite par le paramètre adimensionnel (λ) ($\lambda = x/r$) [13,16] a ensuite été représentée aux différentes températures étudiées (Figure 89-a). Comme attendu, le taux d'avancement du frittage est fortement dépendant de la température de traitement thermique utilisée. A titre d'exemple, la valeur de x/r atteint environ 0,25 après une heure de traitement thermique à 1175 °C, et environ 0,45 à 1225 °C (Figure 89-a). Les mécanismes qui conduisent à l'élaboration du pont, et de manière plus générale aux modifications morphologiques observées lors de cette étude, sont donc des mécanismes thermiquement activés.

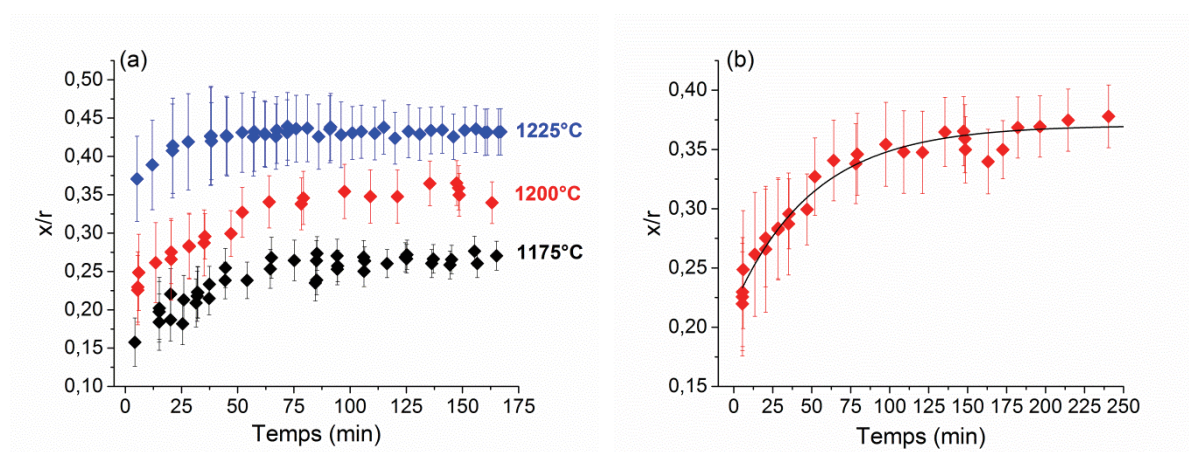


Figure 89 : Evolution de l'avancement du frittage ($y = x/r$) durant le traitement thermique de deux microsphères d' UO_2 polycristallins (a) à différentes températures de traitement thermique et (b) exemple d'ajustement mathématique de la courbe obtenue à 1200 °C à l'aide d'une loi exponentielle de premier ordre.

Des données cinétiques, en particulier les constantes de vitesses k , ont été déterminées par exploitation mathématique de l'évolution du paramètre x/r obtenu à chaque température. Comme dans le cas de CeO_2 , l'ajustement mathématique de ces courbes a été réalisé en utilisant une loi exponentielle de premier ordre (19) qui correspond à l'allure générale des courbes obtenues (Figure 89-b). Les valeurs des constantes de vitesse k , déterminées à partir de cette loi, sont rapportées dans le Tableau 14.

$$\lambda = a_0 \cdot \exp(kt) + \lambda_0 \quad (19)$$

Avec $\lambda = x/r$ le paramètre d'avancement du frittage, λ_0 l'avancement du frittage à $t = 0$, k la constante de vitesse, t la durée du traitement thermique et a_0 le facteur pré-exponentiel.

Tableau 14 : Valeurs des constantes de vitesse obtenues durant le frittage d' UO_2 avec des grains polycristallins en utilisant une loi exponentielle ($\lambda = a_0 \cdot \exp(kt) + \lambda_0$).

Température (°C)	Grains polycristallins	
	k	ln(k)
1175	$0,030 \pm 0,004$	$-3,4 \pm 0,4$
1200	$0,070 \pm 0,007$	$-2,6 \pm 0,3$
1225	$0,09 \pm 0,01$	$-2,3 \pm 0,2$

La représentation des valeurs de k au sein d'un diagramme d'Arrhenius ($\ln(k) = f(1/T)$) a ensuite permis de déterminer l'énergie d'activation nécessaire à l'évolution du système (Figure 90). Dans la gamme de température étudiée, l'énergie d'activation nécessaire à l'élaboration du pont entre les microsphères de UO_2 a été déterminée à environ $335 \pm 116 \text{ kJ.mol}^{-1}$. En prenant en compte l'erreur relative associée à cette valeur, elle est assez proche de celles disponibles dans la littérature et relatives au frittage de compacts d' UO_2 sous atmosphère réductrice [17,18]. Par exemple, Dehaut et al. [17] et Lahiri et al. [18] ont respectivement déterminé des valeurs d'énergies d'activation d'environ 380 kJ.mol^{-1} et d'environ 287 kJ.mol^{-1} lors du frittage d'un compact de UO_2 . Ces résultats préliminaires semblent donc indiquer que l'élaboration du pont entre les microsphères en contact se fait par des mécanismes similaires à ceux qui interviennent lors de la densification d'un compact de UO_2 , c'est-à-dire par diffusion de matière. De plus, cela confirme que ces conditions expérimentales permettent de conserver l'uranium au degré d'oxydation (IV) durant le traitement thermique.

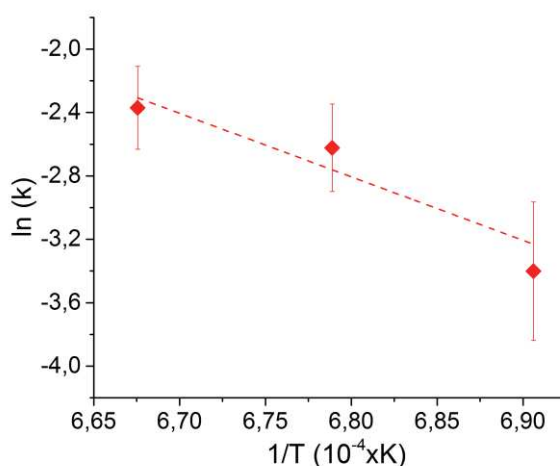


Figure 90 : Diagramme d'Arrhenius déterminé après frittage des microsphères d' UO_2 entre 1175 °C et 1225 °C avec des grains polycristallins.

Lors du frittage des microsphères de CeO_2 et de ThO_2 , la présence des cristallites avait conduit à la combinaison des mécanismes d'« Oriented Attachment » (OA) [19,20] et de diffusion de matière lors du premier stade du frittage. Dans le cas présent, il est envisageable que le mécanisme d'OA intervienne lors de la formation initiale du pont, lorsque les cristallites sont

de taille nanométrique et ont un degré de liberté suffisant au sein des microsphères. Néanmoins, les conditions expérimentales utilisées lors de ces expériences, et la résolution des images au début du traitement thermique, n'ont pas permis d'observer clairement la formation initiale du pont. Aussi, le mécanisme mis en jeu à ce stade n'a pas pu être clairement identifié. En effet, il se trouve que la valeur initiale de x/r déterminée augmente de manière significative avec la température de travail, probablement parce que le pont se forme rapidement entre les microsphères de UO_2 , bien que la montée en température soit très rapide. La formation initiale du pont n'a donc pas été enregistrée au cours de ces expériences. Par exemple, pour 1225 °C, la valeur minimale de x/r est ainsi d'environ 0,37 tandis qu'elle n'est que de 0,15 à 1175 °C. Ce comportement est différent de celui observé lors du frittage de CeO_2 et de ThO_2 durant lequel, quelle que soit la température étudiée, les valeurs minimales de x/r déterminées sont généralement inférieures 0,2. Le mécanisme attaché à l'élaboration du pont au début du traitement isotherme n'a donc pas pu être mis en évidence par le biais des données cinétiques. L'énergie d'activation déterminée dans ce cas est donc probablement plus représentative des mécanismes qui interviennent après une certaine durée de traitement thermique, lorsque les microsphères sont assez denses.

5. Frittage en condition oxydante

5.1. Modification de la morphologie des grains

Le suivi de l'évolution microstructurale d'une microsphère polycristalline de dioxyde d'uranium isolée, d'environ 500 nm de diamètre, a par la suite été réalisé au cours de traitements thermiques *in situ* par MEBE-HT menés sous atmosphère oxydante. Pour cela, les traitements thermiques ont été, dans un premier temps, réalisés sous vide jusqu'à environ 800 °C, température de calcination du précurseur $\text{UO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ synthétisé, puis environ 200 Pa d'air (soit 40 Pa d' O_2) ont été injectés dans la chambre du microscope afin d'oxyder l'U(IV). La séquence d'images montrant les différentes étapes de cette expérience sont rapportées à la [Figure 91](#).

Les images enregistrées au cours de la conversion thermique de ces microsphères mettent en évidence une diminution progressive de la taille des grains lors de la déshydratation du précurseur $\text{UO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. En effet, une diminution moyenne d'environ 7 % du diamètre initial des microsphères a été observée après obtention du dioxyde d'uranium anhydre à 800 °C ([Figure 91-a](#)). Le passage sous air, à une pression d'environ 200 Pa au cours du palier isotherme réalisé à 800 °C, a par la suite conduit à la modification soudaine de la morphologie sphérique des grains ([Figure 91-b](#)). En effet, les grains obtenus après oxydation ont, dans certains cas, une forme ovale. Cette modification morphologique est induite par une déformation plastique des grains lors de l'oxydation de l'U(IV), qui conduit, dans ces conditions, à la formation d' U_3O_8 [21]. Cette modification morphologique est donc la signature de l'oxydation de l'U(IV) en U(V) et U(VI) et est probablement en partie favorisée par la modification des coefficients de diffusion de l'uranium au sein de l'oxyde d'uranium.

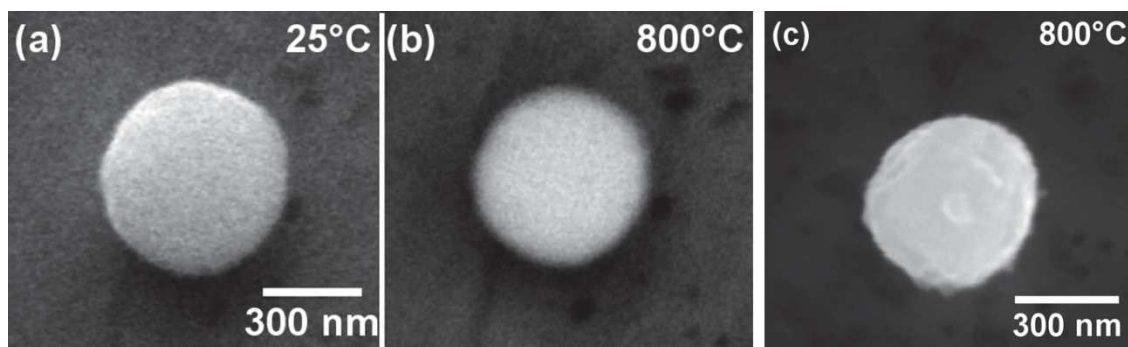


Figure 91 : Suivi *in situ* par MEBE-HT de la calcination d'une microsphère d'oxyde d'uranium sous vide (a) 25 °C, (b) 800 °C et (c) modification morphologique après passage sous air (200 Pa).

5.2. Frittage des microsphères d' UO_2 sous atmosphère oxydante

Par la suite, de premières observations, visant à mettre en évidence l'influence de la $p\text{O}_2$ sur les cinétiques d'élaboration du pont lors de la première étape du frittage, ont été réalisées. Ces observations ont été effectuées de la même manière que précédemment, la montée en température étant réalisée sous vide jusqu'à la température de travail souhaitée avant passage sous environ 40 Pa d' O_2 (200 Pa d'air) en mode environnemental. Dans ces conditions d'atmosphère, une gamme de températures moins élevée a été utilisée pour le frittage de ces microsphères. En effet, différentes études expérimentales ont précédemment montré que la température de frittage d' UO_2 diminue lorsque le rapport O/U augmente [22,23]. Comme le montre les diffractogrammes de rayons X présentés à la Figure 92, dans notre cas, l'oxydation de l'oxyde d'uranium réalisée en utilisant un protocole expérimental comparable à celui utilisé dans le MEBE (poudre d' UO_2 calcinée sous air suivant la procédure *ex situ*), conduit à l'obtention d' U_3O_8 . La température la plus basse à laquelle l'élaboration du pont a été observée avec une cinétique adaptée aux observations *in situ* par MEBE-HT se situe autour de 800 °C. De ce fait, une gamme de température comprise entre 800 °C et 1000 °C a été retenue pour réaliser les expériences *in situ* dans la chambre du MEBE.

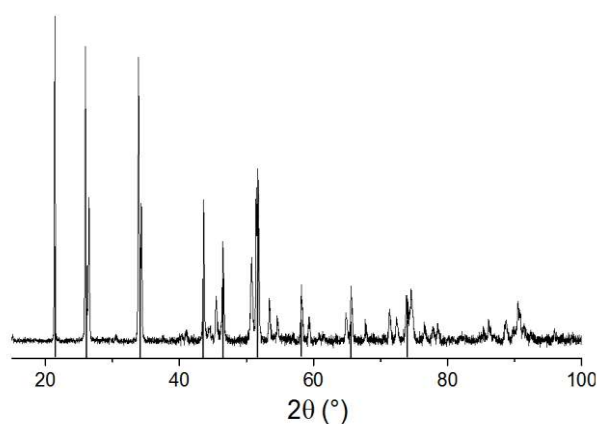


Figure 92 : Diffractogrammes de rayons X enregistrés après calcination des microsphères d' UO_2 à 800°C sous air et montrant l'obtention d' U_3O_8 (Fiche de référence JCPDS 031-1424).

Lors du frittage de deux microsphères en contact, une modification de la morphologie sphérique des grains, qui deviennent légèrement ovales, a été observée après le passage sous air. De plus, comme attendu, la formation et la croissance du pont entre les microsphères après oxydation s'opère plus rapidement et à plus basse température que dans le cas précédent (sous atmosphère réductrice). En effet, la comparaison des images MEBE enregistrées dans les deux cas montre clairement que dans le cas d' UO_2 la taille du pont est d'environ 140 nm après 30 min à 1200 °C et environ 150 nm après 30 min à 1000 °C après oxydation de l'uranium (Figure 87) (Figure 93). Cette modification des cinétiques pourrait s'expliquer par le fait que l'uranium diffuse plus vite dans U_3O_8 que dans UO_2 [21,24].

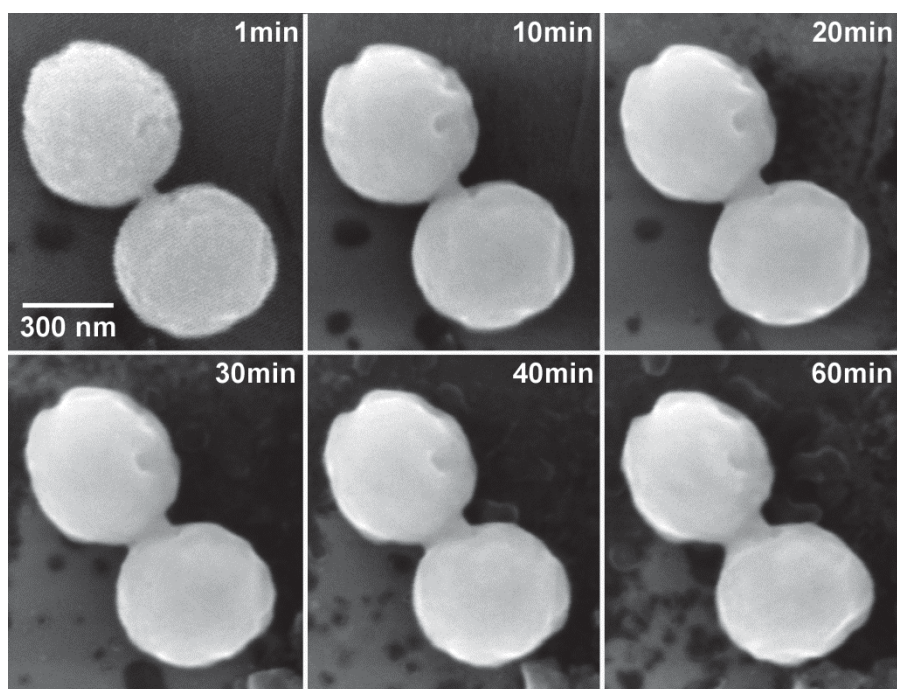


Figure 93 : Observation *in situ* par MEBE-HT du frittage de deux microsphères polycristallines d'oxyde d'uranium sur un support en alumine à 1000 °C sous 200 Pa d'air.

L'exploitation des images enregistrées a ensuite permis de représenter l'évolution de différents paramètres d'intérêt en fonction du temps de maintien en température. L'évolution générale de ces paramètres, au cours du traitement thermique, est similaire à celle observée précédemment dans le cas d' UO_2 (Figure 94).

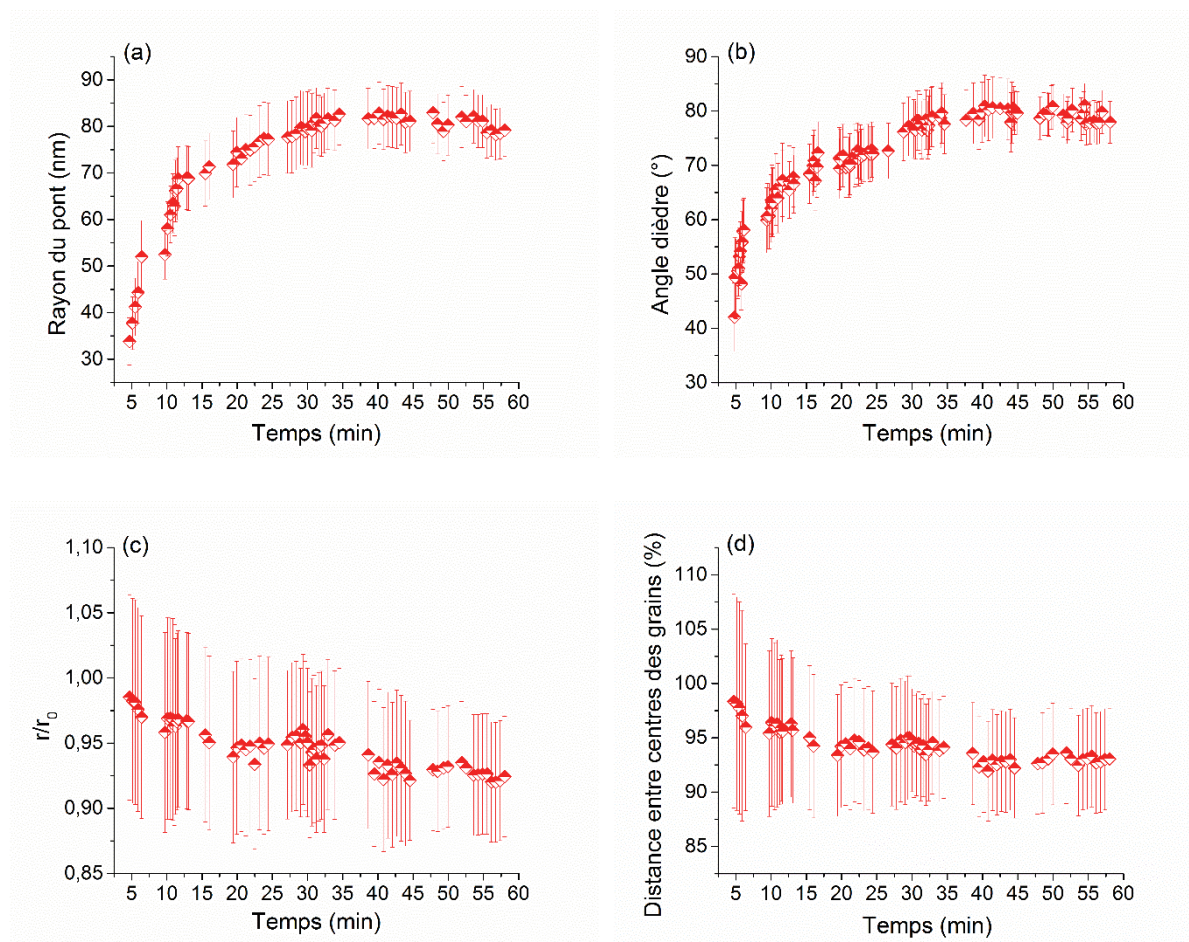


Figure 94 : Evolution de différents paramètres d'intérêt durant le frittage des microsphères polycristallines d'oxyde d'uranium à 1000 °C sous 200 Pa d'air : (a) taille du pont, (b) angles dièdres, (c) rayon des grains et (d) distance entre les centres des grains.

L'évolution du paramètre d'avancement du frittage a également été déterminée pour toutes les températures de traitement thermique étudiées. Les courbes obtenues mettent en évidence l'augmentation progressive de la valeur de x/r jusqu'à ce qu'elle atteigne une valeur quasi constante. A titre d'exemple, la courbe obtenue lors d'un traitement thermique à 1000 °C est présentée à la [Figure 95](#). Dans ce cas, une valeur de x/r quasi constante d'environ 0,3 est atteinte après 30 min de traitement thermique. De même que la taille du pont, l'avancement du frittage est plus rapide après oxydation de l'uranium (IV). En effet, la courbe présentée à la [Figure 95-a](#) montre que lors du frittage à 1000 °C sous air, l'avancement du frittage est similaire à celui obtenu à 1200 °C sous vide. La corrélation entre ces résultats indique que l'oxydation de l'uranium (IV) permet d'obtenir des données similaires à celles obtenues sous vide pour des températures de traitement thermique plus faibles. L'état redox de l'uranium a donc une influence importante sur le degré d'avancement du frittage ainsi que sur les cinétiques associées.

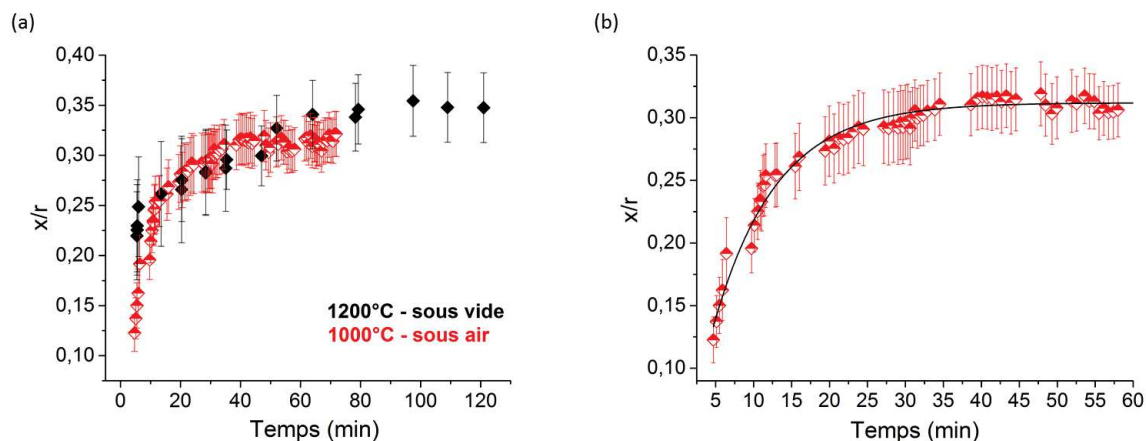


Figure 95 : Evolution de l'avancement du frittage ($\lambda = x/r$) durant le traitement thermique de deux microsphères polycristallines d'oxyde d'uranium ; (a) sous vide à 1200 °C et sous 200 Pa d'air à 1000 °C et (b) ajustement mathématique réalisé à l'aide d'une loi exponentielle de premier ordre.

Les courbes d'avancement du frittage (x/r) ont ensuite été exploitées en utilisant la loi exponentielle (19) précédemment utilisée pour décrire le frittage de grains d' UO_2 polycristallins sous vide [13]. L'ajustement mathématique de ces courbes à partir de cette loi a permis de déterminer les valeurs des constantes de vitesse k à chacune des températures étudiées (Tableau 15).

Tableau 15 : Valeurs des constantes de vitesse obtenues durant le frittage des microsphères d'oxyde d'uranium sous air (200 Pa) en utilisant une loi exponentielle ($\lambda = a_0 \cdot \exp(kt) + \lambda_0$).

Température (°C)	Grains polycristallins	
	k	ln(k)
800	$0,010 \pm 0,001$	$-4,4 \pm 0,5$
900	$0,030 \pm 0,005$	$-3,3 \pm 0,4$
1000	$0,090 \pm 0,009$	$-2,3 \pm 0,2$

Une énergie d'activation d'environ $120 \pm 10 \text{ kJ.mol}^{-1}$ a ensuite été déterminée en utilisant la représentation d'Arrhenius (Figure 96). Cette valeur est plus faible que celle précédemment déterminée lors du frittage des microsphères d' UO_2 sous vide ($335 \pm 116 \text{ kJ.mol}^{-1}$). La différence entre ces deux valeurs peut s'expliquer par le fait que le coefficient de diffusion de l'uranium augmente avec l'augmentation du rapport O / U [25], ce qui conduit à une augmentation des cinétiques de frittage. Ce phénomène a été précédemment mis en évidence lors de diverses études portant sur l'influence de l'oxydation et / ou de la sur-stœchiométrie en oxygène sur les cinétiques de frittage des compacts de UO_2 [26,27]. Dans la littérature, certains auteurs ont, par exemple, démontré que le coefficient de diffusion de l'uranium peut être jusqu'à trois fois plus élevé lors du passage de UO_2 stœchiométrique à $\text{UO}_{2,2}$ pour des températures comprises entre 1400 °C et 1600 °C [24,28,29]. De même, lors d'une étude réalisée par Gao *et al.* [26], il a été observé que le coefficient de diffusion de l'uranium dans UO_2 , déterminé comme

étant égal à $3,77 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, augmente jusqu'à $1,86 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ après formation de $\text{UO}_{2,1}$ à environ 1500°C . Ces études permettent donc d'observer que la stœchiométrie de l'oxyde d'uranium impacte son comportement lors du frittage. Dans le cas de cette étude, l'oxyde obtenu après oxydation de l'uranium (IV) étant U_3O_8 , le coefficient de diffusion de l'uranium au sein de cet oxyde est probablement supérieur à celui mesuré dans UO_2 stœchiométrique. Cette augmentation du coefficient de diffusion de l'uranium permet d'expliquer la détermination d'une énergie d'activation plus faible dans ces conditions de traitement thermique [24,26].

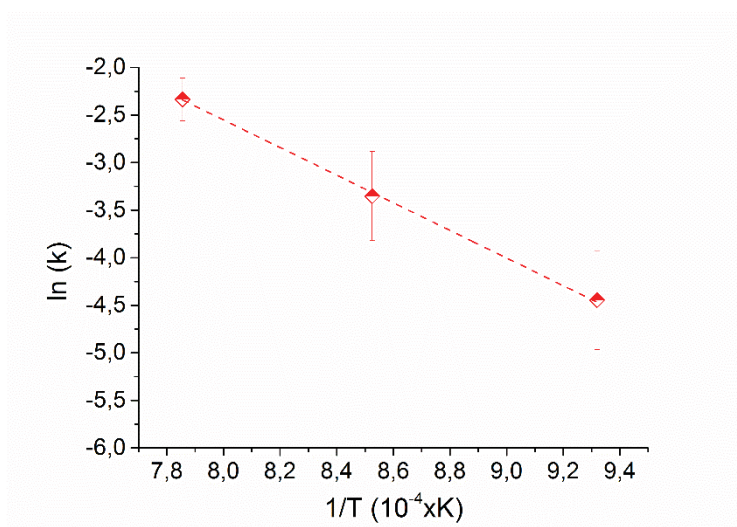


Figure 96 : Diagramme d'Arrhenius déterminé après frittage des microsphères d'oxyde d'uranium entre 800°C et 1000°C sous 200 Pa d'air (soit 40 Pa environ d'oxygène) avec des grains polycristallins.

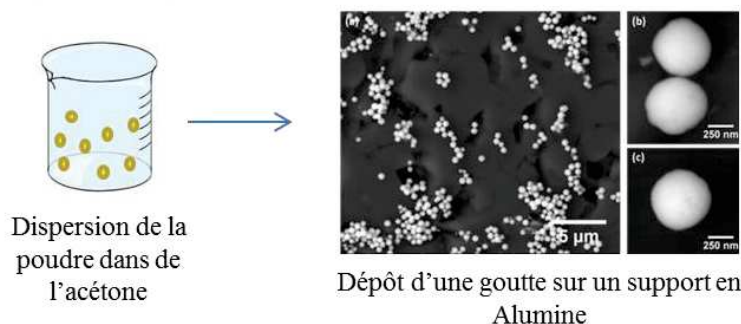
Ces résultats préliminaires montrent donc que l'oxydation de l'uranium lors du frittage, influence fortement l'évolution globale du système, même à une échelle microscopique, ce qui permet d'obtenir des oxydes plus denses à basse température [26,30]. Ce comportement à précédemment été mis à profit pour diminuer la température de frittage du dioxyde d'uranium en utilisant U_3O_8 [30] comme dopant ou encore en oxydant l'uranium au cours du frittage de UO_2 [31]. En effet, Harada [31] a observé, lors de l'étude du frittage des pastilles de UO_2 , que l'oxydation de l'uranium (IV) au cours de la densification permettait d'augmenter la croissance granulaire ainsi que la densité finale des compacts frittés.

Les premières observations du stade initial du frittage des microsphères polycristallines de dioxyde d'uranium ont été réalisées *in situ* par MEBE-HT en travaillant sous vide dans la chambre du microscope avec un support en alumine. Ces conditions expérimentales ont permis de suivre le frittage des microsphères de UO_2 , en s'affranchissant d'une réaction entre les microsphères et le support.

Les résultats préliminaires obtenus ont permis de démontrer la faisabilité d'une telle étude expérimentale, à partir d'un oxyde d'actinide ayant un comportement chimique complexe, notamment en terme de redox. Au cours de cette étude, l'élaboration d'un pont entre les microsphères de UO_2 a été observée pour la première fois de manière expérimentale. Le traitement d'images MEBE a ensuite permis de quantifier les modifications morphologiques observées en déterminant l'évolution des paramètres d'intérêt. L'exploitation des courbes obtenues, en utilisant une loi exponentielle ($\lambda = a_0 \cdot \exp(k \cdot t) + \lambda_0$), a ensuite permis de déterminer une énergie d'activation d'environ $335 \pm 116 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ qui est associée à des mécanismes de diffusion de matière lors de l'élaboration du pont [17,18]. Contrairement au cas de ThO_2 , l'évolution microstructurale de ces microsphères et l'allure des courbes obtenues sont assez similaires à celles décrites lors de la modélisation de ce stade du frittage [14,15] et précédemment observées lors du frittage de CeO_2 [11]. Cette différence peut s'expliquer par la différence entre les précurseurs synthétisés dans les deux cas, $\text{ThO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{UO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, qui conduit à l'obtention de microsphères de porosités différentes après conversion thermique en oxyde.

En travaillant ensuite sous atmosphère oxydante (200 Pa d'air, soit 40 Pa d' O_2), l'influence de l'oxydation sur le frittage d' UO_2 a pu être observée. Lors de cette étude, l'oxydation de l'uranium (IV) a conduit à une modification de la morphologie des microsphères, qui tend vers une forme plus ovale. Les résultats préliminaires obtenus ont montré d'une part que l'oxydation de l'uranium (IV) conduit à une diminution de la température de frittage, par exemple de 1200 °C sous vide à 1000 °C sous air pour atteindre le même degré d'avancement. D'autre part que la vitesse de formation et de croissance du pont augmente de manière significative après oxydation. L'énergie d'activation déterminée dans ces conditions, d'environ $120 \pm 10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, est plus faible que celle d' UO_2 . La pression partielle en oxygène peut donc permettre de moduler la densification des échantillons d' UO_2 lors du frittage [26,31].

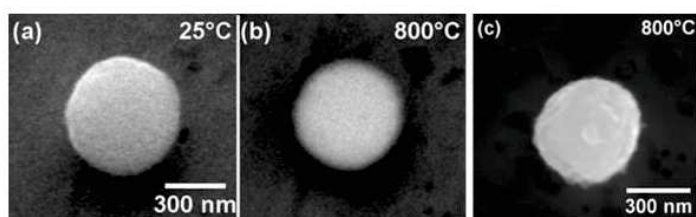
Optimisation des conditions expérimentales



Suivi *in situ* du frittage par MEBE-HT :

- Sous vide poussée → UO_2
- Sous 200 Pa d'air → U_3O_8

Influence de l'oxydation sur la morphologie des grains



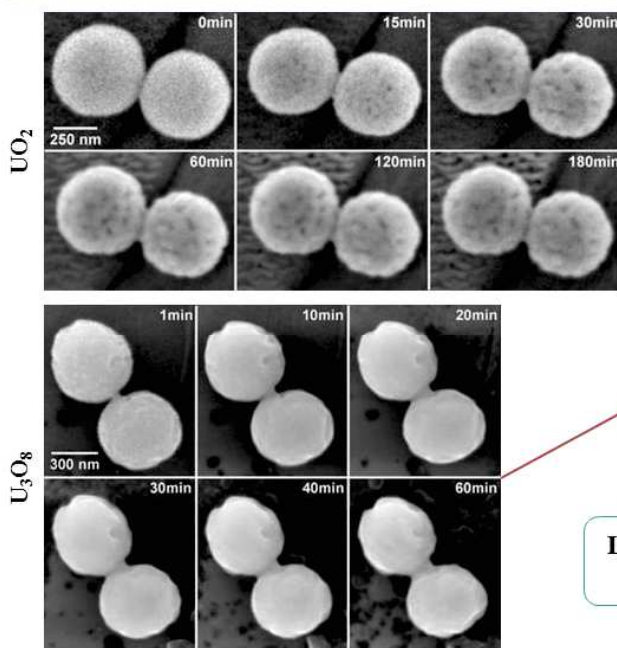
Suivi de l'évolution de la taille d'une microsphère au cours du traitement thermique

Oxydation des microsphères à 800 °C

- Diminution de la taille des microsphères lors de la calcination
- Modification de la morphologie des grains après oxydation

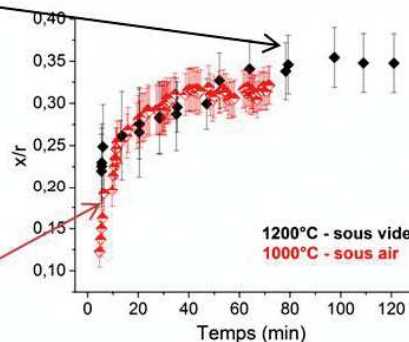
Observation du stade initial du frittage

UO_2
 U_3O_8



Avancement du frittage : $\lambda = x/r$

avec : x le rayon du pont et r le rayon du grain



L'oxydation de l'uranium (IV) conduit à une diminution de la température de frittage

Degré d'avancement similaire à une température plus basse

Références

- 1 G.I. Nkou Bouala, N. Clavier, S. Martin, J. Léchelle, J. Favrichon, H. P. Brau, N. Dacheux, and R. Podor, From in Situ HT-ESEM Observations to Simulation: How Does polycrystallinity Affects the Sintering of CeO₂ Microspheres?, *Journal of Physical Chemistry C*, **120**, 386–395 (2016).
- 2 G. I. Nkou Bouala, N. Clavier, J. Léchelle, J. Monnier, C. Ricolleau, N. Dacheux, and R. Podor, High-temperature electron microscopy study of ThO₂ microspheres sintering, *Journal of the European Ceramic Society*, **37**, 727-738 (2017).
- 3 Z. Yang, L. Liu, H. Liang, H. Yang and Y. Yang, One-pot hydrothermal synthesis of CeO₂ hollow microspheres, *Journal of Crystal Growth*, **312**, 426–430 (2010).
- 4 G.I. Nkou Bouala, N. Clavier, R. Podor, J. Cambedouzou, A. Mesbah, H.P. Brau, J. Lechelle and N. Dacheux, Preparation and characterisation of uranium oxides with spherical shape and hierarchical structure, *CrystEngComm*, **16**, 6944-6954 (2014).
- 5 M. Iwasaki, T. Sakurai, N. Ishikawa and Y. Kobayashi, Oxidation of UO₂ Pellets in Air: Effect of Heat-Treatment of Pellet on Particle Size Distribution of Powders Produced, *Journal of Nuclear Science and Technology*, **5**, 652–653(1968).
- 6 E. Bus and J. A. van Bokhoven, Hydrogen chemisorption on supported platinum, gold, and platinum–gold-alloy catalysts, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **9**, 2894–2902 (2007).
- 7 M. W. Breiter, Hydrogen adsorption on heterogeneous platinum-gold alloys in sulphuric acid solution, *Transactions of the Faraday Society*, **61**, 749–754 (1965).
- 8 G. T. Furukawa, T. B. Douglas, R. E. McCoskey, and D. C. Ginnings, Thermal Properties of Aluminum Oxide From 0 to 1200 K, *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, **57**, 67–82 (1956).
- 9 A. D. Whapham and B.E. Sheldon, Transmission electron microscope study of irradiation effects in sintered uranium dioxide, *Journal of Nuclear Materials*, **10**, 157–162 (1963).
- 10 E. A. Anumol, B. Viswanath, P. G. Ganesan, Y. Shi, G. Ramanath and N. Ravishankar, Surface diffusion driven nanoshell formation by controlled sintering mesoporous nanoparticle aggregates, *Nanoscale*, **2**, 1423–1425 (2010).
- 11 G. I. Nkou Bouala, N. Clavier, J. Léchelle, A. Mesbah, N. Dacheux, R. Podor, In situ HT-ESEM study of crystallites growth within CeO₂ microspheres, *Ceramics International*, **41**, 14703 (2015).
- 12 R. Podor, Working with the ESEM at high temperature Proceeding from EMAS 2016 - 12th Regional workshop on electron probe microanalysis today. 8–11 may 2016 (Marcoule, France).
- 13 S. J. L. Kang, Sintering: Densification Grain Growth and Microstructure, Elsevier Butterworth-Heinemann, 261p (2005).
- 14 F. Wakai, Modeling and Simulation of Elementary Processes in Ideal Sintering, *Journal of the American Ceramic Society*, **89**, 1472-1484, (2006).
- 15 J. S. Raut, R. B. Bhagat and K. A. Fichthorn, Sintering of alumina nanoparticles: A molecular dynamics study, *Nano Structured Materials*, **10**, 837–851 (1998).
- 16 W. K. Lee, R. L. Eadie, G. C. Weatherly, K. T. Aust, A Study of the Sintering of Spherical Silver Powder—II. The Initial Stage, *Acta Metallurgica*, **26**, 1837–1843 (1978).
- 17 P. Dehaut, L. Bourgeois, H. Chevrel, Activation energy of UO₂ and UO_{2+x} sintering, *Journal of Nuclear Materials*, **299**, 250–259 (2001).
- 18 D. Lahiri, S.V. Ramana Rao, G.V.S. Hemantha Rap, R.K. Srivastava, Study on sintering kinetics and activation energy of UO₂ pellets using three different methods, *Journal of Nuclear Materials*, **357**, 88–96 (2006).

- 19** J. Zhang, F. Huang and Z. Lin, Progress of Nanocrystalline Growth Kinetics Based on Oriented Attachment, *Nanoscale*, **2**, 18–34 (2009).
- 20** R. L. Penn and J. F. Banfield, Imperfect oriented attachment: Dislocation generation in defect-free nanocrystals, *Science*, **281**, 969–971 (1998).
- 21** J. Williams, E. Barnes, R. Scott and A. Hall, Sintering of uranium oxides of composition UO_2 to U_3O_8 in various atmospheres, *Journal of Nuclear Materials*, **1**, 28–38 (1959).
- 22** H. Chevrel, P. Dehaudt, B. François, and J. F. Baumard, Influence of surface phenomena during sintering of over stoichiometric uranium dioxide UO_{2+x} , *Journal of Nuclear Materials*, **189**, 175–182 (1992).
- 23** I. Amato, R.L. Colombo, A.M. Protti, Influence of Stoichiometry on the Rate of Grain Growth of UO_2 , *Journal of the American Ceramic Society*, **46**, 407–408 (1963).
- 24** T. R. G. Kutty, P. V. Hegde, K. B. Khan, U. Basak, S. N. Pillai, A. K. Sengupta, G. C. Jain, S. Majumdar, H. S. Kamath, D. S. C. Purushotham, Densification behaviour of UO_2 in six different atmospheres, *Journal of Nuclear Materials*, **305**, 159–168 (2002).
- 25** D. G. Leme and H. Matzke, The diffusion of uranium in U_3O_8 , *Journal of Nuclear Materials*, **115**, 350–353 (1983).
- 26** J. Gao, X. Yang, R. Li, Y. Wang and F. Zhong, Low-temperature sintering mechanism on uranium dioxide, *Journal of Materials Science*, **42**, 5936–5940 (2007).
- 27** H. Matzke, On uranium self-diffusion in UO_2 and UO_{2+x} , *Journal of Nuclear Materials*, **30**, 26–35 (1969).
- 28** J. Martinez, N. Clavier, T. Ducasse, A. Mesbah, F. Audubert, B. Corso, N. Vigier, N. Dacheux, From uranium (IV) oxalate to sintered UO_2 : Consequences of the powders' thermal history on the microstructure, *Journal of the European Ceramic Society*, **35**, 4535–4546 (2015).
- 29** J. Belle, Oxygen and uranium diffusion in uranium dioxide, *Journal of Nuclear Materials*, **30**, 3–15 (1969).
- 30** K. W. Song, K. S. Kim, Y. M. Kim and Y. H. Jung, Sintering of mixed UO_2 and U_3O_8 powder compacts, *Journal of Nuclear Materials*, **277**, 123–129 (2000).
- 31** H. Harada, UO_2 sintering in controlled oxygen atmospheres of three-stage process, *Journal of Nuclear Materials*, **245**, 217–223 (1997).

Conclusions et perspectives

Conclusions générales

L'objectif principal de cette étude a été de réaliser les premières observations *in situ* du stade initial du frittage de matériaux céramiques, en utilisant des poudres d'oxydes de lanthanides (Ce) et d'actinides (Th,U). Cette étape du frittage étant généralement décrite par simulation numérique de systèmes simples composés de grains sphériques en contact, la première étape de ce travail a donc consisté en la synthèse d'échantillons de morphologie contrôlée, dans le but d'étudier des systèmes similaires à ceux modélisés.

Les différents protocoles de synthèse développés lors de cette étude ont permis d'obtenir des précurseurs, $\text{Ce}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{ThO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{UO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, de morphologie sphérique et de tailles variées (allant typiquement de 20 nm à 600 nm de diamètre) en modifiant les conditions de synthèse. La conversion thermique de ces précurseurs a, par la suite, permis d'obtenir les oxydes correspondants sous forme de microsphères. Suivant la nature du précurseur synthétisé, une diminution plus ou moins importante du diamètre de ces microsphères a été observée au cours de la conversion thermique. Ces protocoles de synthèse ont donc conduit à l'obtention d'oxydes ayant des propriétés microstructurales différentes, en particulier en termes de porosité résiduelle.

Une procédure expérimentale permettant d'obtenir les systèmes d'intérêt pour cette étude (deux grains sphériques en contact), en dispersant les microsphères synthétisées sur un support plan (PtAu5 ou alumine), a par la suite été développée. Cette méthode a conduit à l'obtention de systèmes composés d'une microsphère isolée et de deux microsphères en contact. Le développement de ces procédures expérimentales innovantes a permis de réaliser les premières observations expérimentales de l'évolution de ces deux systèmes au cours de traitements thermiques réalisés *in situ* et *ex situ* par MEBE. La combinaison des observations *in situ* et *ex situ* a ainsi permis de s'assurer que le faisceau d'électrons n'avait pas d'influence significative sur l'évolution morphologique des échantillons étudiés.

Le suivi des modifications morphologiques d'une microsphère isolée a été réalisé à partir des grains polycristallins de CeO_2 et de ThO_2 . Cette étude a permis d'observer la diminution progressive du nombre de cristallites contenues au sein de ces microsphères au cours du traitement thermique, jusqu'à ce qu'une microsphère monocristalline soit obtenue. Le traitement des images enregistrées au cours de ces expériences et l'exploitation des courbes obtenues à l'aide d'une loi en double exponentielle a, ensuite, permis de déterminer des données cinétiques telles que les énergies d'activation mises en jeu lors de la croissance des cristallites. L'utilisation de cette loi a, en outre, permis de discriminer les mécanismes qui ont lieu aux temps courts du traitement thermique de ceux qui ont lieu aux temps longs de traitement thermique. Deux mécanismes ont ainsi été identifiés :

- un mécanisme de réarrangement des plans cristallins (OA) qui intervient aux temps court de traitement thermique lorsque les microsphères sont assez poreuses et que les cristallites ont un degré de liberté important;
- Aux temps longs de traitement thermique, lorsque les microsphères sont plus denses, que la mobilité des cristallites au sein des microsphères devient limitée et que les

contacts entre les cristallites sont bien définis, un mécanisme de diffusion de matière devient prépondérant. Ce mécanisme conduit à la croissance des cristallites de la même manière que la croissance des grains au sein d'un compact (disparition des petites cristallites au profit des plus grosses).

Cette étude a conduit d'une part à comprendre les mécanismes qui pilotent l'évolution microstructurale d'un grain polycristallin au cours d'un traitement thermique et d'autre part de mettre en place une procédure permettant de contrôler sa microstructure lors d'un traitement thermique. Cela a permis de déterminer les conditions d'élaboration de microsphères monocristallines, qui ont par la suite été utilisées pour l'étude du stade initial du frittage de ces oxydes.

Le stade initial du frittage des microsphères de CeO_2 et de ThO_2 a été étudié en utilisant en parallèle des grains poly- et monocristallins. Les premières observations *in situ* de cette étape du frittage des matériaux céramiques ont pu être réalisées et des données quantitatives décrivant les phénomènes observés ont été déterminées par traitement des images MEBE. Les résultats obtenus ont montré que, quel que soit l'oxyde étudié, l'avancement du frittage est plus rapide pour les grains polycristallins que pour les grains monocristallins dans les mêmes conditions de traitement thermique. Cette différence a également été mise en évidence par comparaison des données expérimentales avec celles obtenues à partir d'un modèle (SALAMBO). Les données numériques issues du modèle sont en très bon accord avec les données expérimentales correspondant au système de deux grains monocristallins en contact. Les énergies d'activation nécessaires aux modifications morphologiques des échantillons, pour chacun des deux cas considérés, sont également différentes. En effet, dans le cas des systèmes composés de deux grains polycristallins, l'élaboration puis la croissance du pont entre les microsphères, se fait par la contribution de deux mécanismes : réarrangement des plans cristallins (OA) au début du traitement thermique puis diffusion de matière par la suite. Ces processus conduisent à des valeurs d'énergies d'activation plus faibles que pour les systèmes constitués de deux grains monocristallins, pour lesquels le mécanisme mis en jeu lors du frittage est très majoritairement la diffusion de matière entre les grains. Ces résultats permettent de conclure que la présence de plusieurs cristallites, et donc de plusieurs interfaces solide / solide, au sein des grains peut agir comme un « court-circuit » de la diffusion, en favorisant la prépondérance d'un autre mécanisme au début du traitement thermique. L'utilisation de poudres de cristallinité contrôlée lors du frittage pourrait, de ce fait, permettre de moduler les conditions de traitement thermique nécessaires à leur densification.

Toutefois, quel que soit le système considéré (une microsphère isolée ou deux microsphères en contact), une différence de contribution du mécanisme de réarrangement des plans cristallins (OA) a été observée entre les composés CeO_2 et ThO_2 au début du traitement thermique. En effet, ce mécanisme prépondérant au début du traitement thermique des microsphères de CeO_2 , lors de la croissance des cristallites ou de l'élaboration du pont, intervient de manière concomitante avec la diffusion de matière dans le cas de ThO_2 . Les différences observées dans les contributions respectives de chaque mécanisme ont été attribuées à la nature des précurseurs synthétisés, ceux-ci conduisant à des oxydes ayant des propriétés microstructurales différentes après conversion thermique, notamment en termes de porosités résiduelles. La nature chimique

des précurseurs synthétisés peut donc influencer les mécanismes mis en jeu lors du frittage des oxydes correspondants. Dans le cas des systèmes à deux grains, ce paramètre influence également l'évolution microstructurale des systèmes étudiés. Dans le cas de ThO_2 , la formation d'un troisième grain lors de l'atteinte d'une valeur de $x/r > 0,6$, représentative du début de la seconde étape du frittage, a été systématiquement observée. Cette modification, qui n'avait jamais été observée jusqu'alors, marque, une fois de plus, l'influence des propriétés microstructurales des oxydes synthétisés sur leur évolution lors du frittage.

Aussi, le contrôle de la nature du précurseur lors de la synthèse d'une poudre pourrait permettre de contrôler certaines des propriétés qui définissent son aptitude au frittage. En effet, il ressort clairement de cette étude qu'en synthétisant des précurseurs dont la composition est susceptible de créer de la mésoporosité, tels que des oxocarbonates ou des oxalates, il est possible d'obtenir des oxydes très poreux après conversion thermique et, de ce fait, de favoriser une densification rapide des compacts crus.

Dans le cas du frittage d' UO_2 , des études préliminaires ont permis de mettre en place une procédure expérimentale adaptée à l'étude du stade initial du frittage de cet oxyde en s'assurant du maintien d'un ratio O / M proche de 2. En effet, en travaillant sous vide et en présence d'un « getter » dans la chambre du microscope, il a été possible d'observer pour la première fois de manière expérimentale le frittage de deux microsphères polycristallines d' UO_2 en contact. Les résultats préliminaires obtenus suite à ces observations ont permis de déterminer une valeur d'énergie d'activation dont la valeur peut être associée à un mécanisme de diffusion de matière lors de l'élaboration du pont. En travaillant sous une atmosphère oxydante (200 Pa d'air), l'influence de l'oxydation de l'uranium (IV) sur le frittage de cet oxyde a également pu être observée à une échelle microscopique. Les résultats préliminaires ont montré que l'oxydation de l'uranium IV au cours du traitement thermique conduit à une diminution de la température de frittage et à une augmentation significative de la vitesse de formation et de croissance du pont entre les microsphères.

Perspectives

L'étude préliminaire menée avec les microsphères d' UO_2 a permis de mettre en place les outils nécessaires à la réalisation d'une étude plus approfondie du frittage de ces matériaux. Dans la continuité de ce travail, des expériences supplémentaires seront réalisées par MEBE et MET *in situ* afin de mettre en évidence les mécanismes mis en jeu lors de l'élaboration du pont entre les microsphères d' UO_2 (réarrangement mécanique des cristallites, élimination de défauts cristallisation, diffusion), et de préciser le chemin de diffusion préférentiel permettant la croissance du pont. En effet, des observations complémentaires de l'évolution de ces systèmes lors de la montée en température pourront permettre d'enregistrer la formation du pont et ainsi de mettre en évidence la possible contribution d'un second mécanisme lors du frittage de ces microsphères. Les énergies d'activation associées à ces différents phénomènes seront également évaluées, en particulier en travaillant avec des grains monocristallins. L'effet de la pression partielle en oxygène sur les cinétiques d'établissement des ponts et la nature des mécanismes associés pourra également être étudié en utilisant des mélanges $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ permettant de réguler la $p\text{O}_2$ lors des expérimentations *in situ* par MEBE-HT.

L'étude du système mixte $\text{UO}_2\text{-CeO}_2$, qui peut être considéré comme un modèle des combustibles $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_2$, pourra également être réalisée. Dans cette optique, deux cas limites pourraient être distingués. D'une part, l'étude de microsphères homogènes d'oxyde mixte $(\text{U}, \text{Ce})\text{O}_2$, qui permettra d'évaluer l'influence du taux d'incorporation en cérium sur la cinétique de frittage et les mécanismes mis en jeu. D'autre part, l'étude d'un couple composé d'une microsphère d' UO_2 et d'une microsphère de CeO_2 , qui permettra de suivre *ex situ* et *in situ* les phénomènes de diffusion conduisant à l'homogénéisation du système. Un cas intermédiaire $\text{UO}_2\text{-(U, Ce)O}_2$, permettra par ailleurs d'aborder le cas de poudres diluées, fréquemment mises en œuvre de manière industrielle. Pour toutes les configurations envisagées, il sera possible d'observer et de quantifier le retard à la densification engendré par l'hétérogénéité des composés étudiés.

Au-delà de la première étape du frittage, les stades intermédiaire et final pourront par la suite être abordés via l'étude *in situ* de systèmes 2D constitués par plusieurs dizaines de grains, pour lesquels des modèles descriptifs ont été développés récemment. Il sera alors possible de décrire les variations dimensionnelles du système, liées à la densification, et de quantifier l'élimination de la porosité présente entre les grains. L'objectif sera alors de se rapprocher de la configuration d'un compact mis en forme, notamment en modifiant le nombre de coordination des grains. Par la suite, la possibilité de synthétiser des matériaux ayant différentes morphologies sera mise à profit pour étudier l'influence de la morphologie initiale des grains sur les mécanismes de densification.

Annexes

Les travaux réalisés dans le cadre de la synthèse et de la caractérisation des précurseurs font appel à des techniques expérimentales variées. La description des appareillages utilisés ainsi que celles des protocoles expérimentaux adoptés sont rassemblées dans les paragraphes suivants. Exceptées les expériences *in situ* par MET à haute température, réalisées à l'Université Paris Diderot au Laboratoire Matériaux et Phénomènes Quantiques, toutes les expérimentations ont été réalisées au sein des laboratoires de l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule.

1. Préparation des solutions d'uranium et de cérium

Les produits chimiques utilisés lors des synthèses, en particulier les poudres de nitrate de cérium et de nitrate de thorium, sont de qualité "pro-analysis" et ont été fournis par VWR, Sigma-Aldrich ou Merck.

Les solutions d'uranium (IV) résultent de l'attaque chimique de pépites d'uranium métallique fournies par CETAMA. Les copeaux sont tout d'abord rincés dans l'acétone et l'éthanol puis dans l'acide chlorhydrique 1 à 2M, de manière à éliminer les traces d'oxydes présentes en surface. Après rinçage dans l'eau, dans l'éthanol puis attaque chimique par HCl 6M, la solution résultante présente encore des traces d'oxydes non dissous (gangue), alors séparés par centrifugation à 13000 tours.min⁻¹. Dans ces conditions, l'uranium tétravalent est stable pendant plusieurs mois.

Les solutions de nitrate de cérium ont été obtenues par dissolution du sel Ce(NO₃)₃ hydraté dans une solution d'acide nitrique à 1M.

Les solutions d'uranium et de cérium préparées ont été titrées par un dosage colorimétrique. Un volume (ou une masse) précis de la solution à titrer est dilué dans une solution aqueuse tamponnée par de l'acétate d'ammonium (pH ≈ 7). Les cations, notés M, sont alors complexés par ajout d'un excès d'acide éthylène diamine tétraacétique (EDTA, noté en solution H₂Y²⁻) selon :



Que le cation M soit tétra- ou trivalent, ce dernier est ainsi complexé par une seule molécule d'EDTA. Le dosage s'effectue ensuite par titration de l'excès libre d'EDTA par une solution de sulfate de cuivre en présence d'un indicateur coloré (PAN : 1-(2pyridylazo)-2-naphthol), selon :



La concentration en cations M de la solution à titrer est alors donnée (dans le cas d'un prélèvement volumique) par :

$$[M] = \frac{n_i(EDTA) - C_{CuSO_4} \times V_{\text{équi}}}{V_{PE}}$$

Où $[M]$ est la concentration de M dans la solution à doser (mol.L^{-1}), n_i (EDTA) est la quantité d'EDTA introduite (mol), C_{CuSO_4} est la concentration de la solution titrante (mol.L^{-1}), $V_{\text{équi}}$ le volume équivalent du dosage et V_{PE} , le volume de la prise d'essai. Pour chaque solution préparée, trois dosages au minimum sont effectués de manière à assurer la fiabilité des mesures.

2. Techniques relevant de la caractérisation des échantillons

— Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes de rayons X sur poudre des échantillons ont été enregistrés grâce à un diffractomètre Bruker D8 Advance (rayonnement Cu, $K\alpha_{1,2}$, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), équipé d'un détecteur linéaire Lynx-eye. Les diffractogrammes des différents échantillons ont été habituellement enregistrés en mode θ - 2θ respectivement entre 5 et 100° en considérant des pas de $0,01^\circ$ et des temps d'intégration respectivement de $0,60$ et $0,46$ secondes par pas.

La détermination des structures a été effectuée par comparaison avec des diffractogrammes reportés dans la littérature. L'affinement des paramètres de maille a été réalisé par la méthode Rietveld en utilisant la fonction de Thomson-Cox-Hastings (fonction pseudo-Voigt convoluée avec la fonction d'asymétrie due à la divergence axiale) dans le logiciel Fullprof.

— Mesures de surface spécifique

Les mesures de surface spécifique par la méthode BET (Brunauer-Emmet-Teller) ont été accomplies par adsorption/désorption de diazote N_2 indifféremment sur deux appareillages Micromeritics TRISTAR et ASAP 2020 en réalisant des isothermes 10 points. Pour des quantités de produit limitées et/ou des surfaces spécifiques attendues faibles, l'utilisation de l'appareil ASAP 2020 a été privilégiée en utilisant l'adsorption de krypton.

Par ailleurs, la méthode BJH (Barrett, Joyner et Halenda (1951), fait le lien entre les données thermodynamiques (isotherme de sorption) et les données géométriques (distribution de tailles de pores), propriétés intrinsèques du solide. Son principe repose sur une analyse de la branche de désorption, en partant de la pression relative et l'on admet que, à chaque point de pression relative, le gaz désorbé provient, d'une part de la désorption du gaz condensé dans une certaine gamme de tailles de pores (taille d'autant plus petite que la pression est plus basse), d'une part de la diminution d'épaisseur de la couche adsorbée dans les pores de taille supérieure précédemment vidés de leur gaz condensé.

— Analyses thermogravimétrique / thermo-différentielle

La conversion thermique des précurseurs en oxydes a été suivie par ATD/ATG. L'appareil utilisé est un Setaram Setsys Evolution équipé de thermocouples en Pt/Pt-30%Rh et en W pour les atmosphères réductrices. Après enregistrement du blanc du creuset en alumine, l'analyse est réalisée en programmant une montée en température de $10^\circ\text{C.min}^{-1}$ jusqu'à 1000°C de manière à se rapprocher des conditions employées lors de la conversion dans un four conventionnel.

— Diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS)

Les expériences en SAXS ont été réalisées en mode transmission, en utilisant une anode en molybdène délivrant une longueur d'onde de 0,71 Å. Un miroir Xenocs Fox2D MultiShell a été utilisé pour l'obtention d'un rayonnement monochromatique. Les motifs SAXS ont été enregistrés sur une plaque d'imagerie MAR345 2D, ce qui a permis la détection simultanée de vecteurs q allant de 0,3 à 10 nm⁻¹. Lors des expériences *in situ*, les mesures SAXS ont été réalisées en utilisant un four spécifique, dans lequel les capillaires en verre peuvent être utilisés comme porte-échantillons.

— La microscopie électronique en transmission

Les micrographies des microsphères de UO₂ obtenues par microscopie électronique à transmission (MET) ont été réalisées avec un microscope de type JEOL JEM-ARM200F. Ce microscope dispose d'un correcteur d'aberration sphérique RAATM et d'un Cold Field Emission Gun (CFEG) qui a permis le transfert de l'information au-dessous de 75 pm à 200 kV. Ces conditions expérimentales ont conduit à l'observation directe de l'arrangement atomique des échantillons. Avant de réaliser ces observations, les échantillons ont été simplement dispersés dans de l'éthanol, puis une goutte a été déposée sur une grille MET. L'analyse cristallographique a ensuite été faite avec le logiciel Fiji en utilisant le Fast Fourier Transform (FFT) sur les images en haute résolution.